UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUIS HENRIQUE GUILHERME

**Influência da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por
processos MIG do aço inoxidável AISI 316L**

SÃO CARLOS

2016

LUIS HENRIQUE GUILHERME

Influência da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por processos MIG do aço inoxidável AISI 316L

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

Versão Original

São Carlos

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

G953i Guilherme, Luis Henrique.
 Influência da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por processos MIG do aço inoxidável AISI 316L / Luis Henrique Guilherme; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2016.

 Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

 1. Aço inoxidável 316L. 2. Fase sigma. 3. Microcélula eletroquímica. 4. Comportamento eletroquímico em microrregiões. 5. Corrosão por pite. 6. Corrosão seletiva. 7. Transferência metálica do processo MIG. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **LUÍS HENRIQUE GUILHERME**.

Título da tese: " Influência da precipitação da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por processos mig do aço inoxidável AISI 316L ".

Data da defesa: 06/02/2017.

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**
(Presidente)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Sebastião Elias Kuri**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Associado **Haroldo Cavalcanti Pinto**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Marcelo Wilson Anhesine**

(Universidade de Araraquara/UNIARA)

Prof. Dr. **José Benedito Marcomini**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Resultado:

Aprovado

APROVADO

APROVADO

APROVADO

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

À minha linda princesa, Lorena

Ao meu melhor amigo, Luis

Ao meu amor, Gisele

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade concedida.

Aos meus pais, José Luis e Lucia, pelo amor incondicional durante toda a vida.

Agradeço ao prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira pela orientação, conselhos, críticas, sugestões e, principalmente, pela estimada amizade.

Ao prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, pela valiosa discussão a respeito dos resultados deste trabalho, e também pela contribuição significativa ao participar da banca examinadora.

Ao prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto, pelo uso da estrutura do laboratório de soldagem para a preparação das amostras soldadas, principalmente no processo MIG pulsado, e pela expressiva contribuição ao participar da banca examinadora.

À secretaria de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM/USP), especialmente ao Vitor, por toda orientação e suporte durante o período de mestrado e doutorado.

Ao Instituto de Química da USP São Carlos (IQSC/USP), pela confecção dos eletrodos de referência para a microcélula eletroquímica.

Ao Fernando Seiti Misina pelo período em que trabalhamos no desenvolvimento da microcélula eletroquímica resultando no pedido de patente nº. BR 10 2014 012647-3.

Ao técnico de microscopia e microanálise Wagner Correr por seu inestimável esforço em identificar a fase sigma e em obter os melhores resultados no decorrer do trabalho.

Ao Silvano, do laboratório de química do SMM/EESC/USP, por seu apoio ao longo do desenvolvimento deste estudo.

Aos técnicos do SMM/EESC/USP pelo apoio para a realização dos ensaios deste trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

GUILHERME, L.H. **Influência da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por processos MIG do aço inoxidável AISI 316L**. 196p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Projetos de instalações industriais com requisitos de assepsia e resistência à corrosão têm os aços inoxidáveis austeníticos como materiais de engenharia, e a liga AISI 316L é amplamente utilizada. A soldagem de chapas espessas é executada por processos MIG e a qualificação do procedimento de soldagem é realizada com base em propriedades mecânicas, avaliação insuficiente para aplicações que necessitam de uma película passiva resistente. A microestrutura da zona fundida da liga AISI 316L exerce influência sobre a resistência à corrosão, e há a necessidade de definir os mecanismos que governam a influência da fase sigma na resistência à corrosão. Inserido neste contexto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a influência da fase sigma na resistência à corrosão em microrregiões de juntas soldadas multipasse da liga AISI 316L produzidas pelo processo MIG nos modos de transferência metálica pulsado, curto-circuito e spray. A metodologia consistiu em reproduzir amostras soldadas com parâmetros de soldagem aplicados na indústria para os modos de transferência metálica de interesse, com detalhada caracterização microestrutural da zona fundida de cada condição de soldagem. Em seguida, foram conduzidos ensaios eletroquímicos de corrosão em microrregiões da junta soldada em solução de 3,5% NaCl, e a influência da fase sigma na corrosão por pite foi avaliada por ensaio de imersão em solução de cloreto férrico (6% FeCl_3). Caracterizou-se a área exposta à varredura por técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microanálise química. A soldagem no modo pulsado resultou em uma zona fundida com microestrutura bifásica com a mais baixa fração volumétrica de ferrita delta, de refinada morfologia e isenta de fase sigma, proporcionando o mais nobre desempenho nos ensaios de corrosão, que se manifestou pelo mecanismo de corrosão localizada. A avaliação da área exposta à varredura demonstrou que, previamente a corrosão por pite, a corrosão incia-se de forma localizada, contudo, sem corrosão preferencial de uma das fases, característica que proporcionou parâmetros eletroquímicos mais nobres do que

aqueles com corrosão seletiva de fases. Esta característica é atribuída à ausência da fase sigma na microestrutura da zona fundida do modo pulsado. No modo curto-circuito ocorreu a decomposição eutetóide da ferrita delta formando a austenita secundária e a fase sigma, sendo esta última precipitada principalmente no interior da ferrita delta. A morfologia da corrosão se dá, na fase inicial, como corrosão seletiva de fases, com degradação preferencial da austenita secundária e em direção a ferrita delta, devido à fragilização desta fase pela precipitação de fase sigma em seu interior. A degradação seletiva das fases austenita secundária e ferrita delta causam danos localizados ao filme passivo e, nestas regiões empobrecidas de cromo e molibdênio, ocorre a corrosão por pite. O modo spray com a mais elevada energia de soldagem resultou em uma ferrita delta grosseira e com estreitas bandas de austenita na microrregião de enchimento do chanfro e na raiz da solda, com alto índice de fase sigma nestas localizações. O processo corrosivo da zona fundida caracterizou-se por corrosão seletiva da fase austenita secundária e em direção à matriz austenítica, uma vez que a fase sigma revestiu a ferrita delta, tornando-a a região de comportamento catódico entre o par galvânico formado entre as fases austenita e ferrita delta. A corrosão seletiva da matriz austenítica causa a fragilização localizada do filme passivo com consequente corrosão por pite. O trabalho realizado permite concluir que o potencial de pite foi reduzido com a presença de fase sigma e fases a esta associada, e justamente o modo pulsado obteve destacada resistência à corrosão em função da ausência da fase sigma em sua microestrutura.

Palavras-chave: Aço inoxidável 316L. Fase sigma. Microcélula eletroquímica. Comportamento eletroquímico em microrregiões. Corrosão por pite. Corrosão seletiva. Transferências metálicas do processo MIG.

ABSTRACT

GUILHERME, L.H. **Influence of the sigma phase on corrosion in microrregions of welded joints by MIG processes of stainless steel AISI 316L.** 196p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Industrial plant designs with asepsis and corrosion resistance requirements have austenitic stainless steels as engineering materials, and the AISI 316L alloy is widely used. The welding of thick plates is performed by MIG processes and the qualification of the welding procedure is carried out based on mechanical properties, insufficient evaluation for applications that require a resistant passive film. The microstructure of the molten zone of the AISI 316L alloy influences the corrosion resistance, and it is necessary to define the mechanisms that govern the influence of the sigma phase on corrosion resistance. In this context, the aim of the present study was to evaluate the influence of the sigma phase on the corrosion resistance in microrregions of multipass welded joints of the AISI 316L alloy produced by MIG process with metal transfer in pulsed, short circuit and spray modes. The methodology consisted in reproducing welded samples with welding parameters applied in the industry for the modes of metallic transfer of interest, with detailed microstructural characterization of the molten zone of each welding condition. Then, electrochemical corrosion tests were carried out in microrregions of the welded joint in 3.5% NaCl solution, and the influence of the sigma phase on pitting corrosion was evaluated by immersion test in ferric chloride solution (6% FeCl₃). The area exposed to the scanning was characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and chemical microanalysis. Pulsed mode welding resulted in a molten zone with a biphasic microstructure with the lowest volume fraction of delta ferrite, refined morphology and sigma phase free, providing the noblest performance in the corrosion tests, which occurred in the form of localized corrosion. The evaluation of the area exposed to the scan showed that, prior to pitting corrosion, the corrosion started in a localized manner, however, without preferential corrosion of one of the phases, a characteristic that gave better electrochemical parameters than those with selective corrosion of phases. This characteristic is attributed to the absence of the sigma phase in the microstructure of the molten zone of the pulsed mode. In the

short-circuit mode, the eutectoid decomposition of the delta ferrite formed the secondary austenite and the sigma phase, the latter being mainly precipitated inside the delta ferrite. The corrosion morphology occurs in the initial phase as selective corrosion of phases, with preferential degradation of the secondary austenite and towards the ferrite delta, due to the embrittlement of this phase by the precipitation of the sigma phase inside. The selective degradation of the secondary austenite and delta ferrite phases causes localized damage to the passive film and, in these impoverished regions of chromium and molybdenum, occurs to pitting corrosion. The spray mode with the highest welding energy resulted in a coarse delta ferrite with narrow bands of austenite in the chamfer filling microrregion and at the root of the weld, with a high sigma phase index at these locations. The corrosive process of the molten zone was characterized by selective corrosion of the secondary austenite phase and towards the austenitic matrix, since the sigma phase covered the delta ferrite, making it the region of cathodic behavior between the galvanic pair formed between the austenite and ferrite delta phases. Selective corrosion of the austenitic matrix causes localized embrittlement of the passive film with consequent pitting corrosion. The study accomplished allows concluding that the pitting potential was reduced with the presence of sigma phase and phases associated with it, and precisely the pulsed mode obtained outstanding corrosion resistance due to the absence of the sigma phase in its microstructure.

Key-words: 316L stainless steel. Sigma phase. Electrochemical microcell. Electrochemical behavior in microrregions. Pitting corrosion. Selective corrosion. Metallic transfer mode of the MIG process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da seção do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni a 650°C (SEDRIKS, 1996).	38
Figura 2. Modelo de camada passiva e repassivação (SEDRIKS, 1996).	39
Figura 3. Ilustração esquemática de quebra da camada passiva pela ação de íons cloreto (SEDRIKS, 1996).	41
Figura 4. Representação esquemática de variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1996).	42
Figura 5. Classes e respectivos modos naturais de transferência metálica do processo MIG/MAG (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).	44
Figura 6. Principais métodos de controle da transferência metálica na soldagem MIG/MAG (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).	45
Figura 7. Ilustração da regulação dos parâmetros MIG-pulsado (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).	46
Figura 8. Ilustração típica de oscilogramas de tensão e corrente durante a transferência por curto-circuito (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).	48
Figura 9. Ilustração típica de oscilogramas de tensão e corrente durante a transferência por spray (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).	50
Figura 10. Ilustração da corrente de transição na soldagem MIG/MAG no modo spray (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).	51
Figura 11. Técnicas para previsão de microestrutura de metal de solda conforme a) diagrama de Schaeffler e b) diagrama WRC-92 (MODENESI, 2001).	53
Figura 12. Seção vertical do sistema Fe-Cr-Ni, para 70% Fe (PADILHA E GUEDES, 2004).	54
Figura 13. Esquema de um corte vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro constante (PADILHA; RIOS, 2002).	57
Figura 14. Representação esquemática do modo de solidificação (COLPAERT, 2008; SUUTALA; MOISIO, 1979).	58
Figura 15. Desenho esquemático dos tipos de morfologias da ferrita- δ na zona fundida de aços inoxidáveis austeníticos (MODENESI, 2001).	59
Figura 16. Efeito da composição química no modo de solidificação de ligas Fe-Cr-Ni (SUUTALA et al., 1980).	60

Figura 17. Efeito do %P+%S e da relação C_{req}/N_{eq} na ocorrência de trincas na solidificação (FREDRIKSSON, 1972).	63
Figura 18. Efeito da taxa de crescimento no modo de solidificação de ligas contendo diferentes relações de C_{req}/N_{eq} (SUUTALA, 1983).	66
Figura 19. Efeito da velocidade de resfriamento na quantidade de ferrita- δ presente em ligas com diferentes modos de solidificação (PEREIRA; BEECH, 1979).	67
Figura 20. Esquemático de distribuição de soluto a partir de um líquido de concentração inicial C_0 com $K_0 < 1$ para: (a) resfriamento em equilíbrio; (b) elevada velocidade de solidificação; (c) baixa velocidade de solidificação (CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978).	69
Figura 21. Estrutura cristalina da fase σ onde (a) em um sistema Fe-Cr, “A” corresponde ao cromo e “B” corresponde ao ferro; (b) Representação esquemática dos sítios tetraédricos (JOUBERT, 2008).	71
Figura 22. Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (FOLKHARD, 1984).	72
Figura 23. Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis duplex (VILLANUEVA et al., 2006).	73
Figura 24. Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis ferríticos (VILLANUEVA et al., 2006).	74
Figura 25. Diagrama ternário Fe-Cr-Ni (PADILHA et al., 2007).	75
Figura 26. Identificação da fase sigma nos contornos de grãos e nos pontos triplos dos grãos (PADILHA; RIOS, 2002).	76
Figura 27. Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos contendo ferrita- δ (PADILHA; RIOS, 2002).	77
Figura 28. Precipitação da fase sigma no interior da ferrita delta de um aço inoxidável AISI 316LN (PADILHA; RIOS, 2002).	77
Figura 29. Diagrama TTT de precipitação da fase σ em aço tipo 308L solubilizado.	78
Figura 30. Pites nucleados de acordo com a morfologia das fases. Visto em a) pite nucleado e ao fundo a fase não corroída; b) Pites nucleados em função da morfologia das fases (MAGNABOSCO, 2001).	80
Figura 31. Pites nucleados na austenita de um aço AISI 316L com 4,5% de teor de ferrita- δ em solução de 6% $FeCl_3$ a 75 °C (CUI, 2007).	81
Figura 32. Diagrama TTT mostrando a precipitação de fases intermetálicas para o aço AISI 316L (SEDRIKS, 1996).	82

Figura 33. Mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis na indústria química. (ROBERGE, 2000).....	85
Figura 34. Diagrama TTS para um aço inoxidável austenítico do tipo 18-10, efeito devido à precipitação de $M_{23}C_6$ (PADILHA; GUEDES, 2004).....	87
Figura 35. Sensitização da ZAC de um aço inoxidável austenítico soldado. Modificado de (MODENESI, 2001).....	88
Figura 36. Esboço da ZAC de um aço inoxidável sensitizado pela soldagem (SEDRIKS, 1996).	89
Figura 37. Tipos comuns de pites (American Society for Testing and Materials – ASTM G46, 2005).	90
Figura 38. Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite em uma solução aerada de NaCl (ZANETIC, 2006).....	91
Figura 39. Curvas de polarização potenciodinâmica (WOLYNEC, 2003).	96
Figura 40. Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica (ROBERGE, 2000).....	97
Figura 41. Efeito do teor de cromo no potencial de pite de uma liga Fe-Cr em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C (SEDRIKS, 1996).	98
Figura 42. Efeito do teor de níquel no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C (SEDRIKS, 1996).	99
Figura 43. Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr-13%Ni em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C (SEDRIKS, 1996).	100
Figura 44. Caracterização da junta soldada típica.....	104
Figura 45. Sistema portátil de ensaio eletroquímico de corrosão em microrregiões e seus componentes (patente requerida no INPI com registro nº. BR10-2014-012647-3).	109
Figura 46. Microcapilar da microcélula eletroquímica com almofada de silicone. Visto em (a) microcapilar com $\varnothing 430\mu m$, e em (b) microcapilar com $\varnothing 1mm$	110
Figura 47. Reprodutividade dos resultados da microcélula eletroquímica. Observando em a) curvas de polarização e parâmetros eletroquímicos para a liga AISI 316L; b) fotomicrografia da área exposta à varredura após ensaio de corrosão.	111
Figura 48. Representação da posição do microcapilar para execução dos ensaio de corrosão na face, raiz e linha de fusão da solda.	112

Figura 49. Representação das curvas de polarização interrompidas em potenciais pré-estabelecidos para inspeção da área exposta à varredura, visto em (a) 100 mV; (b) 250 mV; (c) 400 mV.	114
Figura 50. Exame visual e dimensional (EVS) do cordão de solda.	117
Figura 51. Análise microestrutural do metal de solda.	120
Figura 52. Micrografias das amostras soldadas observada em (a) identificação dos microconstituintes austenita, ferrita- δ e precipitado MnS; (b) morfologia da ferrita- δ para o modo de transferência curto-circuito; c) pulsado; d) spray.....	121
Figura 53. Micrografia da junta soldada no modo pulsado para caracterização da morfologia de solidificação da ferrita- δ , mostrado em (a) face da solda; (b) centro do metal de solda; (c) linha de fusão; (d) passe de raiz.....	124
Figura 54. Micrografia da junta soldada no modo spray para caracterização da morfologia de solidificação da ferrita- δ , mostrado em (a) face da solda; (b) centro do metal de solda; (c) linha de fusão; (d) passe de raiz.....	125
Figura 55. Micrografia da junta soldada no modo curto-circuito para caracterização da morfologia de solidificação da ferrita- δ , mostrado em (a) face da solda; (b) centro do metal de solda; (c) linha de fusão; (d) passe de raiz.....	126
Figura 56. Microanálise química da fase sigma visto em (a) micrografia com posicionamento dos spots; e em (b) Espectro de EDX da fase σ	128
Figura 57. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo spray), obtidas por MEV com sinal BSE.	130
Figura 58. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo spray), obtidas por MEV com sinal BSE.	131
Figura 59. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo spray), obtidas por MEV com sinal BSE.	131
Figura 60. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo spray), obtidas por MEV com sinal BSE.	132
Figura 61. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo curto-circuito), obtidas por MEV com sinal BSE.....	132
Figura 62. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo curto-circuito), obtidas por MEV com sinal BSE.....	133
Figura 63. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo curto-circuito), obtidas por MEV com sinal BSE.....	133

Figura 64. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda na interface com precipitado de MnS, obtidas por MEV com sinal BSE.	134
Figura 65. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda na interface com precipitado de MnS, obtidas por MEV com sinal BSE.	134
Figura 66. Parâmetros eletroquímicos de corrosão para o metal de base AISI 316L.	135
Figura 67. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo pulsado e microcapilar posicionado na face da solda.	136
Figura 68. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo pulsado e microcapilar posicionado na linha de fusão.	137
Figura 69. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo pulsado e microcapilar posicionado na raiz da solda.	137
Figura 70. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo curto-circuito e microcapilar posicionado na face da solda.	138
Figura 71. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo curto-circuito e microcapilar posicionado na linha de fusão.	138
Figura 72. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo curto-circuito e microcapilar posicionado na raiz da solda.	139
Figura 73. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo spray e microcapilar posicionado na face da solda.	139
Figura 74. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo spray e microcapilar posicionado na linha de fusão.	140
Figura 75. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo spray e microcapilar posicionado na raiz da solda.	140
Figura 76. Pite nucleado na microrregião da raiz da solda em ensaio de polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl.	145
Figura 77. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando a borda do pite de corrosão. Destaque para o fundo do pite, que mostra a degradação das fases.	146
Figura 78. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite. Destaque para a borda do pite onde se evidencia corrosão seletiva, e no interior do pite há setas indicativas da ferrita- δ em contorno de grão.	146
Figura 79. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando corrosão seletiva na borda do pite.	147

Figura 80. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando fundo do pite.	147
Figura 81. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando a degradação do fundo do pite.	148
Figura 82. Espectro de EDX da área exposta à varredura para modo pulsado mostrando em (a) Micrografia de localização da microanálise química; (b) EDX do metal de solda que não sofreu corrosão; (c) EDX da borda do pite.	149
Figura 83. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite de corrosão (curto-circuito).	151
Figura 84. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite de corrosão na intreface com a corrosão seletiva da ferrita- δ (curto-circuito).....	152
Figura 85. Micrografia do fundo do pite observado na Fig. 79 (curto-circuito).....	152
Figura 86. Micrografia da raiz da solda mostrando corrosão preferencial da austenita secundária em direção a ferrita-delta (curto-circuito).	153
Figura 87. Micrografia da raiz da solda evidenciando corrosão da austenita secundária e da ferrita-delta (curto-circuito).	153
Figura 88. Micrografia do meio da solda mostrando corrosão da austenita-secundária em direção a ferrita-delta (curto-circuito).	154
Figura 89. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando corrosão seletiva da ferrita- δ (curto-circuito).	154
Figura 90. Espectro de EDX da área exposta à varredura para modo curto-circuito mostrando em (a) micrografia do pite; (b) EDX do metal de solda isento de corrosão; (c) EDX fundo do pite.	156
Figura 91. Espectro de EDX da área exposta à varredura para modo curto-circuito mostrando em (a) micrografia da corrosão seletiva; (b) EDX do metal de solda sem corrosão; (c) EDX da área com corrosão seletiva.....	157
Figura 92. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite de corrosão.	159
Figura 93. Micrografia da face da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pites de corrosão.....	159
Figura 94. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando a borda do pite visto na Figura 92.	160

Figura 95. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite visto na Figura 83.	160
Figura 96. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite visto na Figura 83.	161
Figura 97. Micrografia da face da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite. Observa-se a morfologia mais refinada da ferrita- δ na face da solda.	161
Figura 98. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite.	162
Figura 99. Espectro de EDX para modo spray mostrando em (a) Micrografia do pite; (b) EDX do metal de solda sem corrosão; (b) EDX do pite de corrosão.	163
Figura 100. Microanálise química de região com corrosão seletiva para o modo spray. (a) Micrografia mostrando posições das análises; (b) Análise química da zona fudida sem corrosão; (c) e (d) Análise química de microrregião com corrosão seletiva da fase austenita.	164
Figura 101. Micrografia da raiz da solda no modo pulsado com ensaio de polarização interrompido em 250 mV. Observou-se corrosão localizada na área exposta à varredura, sem indícios de ataque preferencial a uma das fases.	166
Figura 102. Micrografia da raiz da solda no modo pulsado com ensaio de polarização interrompido em 400 mV. Observou-se corrosão localizada na área exposta à varredura, sem indícios de ataque preferencial a uma das fases.	167
Figura 103. Microestrutura da raiz da solda no modo curto-circuito com ensaio de polarização interrompido em 250 mV.	168
Figura 104. Microestrutura da raiz da solda no modo curto-circuito com ensaio de polarização interrompido em 400 mV.	169
Figura 105. Microestrutura da raiz da solda no modo spray com ensaio de polarização interrompido em 100 mV.	170
Figura 106. Microestrutura da raiz da solda no modo spray com ensaio de polarização interrompido em 250 mV.	171
Figura 107. Microestrutura da raiz da solda no modo spray com ensaio de polarização interrompido em 400 mV.	171
Figura 108. Ensaio de corrosão por imersão ASTM G-48 prática B mostrando a corrosão preferencial das microrregiões em: a) face da solda; b) linha de fusão; c) raiz da solda. Imagens d) a f) mostram a relação entre pite e microestrutura.	173

Figura 109. Corrosão localizada adjacente à fase sigma precipitada na zona fundida.
.....175

Figura 110. Corrosão localizada adjacente à fase sigma precipitada na zona fundida.
.....176

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismos e modo de solidificação dos aços inoxidáveis.....	55
Tabela 2. Influência da relação C_{req}/N_{ieq} na sequência de solidificação do sistema Fe-Cr-Ni.	56
Tabela 3. Composição química e características da fase sigma nos aços inoxidáveis.	71
Tabela 4. Composição química do metal de base e de adição.....	103
Tabela 5. Parâmetros de soldagem utilizados.....	105
Tabela 6. Preparação metalográfica das amostras.	106
Tabela 7. Teor de ferrita- δ obtido por ferritoscópio.	119
Tabela 8. Composição química média das fases da zona fundida da solda.	122
Tabela 9. Composição química teórica e experimental da fase σ para o aço AISI 316L.....	128
Tabela 10. Frequência relativa de identificação da fase sigma na zona fundida. ...	129
Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos de corrosão.	141
Tabela 12. Fluxograma de resultados.	177

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASME	The American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWS	American Welding Society
Ar	Gás Argônio
BSE	Retro-espalhamento de elétrons
CCC	Cúbica de corpo centrada
CFC	Cúbica de face centrada
CST	Corrosão sob tensão
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{pit}	Potencial de Pite
E_{trans}	Potencial de transpassivação
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDX	Espectroscopia por difração de raio-x
EPS	Especificação do procedimento de soldagem
EVS	Exame visual de solda
FBTS	Fundação brasileira de tecnologia de soldagem
FN	Ferrite number
GMAW	Gas metal arc welding
i_{corr}	Corrente de Corrosão
i_{crit}	Corrente crítica
i_{pass}	Corrente de passivação
MIG	Metal Inert Gas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
OCP	Open circuit potential
OH^-	Hidroxila
O_2	Molécula de oxigênio
PREN	Pitting resistance equivalent number
TIG	Tungstênio Inert Gas
TTS	Tempo-temperatura-sensitização
TTT	Tempo-temperatura-transformação

WRC	Welding research concil
ZAC	Zona afetada pelo calor
ZF	Zona fundida

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Fase sigma
χ	Fase qui
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
γ	Austenita
γ_2	Austenita secundária
$M_{23}C_6$	Carboneto de cromo
δ	Ferrita delta
α	Fase cúbica de corpo centrado (ferrita)

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT.....	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	xxv
LISTA DE SÍMBOLOS	xxvii
1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVO	33
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.1 Aços inoxidáveis austeníticos	37
2.1.1 Característica da camada passiva	39
2.2 Soldagem MIG dos aços inoxidáveis.....	43
2.2.1 Modo de transferência metálica MIG por arco pulsado	46
2.2.2 Modo de transferência metálica por curto-circuito	48
2.2.3 Modo de transferência metálica por spray (goticula projetada)	49
2.3 Metalurgia da soldagem.....	51
2.3.1 Modos de solidificação	54
2.3.2 Modo de solidificação com ferrita primária e austenita	60
2.3.3 Distribuição dos elementos de liga durante a solidificação da zona fundida	63
2.3.4 Efeito da velocidade de resfriamento no modo de solidificação	65
2.4 Fase sigma	69
2.4.1 Caracterização da fase sigma nos aços inoxidáveis	70
2.4.2 Cinética de precipitação da fase sigma.....	72
2.4.2.1 Cinética para o aço inoxidável duplex	73
2.4.2.2 Cinética para o aço inoxidável ferrítico.....	74
2.4.2.3 Cinética para o aço inoxidável austenítico.....	74
2.5 Corrosão em aços inoxidáveis com a presença das fases γ , δ e σ	78

2.6 Precipitação de outras fases intermetálicas	81
2.7 Corrosão dos aços inoxidáveis.....	85
2.7.1 Principais mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis	85
a) Corrosão uniforme	85
b) Corrosão intergranular	86
c) Corrosão por pite.....	89
d) corrosão por fresta	93
e) Corrosão sob tensão.....	93
2.7.2 Estudo da corrosão por técnicas eletroquímicas	94
2.7.3 Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão	97
3. MATERIAIS E MÉTODOS	103
3.1 Identificação do metal de base e de adição.....	103
3.2 Soldagem das amostras.....	103
3.3 Preparação metalográfica	105
3.4 Caracterização da junta soldada.....	106
3.5 Determinação de parâmetros eletroquímicos do metal de base AISI 316L como padrão de referência para microrregiões	107
3.6 Ensaio de corrosão	111
3.6.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	112
3.6.2 Ensaio de imersão em cloreto férrico (FeCl_3).....	115
3.6.3 Inspeção da área exposta à varredura.....	115
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
4.1 Caracterização da junta soldada.....	117
4.2 Exame microestrutural da junta soldada.....	120
4.2.1 Identificação dos microconstituintes da junta soldada	120
4.2.2 Morfologia da ferrita- δ	122
4.2.3 Identificação da fase sigma.....	127
4.3 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica em microrregiões	135

4.3.1	Curvas de polarização em 3,5% NaCl do metal de base AISI 316L	135
4.3.2	Curvas de polarização em 3,5% NaCl da zona fundida	135
4.4	Avaliação microestrutural da área exposta à varredura.....	143
4.4.1	Avaliação microestrutural da área exposta à varredura após E_{pit} / E_{trans}	143
a)	Modo de transferência do metal por arco pulsado	144
b)	Modo de transferência do metal por curto-circuito.....	150
c)	Modo de transferência do metal por spray	158
4.4.2	Avaliação microestrutural da área exposta à varredura com ensaio interrompido na região anódica passiva da curva de polarização	165
a)	Modo de transferência do metal por arco pulsado	165
b)	Modo de transferência do metal por curto-circuito.....	167
c)	Modo de transferência do metal por spray	169
4.5	Influência da fase sigma na corrosão localizada	172
4.6	Fluxograma dos resultados.....	177
5.	CONCLUSÕES.....	179
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	181
6	REFERÊNCIAS.....	183
6.1	Referências bibliográficas: patentes.....	194

1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVO

Os aços inoxidáveis são assim denominados por possuírem teor de cromo na matriz superior a 11% e capazes de formar película de óxido superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva; tal película, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos), confere grande resistência à corrosão. Além disso, a adição de outros elementos de liga (como molibdênio, níquel e nitrogênio) aumenta ainda mais a resistência à corrosão. A liga ASTM A-240 TP316L (UNS S31603), denominada nesta tese como AISI 316L, pertence à classe dos aços inoxidáveis austeníticos, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), austenítica, e composição química primária de 18%Cr – 10%Ni – 2%Mo, e teor de carbono inferior a 0,03% para melhor soldabilidade (SEDRIKS; 1996; ASME IX, 2013).

Os austeníticos referem-se à classe dos aços inoxidáveis mais empregados no mundo pela indústria em função de suas excelentes propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. Instalações industriais com requisitos de resistência à corrosão ou assepsia são projetadas em aço inoxidável, comumente AISI 304L ou 316L, para que os equipamentos e as tubulações de interligação tenham desempenho satisfatório com índices reduzidos de manutenção e contaminação do produto (PADILHA; GUEDES, 2004; SILVA TELLES, 2005, 2012).

Destaca-se que o projeto e construção dos equipamentos e tubulações industriais necessitam utilizar processos de união de metais, sendo a soldagem o método mais aplicado. Dentre os inúmeros processos de soldagem, destaca-se o processo MIG para a soldagem dos aços inoxidáveis, amplamente utilizado na fabricação de trocadores de calor, vasos de pressão e tanques de armazenamento. O processo MIG é caracterizado pela transferência metálica para a poça de fusão através do arco elétrico entre o metal base e um arame consumível; em função da configuração dos parâmetros de soldagem, determina-se o modo de transferência metálica a ser utilizada (WAINER; BRANDI, 1992; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

A liga AISI 316L apresenta excelente soldabilidade e é empregada em aplicações que se tem grande exigência de resistência à corrosão ou proteção do produto nos processos químicos industriais. No entanto, os processos de industrialização do aço para transformá-lo em equipamentos podem degradar

algumas de suas propriedades, como por exemplo, a soldagem (FOLKHARD, 1984). A soldagem multipasse aplica um expressivo ciclo térmico na liga que pode resultar na precipitação de fases intermetálicas ou carbonetos complexos que reduzem a resistência à corrosão da liga, acarretando em ocorrências de manutenção na indústria (ROBERGE, 2000; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; SILVA TELLES, 2005, 2012).

As instalações industriais são construídas utilizando-se procedimentos e soldadores qualificados em conformidade com códigos específicos de projeto, construção e inspeção. Contudo, vale ressaltar que a qualificação da soldagem tem como base propriedades de resistência mecânica, tais como limite de resistência à tração, ductilidade e dureza (ASME IX, 2013; AWS D1.1, 2010; MODENESI, 2000). Ressalta-se que o comportamento eletroquímico da junta soldada, que indica a resistência à corrosão em meio aquoso, não é avaliado para a qualificação de um procedimento de soldagem. Entende-se que é, no mínimo, uma lacuna normativa o fato de se utilizar um procedimento de soldagem qualificado sob a ótica de resistência mecânica para aplicações em que se deseja, principalmente, resistência à corrosão.

É fundamental que o procedimento de soldagem seja avaliado sob a perspectiva da resistência à corrosão quando a aplicação assim requer. Ressalta-se que para a liga AISI 316L, a zona fundida da junta soldada é composta por uma estrutura bifásica composta pela austenita e ferrita delta e, dependendo do procedimento de soldagem, o mesmo causa a precipitação de fases como a sigma, austenita secundária e carbonetos complexos; degradando a resistência à corrosão. Segundo a literatura, sabe-se que a precipitação das fases intermetálicas e carbonetos são os responsáveis pela ocorrência de corrosão localizada, tal como os mecanismos de corrosão por pite e intergranular (PADILHA; RIOS, 2002; PASSOS; OTUBO, 2010).

A área do conhecimento de eletroquímica foi caracterizada nas últimas décadas por apresentar inúmeros desenvolvimentos de patentes no que se refere a dispositivos capazes de conduzir ensaios de corrosão (GUILHERME et al., 2014, 2016; ELECTRAWATCH INC, 2011; NIPPON STEEL CORPORATION, 1990; SECRETARY OF THE NAVY, 1998; TOTAL REFINAGE DISTRIBUITON S.A, 1991; SIPO CHINA, 2014). Avaliar um aço através de um ensaio de corrosão mediante uma superfície exposta à varredura por um orifício com diâmetro entre 20 μm a

1000 μm tornou capaz o estudo localizado de diversas condições, como estudos de grãos, contornos de grãos, regiões de solda, estudos de inclusões e de um único pite de corrosão, filmes finos e ultrafinos, regiões passivadas, e outros (ANDREATTA et al., 2009, 2016; AKITA et al, 2011; GARCIA et al, 2008; PEREDA et al, 2011; VIGNAL et al, 2007). Uma abordagem para o estudo de microrregiões de uma zona fundida proveniente da soldagem multipasse representa um avanço sobre o entendimento da degradação das propriedades do aço em função do ciclo térmico de cada passe sobre o comportamento global da zona fundida. Nesta perspectiva, estudos para o desenvolvimento de procedimentos de soldagem que contribuam para uma maior resistência à corrosão são promissores.

1.1 OBJETIVO

O objetivo da presente tese de doutorado foi avaliar a influência da fase sigma na resistência à corrosão em microrregiões de juntas soldadas multipasse da liga AISI 316L produzidas pelo processo MIG nos modos de transferência metálica por arco pulsado, spray e curto-circuito.

Para tanto, foram preparadas amostras soldadas multipasse nos modos de transferência metálica em estudo, utilizando-se parâmetros de soldagem empregados pela indústria de base. As técnicas de caracterização utilizadas foram: ensaio de polarização potenciodinâmica em microrregiões com solução 3,5% NaCl, ensaio de corrosão por pite em solução 6% FeCl_3 , microscopia ótica, macrografia, ferritoscopia, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por dispersão de energia de raios-X.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis austeníticos

A literatura define o aço inoxidável como uma liga que apresenta composição química primária composta pelos elementos de liga ferro (Fe) e cromo (Cr), com no mínimo 11% Cr em percentual mássico e adição de diversos outros elementos de liga, entre eles: níquel (Ni), molibdênio (Mo), titânio (Ti), nióbio (Nb), alumínio (Al), cobre (Cu), nitrogênio (N). Os elementos de liga presentes na composição química dos aços inoxidáveis austeníticos fornecem uma excelente resistência à corrosão, especialmente o cromo, uma vez que em contato com o ar atmosférico, ou outro meio oxidante, tem a tendência de formar, rapidamente, uma camada de óxido de cromo na superfície destas ligas. Esta camada de óxido se torna uma barreira invisível, contínua, aderente, impermeável e praticamente insolúvel em numerosos reagentes. Ela é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos (MARSHALL, 1984; ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996).

A liga de interesse deste projeto de doutorado trata-se do aço inoxidável austenítico AISI 316L, que apresenta uma composição química primária de 18%Cr-10%Ni-2%Mo, e teor de carbono abaixo de 0,035%. Esta liga possui estrutura austenítica à temperatura ambiente, ou seja, cúbica de face centrada (CFC), com excelentes propriedades de aplicação (resistência mecânica a quente, ductilidade, resistência à corrosão e à oxidação, trabalhabilidade e soldabilidade), fatores que a caracterizam como um aço de fácil fabricação e frequentemente a melhor opção para aplicações industriais desde temperaturas criogênicas até altas temperaturas.

O sistema Fe-Cr-Ni representa a base dos aços inoxidáveis com matriz predominantemente austenítica. As ligas pertencentes a este grupo podem apresentar estrutura parcialmente ferrítica ou totalmente austenítica (no estado bruto de fundição). As fases presentes neste diagrama são a ferrita e a austenita, cujo campo ferrítico localiza-se próximo às composições ricas em cromo e o campo austenítico próximo às composições ricas em níquel. Há um campo de coexistência das duas fases em composições intermediárias, onde os limites ampliam-se conforme a temperatura decresce. O aumento do campo austenítico é diretamente proporcional ao percentual de Ni (elemento austenitizante), sendo que, são

2.1.1 Característica da camada passiva

A capacidade de passivação dos aços inoxidáveis se deve a formação da camada passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto-regeneração. A camada passiva trata-se de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, que protege o metal do contato com a solução corrosiva. Ao ocorrer a quebra deste filme e o metal de base ficando exposto à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tende a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ . Este tipo de composto é agregado à camada por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, ocorrendo a liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da camada passiva, conforme mostrado esquematicamente pela Figura 2 (MAGNABOSCO, 2001; WEST, 1986; SEDRIKS, 1996).

De acordo com West (1986) a espessura das películas formadas no trecho passivo pode aumentar com o aumento do potencial, sendo necessário o espessamento para manter constante o campo elétrico associado à camada. Nos aços inoxidáveis, contudo, a camada passiva é muito estável, sendo seu espessamento possível ou em potenciais próximos à transição dos trechos anódicos ativo e passivo, ou ao final da região passiva onde parte da camada começa a se dissolver, permitindo a dissolução do metal e ainda assim a redeposição da camada.

Figura 2. Modelo de camada passiva e repassivação (SEDRIKS, 1996).

Segundo Magnabosco (2001) o espessamento da camada passiva em soluções altamente básicas pode ocorrer pela substituição na película dos íons de cromo por outros, especificamente de ferro e níquel, que tornam a camada menos eficiente na proteção do material, permitindo maior dissolução da matriz metálica; este processo aumenta o fornecimento de íons para crescimento da camada.

Magnabosco (2001) ainda destaca que máximos de densidade de corrente anódica podem ocorrer em determinados potenciais da região passiva, como indicativo de reações secundárias, com destaque para:

- 1) Enriquecimento da superfície do metal em níquel, resultando da dissolução de outros elementos da matriz no potencial de corrosão durante a imersão do material na solução;
- 2) Oxidação de hidrogênio atômico formado e adsorvido na superfície quando da polarização em potenciais da região catódica;
- 3) Presença de íons Fe^{2+} na solução que promoveriam a ocorrência de novos equilíbrios em determinados potenciais;
- 4) Oxidação dos cátions, que formam a camada, a valores mais altos de valência ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+} + 3 \text{ e}$, por exemplo);
- 5) Falta de homogeneidade química da superfície, resultante do empobrecimento em algum elemento de liga devido a precipitação de outras fases na matriz (como o caso das regiões empobrecidas em cromo nos aços inoxidáveis geradas na precipitação de carbonetos, nitretos, ou fases como sigma). Ainda, nos potenciais de máxima densidade de corrente anódica, ocorreria a corrosão preferencial destas regiões, levando ao aumento da densidade de corrente anódica;
- 6) A corrosão de uma fase particular pode estar associada a estes máximos de densidade de corrente. Seria como afirmar que a curva de polarização de um material polifásico poderia ser entendida como a somatória das curvas de polarização de corpos-de-prova monofásicos, multiplicados pela fração de superfície de cada fase no material polifásico. Deste modo, cada máximo de densidade de corrente de um material polifásico corresponderia ao máximo de densidade de corrente da região anódica ativa do material monofásico, ou seja, corresponderia à corrosão de uma determinada fase. Na amostra

amono-fásica, o máximo de densidade de corrente da região anódica ativa corresponderia à corrosão generalizada.

West (1986) afirma que o contínuo aumento do potencial conduz ao início da região anódica transpassiva, caracterizada pelo aumento da densidade de corrente causado pela desestabilização da camada ou dos equilíbrios formados na região passiva. Para os aços inoxidáveis onde a camada passiva é formada predominantemente por Cr_2O_3 , a dissolução da mesma se dá principalmente na forma de íons cromato (CrO_4^{2-}). Ainda, pode ocorrer a reação de evolução de oxigênio, de acordo com as reações descritas nas equações (1) e (2).

Contudo, a camada passiva dos aços inoxidáveis pode sofrer localmente a quebra, comprometendo a passividade, levando a fenômenos de corrosão localizada, como a corrosão por pite. Uma das principais causas de quebra da camada passiva está relacionada à presença de íons cloreto, que podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela camada (ver a ponte de $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$ mostrada na Figura 3), criando complexos cloreto/metalo, como mostrado na Figura 3 (SEDRIKS, 1996; ZANETIC, 2006).

Figura 3. Ilustração esquemática de quebra da camada passiva pela ação de íons cloreto (SEDRIKS, 1996).

Configura-se, desta forma, um processo autocatalítico visto que estes complexos são solúveis e facilmente removidos da camada, expondo repetidamente o metal base ao meio corrosivo, liberando os íons cloreto (SEDRIKS, 1996; ZANETIC, 2006).

Contudo, ressalta-se que carbonetos complexos e fases intermetálicas também podem levar à quebra prematura da camada passiva e, para os aços inoxidáveis, a Figura 4 demonstra as principais fases responsáveis por este dano à passividade do metal.

Figura 4. Representação esquemática de variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1996).

A quebra localizada da camada passiva, deste modo, pode ocorrer em fases precipitadas e nas suas interfaces, zonas empobrecidas em cromo, inclusões não

metálicas como as de sulfeto de manganês (de fácil dissolução, gerando sítios de corrosão localizada) e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais. Assim, evidencia-se que a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à corrosão por pite (MAGNABOSCO, 2001; WEST, 1986).

2.2 Soldagem MIG dos aços inoxidáveis

A soldagem MIG/MAG (*metal inert gas / metal active gas*) é caracterizada por possuir inúmeros modos de transferência metálica para a poça de fusão, e a configuração de cada modo de transferência metálica depende de uma série de parâmetros, desde variáveis simples como a distância entre o bico de contato e a peça (DBCP) até o nível de tecnologia da fonte de soldagem. A transferência metálica do processo MIG/MAG pode ser de modo natural ou modo controlado (WAINER et al., 1992; MARQUES et al, 2007; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

A transferência metálica natural na soldagem MIG/MAG ocorre basicamente por dois mecanismos que caracterizam duas classes: transferência por curto-circuito, onde há o contato da gota com a poça de fusão; e a transferência por vôo livre, onde a gota se destaca antes do contato com a poça de fusão. A Figura 5 mostra as classes e os respectivos modos naturais de transferência metálica que acontecem no processo MIG/MAG (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Classe de transferência	Modo de transferência	Imagem	Força (efeito) governante principal
Por curto-circuito	Por curto-circuito		Tensão superficial
Por vôo livre	Globular		Gravitacional
	Globular Repulsiva		Gravitacional e reação
	Goticular (ou Goticular projetada)		Eletromagnética
	Goticular com alongamento
	Goticular rotacional
	Explosiva		Reações químicas

Figura 5. Classes e respectivos modos naturais de transferência metálica do processo MIG/MAG (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

De acordo com Scotti e Ponomarev (2008) o processo MIG pulsado pertence à classe dos modernos processos MIG/MAG com controle de transferência metálica, compreendendo este controle como o domínio do sinal de corrente, de uma forma

imposta e cíclica, com o objetivo de otimizar as características favoráveis de cada transferência para atingir soldagens com maior qualidade para situações especiais. A Figura 6 apresenta os principais métodos de controle da transferência metálica em soldagem MIG/MAG.

Tipo de controle	Perfil da curvas de corrente	Finalidade			Efeitos
		Transf. da gota	Poça de fusão	Penetração/ produção	
Para transferência metálica em voo livre					
MIG - Pulsado (Item 4.1.1)		P	-	-	1 – Bom acabamento 2 – Redução de respingos em relação ao CC 3 – Soldagem em todas as posições 4 – Menor produção do que G 5 – Menor calor imposto* por passe do que G
MIG CA (Item 4.1.3)		S	P	P	1 – Facilidade de soldagem de chapas finas e raiz 2 - Controle da penetração, aplicável em revestimento 3 - Soldagem em todas as posições 4 - Redução de respingos em relação ao CC 5 – Menor produção do que G; 6 – Menor calor imposto por passe do que MIG-P
MIG Duplo Pulso (Item 4.1.2)		S	P	-	1 - Facilidade de soldagem de chapas finas e raiz 2 - Acabamento em estrias regulares, com apelo estético. 3 - Soldagem em todas as posições 4 - Redução de respingos em relação ao CC 5 – Redução da susceptibilidade a trinca a quente 6 – Calor imposto por passe similar ao MIG-P
Para transferência metálica por curto-circuito					
Curto-circuito controlado eletricamente (Item 4.2)		P	S	-	1 - Facilidade de soldagem de chapas finas e raiz 2 - Soldagem em todas posições 3 - Redução de respingos em relação ao CC 4 – Manutenção da produção em relação ao CC; 5 – Menor calor imposto por passe do que G e CC
Curto-circuito controlado eletromecanicamente (Item 4.2)		P	S	-	1 - Facilidade de soldagem de chapas finas e raiz 2 - Soldagem em todas posições 3 - Redução de respingos em relação ao CC 4 – Manutenção da produção em relação ao CC 5 – Menor calor imposto por passe do que G e CC

Simbologia:

P - finalidade principal do controle; S – finalidade secundária do controle; CC – MIG/MAG por curto-circuito; G - MIG/MAG por goticular (spray); MIG-P – MIG pulsado

Figura 6. Principais métodos de controle da transferência metálica na soldagem MIG/MAG (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

2.2.1 Modo de transferência metálica MIG por arco pulsado

Pertencente à classe dos processos com controle da transferência metálica, o processo MIG por arco pulsado surgiu com o intuito de reunir as melhores características das versões por curto-circuito e goticular projetada (spray) em um só processo, ou seja, obter uma transferência estável e regular (isenta de respingos e satisfatório acabamento do cordão) a um valor de baixa densidade de corrente (baixa energia de soldagem). Esta característica de soldagem é obtida ao modular o sinal de corrente de soldagem para controlar a transferência das gotas com o uso de equipamentos eletrônicos (custo mais elevado do que equipamentos de soldagem MIG/MAG convencionais), onde a corrente oscila em dois níveis: corrente de base (I_b), e corrente de pulso (I_p). A Figura 7 ilustra a variação da densidade de corrente em função da transferência da gota metálica (DIXON, 1993; EAGAR, 1993; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Figura 7. Ilustração da regulação dos parâmetros MIG-pulsado (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Scotti e Ponomarev (2008) definem que a corrente de base tem por finalidade manter o arco aberto com baixa energia, e a corrente de pulso tem como objetivo

formar a gota na ponta do arame-eletrodo e, em seguida, atuar no seu destacamento, principalmente através de um surto de força eletromagnética. Destacam-se também outras importantes variáveis do processo: tempo de pulso (t_p), tempo de base (t_b), período de pulso (T), frequência de pulsação (f_p). A frequência de pulsação é o inverso do período de pulso.

Para o processo MIG pulsado a corrente média (I_m) é a média ponderada das correntes de pulso e de base, assumindo-se um formato de onda regular, expresso pela equação 3. Sendo que I_m pode ser, para efeitos de análise, comparada à corrente média de soldagem dos modos curto-circuito e spray. Destaca-se ainda que a tensão média de soldagem na transferência pulsada é aproximadamente 20% maior do que a tensão de soldagem observada para o modo curto-circuito. No entanto, esta característica está relacionada ao maior comprimento de arco no modo pulsado, e não reflete diretamente em maior aporte térmico (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

$$I_m = \frac{(I_p t_p + I_b t_b)}{(t_p + t_b)} \quad (\text{eq. 3})$$

I_m : corrente média de soldagem I_p : corrente de pulso I_b : corrente de base
 t_p : tempos de pulso t_b : tempos de base

O controle da transferência metálica é dado pela relação $I_p \times t_p$, uma vez que o fator governante no destacamento da gota está relacionado à energia gasta durante o pulso (proporcional ao produto da amplitude da corrente de pulso e pela sua duração). Inúmeros estudos indicam que a condição mais estável de transferência se dá quando se tem uma gota por pulso (UGPP), com diâmetros próximos à bitola do arame. Os valores de I_b e T_b são selecionados a partir de I_p e t_p , com o objetivo de obter a corrente média desejada (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

As desvantagens do processo MIG pulsado estão relacionadas ao mais elevado custo dos equipamentos de soldagem, quando comparado ao convencional, e ao grande número de parâmetros e a dificuldade de defini-los. Dessa forma, o uso deste processo demanda resultados específicos que se obtém com sua aplicação (SCOTTI; PONOMAREV, 2008; WAINER et al, 1992).

2.2.2 Modo de transferência metálica por curto-circuito

No modo de transferência por curto-circuito ocorre quando na ponta do arame-eletrodo há a formação de uma gota de metal líquido em crescimento que atinge periodicamente a poça de fusão, ocasionando um curto-circuito elétrico e a extinção momentânea do arco. Este modo de transferência metálica utiliza baixas densidades de corrente e tensão (baixa força eletromagnética, permitindo um grande diâmetro crítico da gota, e arcos grandes o suficiente para que a gota toque a poça antes de se destacar). Os sinais de corrente e tensão são apresentados na Figura 8, onde é mostrado que no modo curto-circuito a tensão cai bruscamente quando a gota toca a poça de fusão (início do curto-circuito) e permanece baixa até o final do curto-circuito, enquanto a corrente aumenta rapidamente, decaindo apenas após o destacamento da gota (DIXON, 1993; EAGAR, 1993; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Figura 8. Ilustração típica de oscilogramas de tensão e corrente durante a transferência por curto-circuito (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Imediatamente após o fim do curto-circuito a taxa de fusão do eletrodo é maior do que a de alimentação, devido ao elevado valor de corrente de pós curto-

circuito. Desse modo, após o rompimento do curto-circuito ocorre um rápido crescimento do comprimento de arco, enquanto uma nova gota começa a se formar na ponta do arame-eletrodo. As taxas de fusão e de alimentação se igualam nos primeiros milissegundos, logo após a reabertura de arco. Ainda sob a ação do arco, a taxa de alimentação torna-se maior do que a taxa de fusão fazendo a ponta do arame aproximar-se gradualmente da poça (WAINER et al., 1992; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

O calor transferido para a peça pelo modo curto-circuito é menor do que os demais modos de transferência metálica natural, visto que utiliza baixos valores de tensão e corrente de soldagem e pelo fato de que o arco tende a se apagar durante parte do processo. Desse modo, este tipo de transferência é muito adequado para a soldagem de chapas finas, para o controle de distorções e para a soldagem fora da posição plana. Entretanto, destaca-se que neste modo de transferência é comum observar-se descontinuidades, como, falta de fusão, falta de penetração e mordeduras (WAINER et al., 1992; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

2.2.3 Modo de transferência metálica por spray (goticular projetada)

A transferência por spray, como é mais conhecida no meio industrial, também denominada como goticular projetada, trata-se de uma transferência natural do metal caracterizada pela transferência de pequenas gotas uniformes (diâmetro próximo ao do eletrodo), de forma sequencial (não pulverizadas) e em alta frequência. Na soldagem MIG ocorre para a configuração do processo com polaridade positiva, altas correntes (forças eletromagnéticas altas), tensões elevadas (para garantir um arco suficientemente longo), e em atmosfera protetora à base de argônio. A Figura 9 mostra esquematicamente a transferência metálica por spray em função das variações de tensão e corrente de soldagem (WAINER et al., 1992; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Figura 9. Ilustração típica de oscilogramas de tensão e corrente durante a transferência por spray (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Para que a transferência por spray seja executada é necessário que a corrente de soldagem ultrapasse um valor crítico, denominado de corrente de transição (I_{tr}). O valor de I_{tr} refere-se a uma faixa (e não a um valor único), e até a corrente de soldagem alcançar o nível de transição o tamanho das gotas se reduz lentamente com o aumento (também lento) da frequência da transferência. Assim, o tempo de formação da gota até o destacamento é reduzido de forma significativa e abrupta quando a corrente de soldagem excede o nível de I_{tr} , impactando também em um aumento súbito da frequência de transferência das gotas. Nestas condições as gotas não conseguem atingir grandes dimensões, destacando-se com grande frequência (superior a 200 gotas por segundo). A Figura 10 ilustra a corrente de transição (I_{tr}), relacionando-se a frequência de destacamento e diâmetro das gotas com a corrente de soldagem (WAINER et al., 1992; SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Figura 10. Ilustração da corrente de transição na soldagem MIG/MAG no modo spray (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

As gotas, ao trabalhar acima da corrente de I_{tr} , são arrastadas compulsoriamente da ponta do eletrodo e projetadas com alta velocidade à poça de fusão. A trajetória de seu vôo coincide com o eixo do eletrodo, independentemente da inclinação do mesmo. Esta condição possibilitaria o emprego deste modo de transferência metálica em qualquer posição, contudo, por demandar altas correntes e como consequência produzir altas energias impostas e à criação de uma grande poça de fusão, este tipo de transferência fica limitado para uso exclusivo na posição plana. Assim, a transferência por spray tem como principais aplicações a união e enchimento de chanfros em chapas mais espessas, sendo muito utilizada em caldeirarias pesadas e construção naval (WAINER et al., 1992; SCOTTI; PONOMAREV, 2008; DIXON, 1993; EAGAR, 1993; MARQUES et al, 2007).

2.3 Metalurgia da soldagem

Um dos principais objetivos do estudo da metalurgia da soldagem refere-se em alcançar um maior entendimento sobre os aspectos relacionados à soldabilidade

de determinado aço. A soldabilidade é definida pela American Welding Society (AWS, 1991) como “a capacidade de um material ser soldado nas condições de fabricação impostas por uma estrutura específica projetada de forma adequada e de se comportar adequadamente em serviço”.

O conhecimento sobre a soldabilidade da liga AISI 316L é relevante e explorado nesta revisão bibliográfica, visto que a soldabilidade implica diretamente na escolha de um aço para uso em equipamentos de processo (TELLES, 2005).

Lippold (2005) afirma que os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela excelente soldabilidade que possuem, e destaca algumas características a respeito da soldagem dessas ligas:

- ✓ Apresentam insensibilidade à fissuração pelo hidrogênio por causa da ausência de transformação martensítica durante a soldagem e sua boa tenacidade;
- ✓ Baixa formação de porosidade;
- ✓ Zona fundida tem propriedades que se assemelham às do metal de base;
- ✓ Soldas satisfatórias são obtidas sem pré-aquecimento e tratamento térmico pós-soldagem.

Contudo, o mesmo autor ressalta alguns problemas relacionados à soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos:

- ✓ Formação de trincas de solidificação (trinca a quente);
- ✓ Sensitização;
- ✓ Tensão residual e distorção.

A microestrutura do metal de solda dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser prevista, utilizando-se inúmeras técnicas, sendo as mais conhecidas: diagrama de Schaeffler e o diagrama WRC-92, conforme Figura 11 (AWS, 1999; FOLKHARD, 1984).

O diagrama de Schaeffler permite prever a microestrutura da zona fundida (ZF) com base na sua composição química e não é restrito aos aços inoxidáveis austeníticos, podendo ser usado também para aços ferríticos e martensíticos. Para utilizá-lo, os equivalentes de Cr e Ni devem ser calculados pela composição química da solda e a microestrutura é determinada pela leitura direta no diagrama do campo

onde o ponto (Cr_{eq} , Ni_{eq}) se localiza. Em aplicações em que as composições dos metais base e de adição sejam diferentes, o ponto que representa a solda no diagrama estará sobre o segmento de reta entre o metal base e o metal de adição. A posição desse ponto no segmento dependerá da diluição da solda, ficando mais próximo do metal de adição para soldas de pequena diluição (AWS, 1999; FOLKHARD, 1984; MODENESI, 2001).

Figura 11. Técnicas para previsão de microestrutura de metal de solda conforme a) diagrama de Schaeffler e b) diagrama WRC-92 (MODENESI, 2001).

O diagrama WRC-92, criado pelo *Welding Research Concil*, trata-se de um método que permite prever a estrutura da poça de solidificação a partir da composição química do metal de base e de adição. Com o uso deste diagrama é possível identificar o teor de ferrita delta no metal de solda (*ferrite number*) e o modo de solidificação (AWS, 1999; FOLKHARD, 1984).

2.3.1 Modos de solidificação

O modo de solidificação da zona fundida (ZF) dos aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni pode iniciar-se com a formação de ferrita e/ou austenita, e depende principalmente da sua composição química quanto à relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , ou seja, do balanceamento entre os elementos de liga que promovem a formação de ferrita e da austenita. A Figura 12 mostra uma seção vertical (pseudobinária) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, onde se observa que a solidificação pode ocorrer com ferrita ou austenita como fase primária à medida que os teores de cromo e níquel aumentam, respectivamente (PADILHA, GUEDES; 2004).

Figura 12. Seção vertical do sistema Fe-Cr-Ni, para 70% Fe (PADILHA E GUEDES, 2004).

Diversos estudos apresentam as diferentes condições e parâmetros que afetam o modo de solidificação dos aços inoxidáveis (PESSANHA, 2011; HAMMAR; SVENSSON, 1979; FREDRIKSSON, 1972; SUUTALA; TAKALO; MOISIO, 1980; ELMER; ALLEN; EAGAR, 1989). Nesses estudos concluiu-se que a composição química e a velocidade de solidificação são as principais variáveis de processo que afetam o modo de solidificação.

A solidificação pode iniciar com formação de ferrita ou austenita, sendo que o surgimento destas fases é definido pelo balanceamento dos elementos formadores de cada fase correspondente. São identificados, portanto, quatro modos de solidificação indicados pela Tabela 1.

Tabela 1. Mecanismos e modo de solidificação dos aços inoxidáveis.

Solidificação	Modo de solidificação	Mecanismo
Austenítica	I (A)	$Liq \rightarrow Liq + \gamma \rightarrow \gamma$
Austenítica-ferrítica	II (AF)	$Liq \rightarrow Liq + \gamma \rightarrow Liq + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$
Ferrítica-austenítica	III (FA)	$Liq \rightarrow Liq + \delta \rightarrow Liq + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$
Ferrítica	IV (F)	$Liq \rightarrow Liq + \delta \rightarrow \delta$

Fonte: (HAMMAR; SVENSSON, 1979; FREDRIKSSON, 1972; SUUTALA; TAKALO; MOISIO, 1980; ELMER; ALLEN; EAGAR, 1989).

O modo de solidificação da zona fundida dos aços inoxidáveis pode ser prevista com base na relação Cr_{eq}/Ni_{eq} . A partir das fórmulas para cálculo de cromo e níquel equivalentes de Hammar e Svensson (1979), Nayal e Beech (1986) definiram o critério apresentado na tabela 2 calculado em função das equações (4) e (5).

$$Ni_{eq} = \%Ni + 22\%C + 14,2\%N + 0,31\%Mn + \%Cu \quad (\text{eq. 4})$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37\%Mo + 1,5\%Si + 2\%Nb + 3\%Ti \quad (\text{eq. 5})$$

Tabela 2. Influência da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} na sequência de solidificação do sistema Fe-Cr-Ni.

Relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	Tipo de solidificação
< 1,38	I (A)
1,38 – 1,5	II (AF)
1,5 – 2,0	III (FA)
> 2,0	IV (F)

Fonte: NAYAL; BEECH (1986).

Para o modo de solidificação “A” com uma relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,38$, o processo de solidificação tem início com a formação de dendritas de austenita, completando-se com a formação apenas desta fase. Para o modo “AF” com uma relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,38 - 1,50$, com a solidificação da austenita como fase primária, a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas, por efeito de segregação de elementos que promovem a formação de ferrita. Para o modo “FA” com uma relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,50 - 2,0$ tem-se a solidificação da ferrita na forma de dendritas como fase primária. A austenita se forma posteriormente na interface ferrita/líquido, por intermédio de uma reação peritética ou, dependendo das condições de solidificação, reação eutética envolvendo três fases ($Liq + \delta + \gamma$). Após a nucleação, a austenita cresce para a ferrita e para o líquido, com a consequente segregação de elementos que promovem a ferrita tanto para o interior da dendrita como para o líquido, podendo, desta forma, estabilizar a ferrita no eixo da dendrita e, ainda, causar a formação de ferrita nos espaços interdendríticos. Para o modo “F” com uma relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} > 2,0$, a ferrita é a única fase formada na solidificação, tendo-se formação posterior de austenita somente no estado sólido. O modo de solidificação “F” é tipicamente encontrado nos aços inoxidáveis duplex. A Figura 13 apresenta esquematicamente a sequência de solidificação para o sistema Fe-Cr-Ni.

Figura 13. Esquema de um corte vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro constante (PADILHA; RIOS, 2002).

A sequência de solidificação e as características da transformação subsequente irão determinar o nível de segregação e a distribuição final de ferrita. A ferrita poderá ser dendrítica ou interdendrítica dependendo do modo de solidificação. A Figura 14 representa o modo de solidificação, indicando em (a) o metal que solidifica completamente em austenita, onde nenhuma outra transformação em alta temperatura acontece; em (b) a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas; em (c) a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de ferrita e a austenita é formada posteriormente na interface ferrita – líquido; o item (d) é igual ao item (c), porém com maior fração volumétrica de ferrita; no item (e) a ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação e a austenita é formada através da transformação em estado sólido.

No estado sólido ocorre a transformação de $\delta \rightarrow \gamma_s + \delta_s$, ou seja, a austenita cresce para a ferrita remanescente do processo de solidificação, ocorrendo assim, a estabilização da ferrita devido à segregação de elementos ferritizantes para esta fase durante a transformação no estado sólido (PADILHA, GUEDES, 2004).

A fase ferrítica pode decompor-se no resfriamento através de uma reação do tipo eutetóide, em austenita e carbonetos ($\delta \rightarrow \gamma + \text{carbonetos}$); outra possibilidade

seria a decomposição da ferrita em austenita e fase sigma ($\delta \rightarrow \gamma + \sigma$), conforme mostrado na Figura 13 (PADILHA; RIOS, 2002; HSIEH; WU, 2012).

Figura 14. Representação esquemática do modo de solidificação (COLPAERT, 2008; SUUTALA; MOISIO, 1979).

Destaca-se que a soldagem caracteriza-se por um rápido resfriamento, e desse modo, a transformação completa da ferrita em austenita não ocorre, parte da ferrita δ formada durante a solidificação permanece até a temperatura ambiente. (PADILHA; RIOS, 2002; HSIEH; WU, 2012). A Figura 15 ilustra as principais microestruturas encontradas para juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos.

A microestrutura final da ZF de um aço inoxidável austenítico, segundo Modenesi (2001), dependerá da forma de solidificação e das transformações subseqüentes no estado sólido, sendo classificada de acordo com a morfologia da ferrita.

Folkhard (1984) afirma que a estrutura de solidificação define diversas características das soldas dos aços inoxidáveis austeníticos. As boas características da solda das ligas austeníticas são complementadas quando na solidificação tem-se presente ferrita δ em teores não muito elevados, pois com ela é reduzida a tendência à fissuração na solidificação da ZF (trincamento a quente).

Figura 15. Desenho esquemático dos tipos de morfologias da ferrita- δ na zona fundida de aços inoxidáveis austeníticos (MODENESI, 2001).

Por outro lado, existe a necessidade de se controlar a quantidade de ferrita- δ nas juntas soldadas para aplicações onde se necessita de uma ótima resistência à corrosão, uma alta tenacidade da solda a baixas temperaturas e quando a peça não puder apresentar qualquer magnetismo residual. Para juntas soldadas, cuja composição química se localiza na região de coexistência da ferrita e austenita, é possível calcular a quantidade de ferrita da zona fundida da solda, conforme a equação 6 (FOLKHARD, 1984; MODENESI, 2001).

$$\% \delta = 3.(Cr_{eq} - 0,93Ni_{eq} - 6,7) \quad (\text{eq. 6})$$

Destaca-se ainda que uma dada liga não se solidifica necessariamente de acordo com apenas uma dessas sequências apresentadas pela Tabela 1, podendo ocorrer a nucleação simultânea de ferrita e austenita, em diferentes regiões da massa líquida devido a flutuações de composição química durante a solidificação ou por variações na velocidade de resfriamento (SUUTALA; MOISIO, 1979), ou seja, o modo de solidificação depende essencialmente da composição química e da velocidade de solidificação (variáveis de processo). Na soldagem, o aporte térmico e

a velocidade de resfriamento estão diretamente relacionados à velocidade de solidificação, assim, com significativa influência no modo de solidificação da junta soldada da liga AISI 316L (PASSOS; OTUBO, 2010).

Em um aprofundado estudo sobre o tema, Suutala et al. (1980) relacionaram a sequência de solidificação com a composição química através de Cr_{eq} e Ni_{eq} , sob diferentes condições experimentais, com variação da velocidade de resfriamento, tais como as obtidas em experiências realizadas empregando-se análise térmica, soldagem, corpos-de-prova de pequenas dimensões solidificados direcionalmente e peças fundidas. Um resumo destes resultados é apresentado na Figura 16.

Figura 16. Efeito da composição química no modo de solidificação de ligas Fe-Cr-Ni (SUUTALA et al., 1980).

2.3.2 Modo de solidificação com ferrita primária e austenita

O modo de solidificação tipo III (FA), característico por ocorrer com a transição da ferrita para austenita durante a solidificação, trata-se do modo que exige maior atenção em função da maior complexidade da reação quando comparada às demais sequências de solidificação, e à sua maior importância, uma vez que as ligas que iniciam a solidificação com a formação de ferrita possuem

comportamento menos susceptível à presença de trincas a quente na solidificação provenientes de processos de soldagem ou fundição (PESSANHA, 2011).

A transformação de ferrita para austenita nestas ligas ocorre durante a solidificação através de uma reação envolvendo três fases: ferrita, austenita e líquido. Esta reação caracterizou-se como eutética em estudos direcionados a processos de soldagem. Ainda, estudos complementares mostraram através de interrupções em solidificação direcional em aços inoxidáveis AISI 304 e 316, que a austenita se forma entre os braços das dendritas primárias de ferrita por uma reação peritética, conforme equação (7), sendo que a fase sólida secundária possui composição química intermediária entre as outras duas fases que participam da reação (PEREIRA; BEECH, 1979; PADILHA; GUEDES, 1994; FREDRIKSSON, 1972).

Este mecanismo foi organizado em três etapas distintas:

- i. Inicialmente ocorreria a formação da fase sólida secundária na interface sólido primário/ líquido;
- ii. Transformação do sólido primário em secundário na interface entre essas duas fases;
- iii. Difusão, através da fase sólida secundária, com o crescimento da fase sólida secundária para a fase sólida primária.

Para as ligas de ferro, a fase sólida primária é a ferrita e a fase sólida secundária é a austenita, sendo a reação descrita pela equação (8):

De acordo com Padilha e Guedes (2004) no início da reação peritética, a austenita nucleia-se na interface líquido/ferrita, crescendo ao redor da ferrita. Esta etapa ocorre rapidamente e é controlada por difusão na fase líquida.

De acordo com os mesmos autores a etapa seguinte consiste no total envolvimento da ferrita pela austenita, passando a crescer austenita em direção à ferrita e ao líquido, ao que se denomina transformação peritética (ver Stefanescu, 2006). Deve ocorrer difusão através da austenita para a continuidade da transformação, pois esta fase possui composição química intermediária entre a ferrita (fase primária) e o líquido. Porém a difusão em sólido é mais lenta que nos líquidos, o que provoca redução na velocidade da transformação. Assim, dependendo das condições de resfriamento, a transformação peritética pode ou não ser completada, podendo resultar, ao final da solidificação, na presença de ferrita e de austenita.

Existem muitas evidências de que, em certas regiões, as dendritas de ferrita e o líquido mantêm-se em contato, não havendo o envolvimento completo da dendrita de ferrita, o que permitiria que a reação ocorresse mais rapidamente quando comparada à transformação, situação em que a ferrita permanece isolada do líquido. Porém, mesmo que a ferrita tenha contato com o líquido, a reação peritética tende a se tornar cada vez mais lenta à medida que prossegue (FREDRIKSSON, 1972; PADILHA E GUEDES, 2004).

A austenita, uma vez nucleada, passa a crescer em direção ao líquido e à ferrita primária. Durante o seu crescimento a austenita causa a segregação, para o líquido e para o interior das dendritas de ferrita, dos elementos estabilizadores de ferrita (FOLKHARD, 1984).

Esta segregação pode supersaturar o líquido com elementos ferritizantes, promovendo a nucleação de ferrita. Assim, ocorreria a nucleação simultânea, a partir do líquido, de ferrita e austenita e, ao mesmo tempo, a austenita cresceria para a ferrita (PADILHA E GUEDES, 2004).

A susceptibilidade à formação de trinca a quente na solidificação trata-se de um importante aspecto metalúrgico relacionado ao modo de solidificação. A tendência à formação de trincas deve-se à segregação para o líquido de P, S e outros elementos que promovem a formação de fases com baixo ponto de fusão, visto que a solubilidade destes elementos é maior na ferrita que na austenita, fazendo com que haja menor segregação interdendrítica, reduzindo a tendência à formação de trincas. A Figura 17 apresenta o efeito da concentração de P, S e relação Cr_{eq}/Ni_{eq} na formação de trincas durante a solidificação (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Observa-se que composições com relação Cr_{eq}/Ni_{eq} maiores que 1,5 ou com P+S menores que 0,01% não são susceptíveis à formação de trincas (possuem a ferrita como fase primária). Contudo, para ligas com relação Cr_{eq}/Ni_{eq} menores do que 1,5, os teores de P e S devem ser rigidamente controlados.

Figura 17. Efeito do %P+%S e da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} na ocorrência de trincas na solidificação (FREDRIKSSON, 1972).

2.3.3 Distribuição dos elementos de liga durante a solidificação da zona fundida

O modo de solidificação e a velocidade de resfriamento (na solidificação e no estado sólido) da zona fundida tem significativa influência na distribuição dos elementos de liga nos aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni (PADILHA; GUEDES, 2004).

a) Solidificação da austenita como fase primária

Os modos de solidificação do tipo I e II representam as ligas com solidificação com austenita primária, e essas ligas são caracterizadas por possuírem elevadas relações Ni_{eq}/Cr_{eq} , na qual a solidificação inicia e termina com a formação de austenita.

De acordo com Padilha e Guedes (2004) tanto o cromo como o níquel tendem a se concentrar no líquido durante o processo de solidificação quando este se inicia com a formação de dendritas primárias de austenita. Ainda, para ligas que apresentam maiores concentrações de elementos ferritizantes e/ou menor presença em sua composição de elementos austenitizantes, com solidificação ainda iniciando com a formação de austenita, a segregação de cromo e níquel para o líquido poderia proporcionar condições para a formação de ferrita a partir do líquido nos estágios finais de solidificação. Com a formação de outra fase sólida, no caso a ferrita, haveria uma partição dos elementos concentrados no líquido interdendrítico entre a fase primária (austenita) e a fase sólida interdendrítica (ferrita).

Segundo os mesmos autores, a condução de um estudo de solidificação direcional relativo à microsegregação de Cr, Ni e Mo em aços inoxidáveis AISI 304 e 316, que iniciam sua solidificação com formação da austenita, demonstraram que os elementos ferritizantes Cr e Mo segregavam para o líquido, enquanto o níquel apresentava coeficiente de partição maior que a unidade, ou seja, as regiões interdendríticas permaneceram enriquecidas em Cr e Mo e empobrecidas em Ni. Esta distribuição explica a ocorrência de ferrita nas regiões interdendríticas de ligas que iniciam a solidificação com formação de austenita e a sua estabilização à temperatura ambiente.

b) Solidificação da ferrita como fase primária

Para as ligas com solidificação da ferrita como fase primária observa-se que a ferrita pode apresentar-se, após a solidificação, no eixo das dendritas ou em posições interdendríticas. No início da solidificação, quando esta ocorre com a formação de ferrita, o níquel segrega-se para o líquido mais intensamente que o

cromo. Em determinado estágio de solidificação, alcança-se uma concentração de níquel no líquido suficiente para que seja possível a nucleação de austenita, dando início à reação peritética. Assim, a nucleação da austenita ocorre na interface ferrita/líquido, crescendo a austenita para ambas as fases (PADILHA E GUEDES, 2004).

Durante o crescimento da austenita para o líquido, o comportamento, quanto à distribuição dos elementos de liga, é semelhante ao das ligas que iniciam a solidificação com a formação desta fase, ocorrendo a segregação de Cr, Ni, Mo e outros elementos para o líquido, possibilitando assim a formação de ferrita nas últimas regiões a solidificar. Com o crescimento da austenita para a ferrita primária ocorre segregação de cromo e outros elementos ferritizantes para o interior da dendrita primária de ferrita e o enriquecimento da austenita em níquel. Assim, a ferrita é estabilizada pela segregação, principalmente de cromo, para o interior das dendritas durante a reação peritética (PADILHA E GUEDES, 2004; FOLKHARD, 1984).

2.3.4 Efeito da velocidade de resfriamento no modo de solidificação

Como citado anteriormente, a velocidade de resfriamento no estado sólido e a velocidade de crescimento na solidificação das ligas Fe-Cr-Ni influenciam na microestrutura da zona fundida, assim como a composição química e no modo de solidificação (PADILHA; RIOS, 2002; PADILHA; GUEDES, 2004).

As relações de Cr_{eq}/Ni_{eq} correspondem à transição na solidificação primária de austenita para ferrita e vice-versa, sob diferentes condições de resfriamento. Em peças fundidas e lingotes (baixo gradiente térmico), esta transição se daria para relações de Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,43 e 1,50, em lingotamento contínuo (médio gradiente térmico) para relações Cr_{eq}/Ni_{eq} próximas a 1,50 e para alta velocidade de solidificação (alto gradiente térmico), como soldagem a arco para relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,50 e 1,55. A Figura 18 apresenta resultados que evidenciam para maiores velocidades de solidificação a tendência à formação de austenita como fase primária, e destaca-se que na região hachurada foi observada a formação simultânea de ferrita e austenita (SUUTALA, 1983). Por outro lado, Fredrikson

Figura 19. Efeito da velocidade de resfriamento na quantidade de ferrita- δ presente em ligas com diferentes modos de solidificação (PEREIRA; BEECH, 1979).

No início da solidificação com a formação de dendritas de austenita (Figura 19), a ferrita, quando presente, situa-se nas regiões interdendríticas, como consequência da segregação de elementos promovedores de ferrita para essas regiões. Com isso, menores velocidades de crescimento da austenita causam segregação mais intensa desses elementos, aumentando assim, tanto a tendência à formação como também a quantidade de ferrita presente na estrutura. Entretanto,

se aumentar a velocidade, não haveria tempo para a partição desses elementos entre as fases líquida e sólida e, assim, a austenita permaneceria mais empobrecida em níquel e enriquecida em cromo, ocorrendo o inverso na fase líquida nas condições próximas a de equilíbrio. Desse modo, ocorreria uma redução na relação Cr_{eq}/Ni_{eq} no líquido e, portanto, uma menor tendência à formação de ferrita (PEREIRA; BEECH, 1979).

Nas ligas em que a solidificação se inicia com a formação de ferrita, a transição para austenita pode ocorrer durante a solidificação, através de uma reação peritética ou ainda por uma transformação no estado sólido. Em ambos os casos as transformações dependem de difusão no estado sólido, o que as torna relativamente lentas. Nessas ligas foram observadas maiores quantidades de ferrita presentes na microestrutura após o resfriamento até a temperatura ambiente para maiores velocidades de resfriamento, como mostrado nas Figuras 19 (a) e 19 (b). Esse comportamento se deve a tempos mais curtos para a difusão e, portanto, menor tendência para que a transformação peritética se completasse e para que ocorresse a transformação da ferrita em austenita no estado sólido (PEREIRA; BEECH, 1979).

Para a ocorrência da reação peritética devem coexistir líquido e fase primária (pró-peritética). Quanto maior a quantidade de interface dessa fase para uma determinada fração volumétrica solidificada, maior a tendência da reação peritética se completar, visto que a etapa de transformação, envolvendo difusão no estado sólido, apresentará menor duração (PADILHA; GUEDES, 1994).

A nucleação da fase primária depende da velocidade de resfriamento, e quanto maior ela for mais refinada será a estrutura. Entretanto, velocidades de resfriamento muito elevadas podem provocar a supressão da fase primária, formando-se, nesses casos diretamente a fase sólida secundária, com composição metaestável (PADILHA; RIOS, 2002).

Assim, define-se que é favorecida a obtenção de estruturas com menores quantidades de ferrita- δ , ao empregar altas velocidades de resfriamento no campo onde coexistem a fase pró-peritética e o líquido e baixas velocidades de resfriamento quando se tem a presença de duas fases sólidas (FREDRICKSSON, 1972).

De acordo com Campos Filho e Davies (1978) a distribuição do soluto é influenciada diretamente pela taxa de resfriamento e pela velocidade de solidificação da liga. Esta abordagem sob a perspectiva da soldagem implica na condição de que o aporte térmico de soldagem é inversamente proporcional a taxa de resfriamento e a velocidade de solidificação. Desse modo, ocorre que a característica operacional do processo influencia na distribuição e segregação de elementos de liga. A Figura 20 apresenta esquematicamente as diferenças entre os perfis de soluto obtidos em diferentes condições de solidificação, onde é mostrado o perfil obtido por resfriamento em equilíbrio, e um perfil com elevada e outro com baixa taxa de solidificação.

Figura 20. Esquemático de distribuição de soluto a partir de um líquido de concentração inicial C_0 com $K_0 < 1$ para: (a) resfriamento em equilíbrio; (b) elevada velocidade de solidificação; (c) baixa velocidade de solidificação (CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978).

2.4 Fase sigma

De acordo com a literatura (PADILHA; RIOS, 2002; HSIEH; WU, 2012; SEDRIKS, 1996; ANDRADE, 2006; FERREIRA, 2009; ESCRIBA et al, 2009) os elementos de liga presentes na composição química do aço inoxidável são adicionados para elevar a sua resistência à corrosão, mas podem acarretar na precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma (σ), fase qui (χ) e fases de Laves. A fase σ é a principal fase intermetálica em termos de degradação do material, pois sua precipitação diminui consideravelmente a resistência à corrosão

dos aços inoxidáveis. Ainda, a literatura (PADILHA et al, 2002; TEDESCHI et al, 2010; ESCRIBA et al, 2006) define que a precipitação da fase σ pode ocorrer por causa de processos industriais de produção (ciclos térmicos de soldagem, tratamentos térmicos ou fundição) ou devido às condições de operação do componente (operação em determinadas faixas de temperaturas onde ocorre a precipitação).

2.4.1 Caracterização da fase sigma nos aços inoxidáveis

Os diferentes aços inoxidáveis classificam-se em função da estrutura cristalina, podendo ser do tipo ferrítica, austenítica, duplex (ferrítica-austenítica) e martensítica. Ainda há a classe dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, que podem ter estrutura cristalina austenítica ou martensítica. Cada classe de aço inoxidável possui características e aplicações específicas que estão diretamente relacionadas com o tipo de estrutura cristalina. Os aços inoxidáveis que utilizam Cr e Mo para auxiliar na resistência à corrosão estão sujeitos à precipitação da fase σ , que pode precipitar na matriz e/ou nos contornos de grão, causando significativos impactos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (DAVISON et al., 1993; FERREIRA, 2009).

A fase σ possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) com 30 átomos por célula unitária, e é rica em elementos estabilizadores da ferrita (cromo, molibdênio e silício). A Figura 21 mostra a estrutura cristalina TCC da fase σ numa estrutura cristalográfica complexa denominada de fase de Frank-Kasper, composta por interstícios tetraédricos com estequiometria A_2B , onde A e B representam elementos de transição da tabela periódica. O elemento A é pobre em elétrons da camada eletrônica “d” e tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC) em seu estado puro, apresentando maior raio atômico que o elemento B, e preferência por sítios com menor número de coordenação. O elemento B é rico em elétrons da camada eletrônica “d” e tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC) em seu estado puro (VILLANUEVA et al, 2006; JOUBERT, 2008).

Figura 21. Estrutura cristalina da fase σ onde (a) em um sistema Fe-Cr, “A” corresponde ao cromo e “B” corresponde ao ferro; (b) Representação esquemática dos sítios tetraédricos (JOUBERT, 2008).

No sistema Fe-Cr o constituinte “A”, correspondente ao cromo, varia entre 45 e 50% em peso na fase σ . A Tabela 3 apresenta a estrutura e composição da fase σ .

Segundo a literatura (PADILHA; RIOS, 2002; ZINGALES et al, 1985) a precipitação da fase σ se inicia nos contornos de grãos ou nas regiões de interface (especialmente em junções triplas), em uma faixa de temperatura entre 700 °C e 900 °C. Na composição química dos aços inoxidáveis há elementos de liga que favorecem a formação da fase σ (cromo, manganês, molibdênio, tungstênio, vanádio, silício, nióbio, titânio e tântalo) e aqueles que inibem a sua formação (níquel, cobalto, alumínio, carbono e nitrogênio).

Tabela 3. Composição química e características da fase sigma nos aços inoxidáveis.

Fase	Célula unitária	Átomos por célula	Parâmetros de rede (nm)	Composição
Sigma	TCC	30	$a = 0,87 - 0,92$ $c = 0,45554 - 0,48$	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$

Material	Composição química da fase σ (% em peso)					Fórmula
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	
AISI 316L	55	29	5	11	---	$(FeNi)_x(CrMo)_y$

Fonte: (HSIEH; WU, 2012).

A Figura 22 mostra o diagrama de equilíbrio Fe-Cr onde se observa que a solidificação inicia-se com a formação da ferrita- δ , que possui estrutura cristalina CCC. O cromo reduz o campo de existência da austenita (γ), devido ao seu efeito ferritizante, estabilizando a ferrita para teores acima de 13% de cromo. O ponto de formação da fase σ no diagrama de equilíbrio é atingido para temperaturas inferiores a 850 °C para ligas contendo 20 - 70% Cr, quando expostas a temperaturas entre 500 e 850 °C. Destaca-se ainda que, com altos teores de cromo, a fase σ começa a precipitar a partir da ferrita- δ a aproximadamente 820 °C (FOLKHARD, 1984; PADILHA; RIOS, 2002).

Figura 22. Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (FOLKHARD, 1984).

2.4.2 Cinética de precipitação da fase sigma

A cinética de precipitação da fase σ ocorre de forma diferente para as distintas classes de aços inoxidáveis. Sabe-se que a precipitação da fase σ ocorre mais rapidamente para os aços inoxidáveis duplex, em seguida para os ferríticos, e por último, a cinética mais lenta de precipitação da fase σ ocorre para os austeníticos (VILLANUEVA et al., 2006).

2.4.2.1 Cinética para o aço inoxidável duplex

Nos aços inoxidáveis duplex a precipitação de fase σ ocorre para uma faixa de temperatura entre 650 e 950 °C, atingindo a máxima velocidade de precipitação a 850 °C, transformando praticamente toda a ferrita em poucas horas. A alta susceptibilidade à precipitação de fase σ dos aços inoxidáveis duplex é associada à composição da ferrita presente na microestrutura do aço, rica em elementos formadores da fase sigma (Cr, Mo e Si) e pobre em elementos que dificultam sua precipitação (C, N e Ni).

A formação da fase σ no aço inoxidável duplex é mais rápida e completa do que no aço inoxidável ferrítico, apesar deste último possuir a ferrita mais rica em elementos formadores da fase σ . Isto ocorre devido à reação eutetóide do tipo: $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{\text{secundária}}$; esta reação demanda de uma quantidade mínima de elementos formadores da austenita (principalmente Ni, N e C) na composição do aço. Com isso, a nova austenita formada da reação eutetóide é pobre em Cr, Mo e N, se comparada com a austenita formada originalmente, fato que acarreta na redução da resistência à corrosão. A Figura 23 mostra esquematicamente a sequência de precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex (PADILHA; RIOS, 2002; HSIEH; WU, 2012; VILLANUEVA et al., 2006).

Figura 23. Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis duplex (VILLANUEVA et al., 2006).

2.4.2.2 Cinética para o aço inoxidável ferrítico

No aço inoxidável ferrítico a precipitação da fase σ ocorre para uma faixa de temperatura de 600 a 900 °C, e a precipitação inicia-se nos contornos de grãos, principalmente nos pontos triplos, com uma morfologia arredondada. Observa-se que na matriz dos grãos a nucleação da fase σ é desprezível enquanto a precipitação acontece nos contornos de grãos, porém, após a saturação dessas regiões, ocorre de forma mais significativa a precipitação dessa fase intermetálica no interior dos grãos, com uma morfologia facetada. A Figura 24 mostra a sequência de precipitação da fase σ no aço inoxidável ferrítico (PADILHA; RIOS, 2002; HSIEH; WU, 2012; VILLANUEVA et al., 2006).

Figura 24. Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis ferríticos (VILLANUEVA et al., 2006).

2.4.2.3 Cinética para o aço inoxidável austenítico

Nos aços inoxidáveis austeníticos, por possuírem níquel em sua composição química, a precipitação da fase σ pode ser visualizada através do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, conforme mostra a Figura 25. Observa-se que, basicamente, quatro fases sólidas são formadas neste sistema: austenita (γ), ferrita (α e δ), martensita (α') e fase sigma (σ). A formação da fase σ é proporcional ao teor de cromo, porém, observa-se que é inversamente proporcional ao teor de níquel, reduzindo sua formação conforme se aumenta o teor desse elemento de liga.

Figura 25. Diagrama ternário Fe-Cr-Ni (PADILHA et al., 2007).

Aços inoxidáveis com estrutura totalmente austenítica possuem uma cinética de precipitação de fase σ muito lenta, e de acordo com inúmeros trabalhos publicados (VILLANUEVA, 2006; FERREIRA, 2009; SONG et al., 1996; PADILHA; RIOS, 2002; HSIEH; WU, 2012; PASSOS; OTUBO, 2010; CUI; LUNDIN, 2007; JANG; LEE, 2012; KIM et al., 2011; SCHWIND et al., 2000; SILVA et al., 2010; FALS, 1995), são necessárias centenas ou milhares de horas na faixa de temperatura de precipitação para que ocorra a formação significativa da fase σ . Existem três principais motivos para essa característica:

- i. A fase σ é precipitada após a precipitação de carbonetos e/ou nitretos, já que o carbono e o nitrogênio são insolúveis na fase σ ;
- ii. A fase σ é formada por elementos de solução sólida substitucional no aço, e a difusão desse tipo de elemento é muito lenta na austenita;
- iii. A fase σ possui uma estrutura cristalina complexa, incoerente com a austenita, acarretando em formação mais lenta do precipitado.

A fase σ precipitada a partir da austenita forma-se nos contornos de grãos, especificamente nos pontos triplos, com uma morfologia de plaquetas, conforme mostra a Figura 26.

Figura 26. Identificação da fase sigma nos contornos de grãos e nos pontos triplos dos grãos (PADILHA; RIOS, 2002).

Existem aços inoxidáveis austeníticos que possuem certo teor de ferrita- δ em sua composição, tais como na condição de fundido ou soldado. E a precipitação da fase σ a partir da ferrita- δ é preferencial e significativamente mais rápida, visto que a difusão do cromo e do molibdênio é cerca de 100 vezes mais rápida na ferrita do que na austenita. A decomposição da ferrita- δ ocorre do mesmo modo citado para os aços inoxidáveis duplex, através de uma reação eutetóide do tipo: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Isto ocorre devido à composição química da ferrita- δ , rica em elementos facilitadores para a formação da fase σ . Tem-se também que a fase σ formada a partir da ferrita- δ possui uma composição química mais rica em Cr, Mo e Si do que a formada a partir da austenita nos contornos de grão. A Figura 27 apresenta um esquema de precipitação da fase σ nos aços inoxidáveis austeníticos, e a Figura 28 mostra a precipitação da fase σ no interior das dendritas de ferrita- δ de um aço AISI 316LN em ensaio de fluência (VILLANUEVA, et al., 2006; PUJAR et al., 1999; SASIKALA et al., 2004; BATISTA et al., 2010; HSIEH; WU, 2010).

Figura 27. Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos contendo ferrita- δ (PADILHA; RIOS, 2002).

Figura 28. Precipitação da fase sigma no interior da ferrita delta de um aço inoxidável AISI 316LN (PADILHA; RIOS, 2002).

O tempo de precipitação da fase σ em um aço inoxidável AISI 308L com teor de ferrita- δ de aproximadamente 8% é inferior a 0,3 horas a 800 °C. Na mesma condição, a precipitação da fase σ a partir da austenita é superior a 30 horas. A precipitação da fase σ ocorre em tempo inferior a 10 minutos para um aço inoxidável com teor de ferrita- δ entre 24% e 27%. A Figura 29 mostra o diagrama TTT para a condição acima (FOLKHARD, 1984; PADLHA; RIOS, 2002; HSIEH; WU, 2012).

Figura 29. Diagrama TTT de precipitação da fase σ em aço tipo 308L solubilizado.

Apresenta-se com teor de ferrita- δ de: (a) 8%; (b) 24% – 27%. Nas Figuras, a curva (A) é a precipitação a partir da ferrita- δ , e (B) a partir da austenita (FOLKHARD, 1984).

2.5 Corrosão em aços inoxidáveis com a presença das fases γ , δ e σ

Sedriks (1996) afirma que o estudo de resistência à corrosão trata-se de um problema multidisciplinar, uma vez que envolve o conhecimento do meio corrosivo, da microestrutura do material e de seu comportamento eletroquímico. É possível confirmar tal afirmação a partir de estudos que trataram de tais variáveis (CONEJERO et al., 2009; CUI; LUNDIN, 2005, 2007; DADFAR et al., 2007; MAGNABOSCO, 2001; SAHLAQUI et al., 2004; SILVA et al., 2010; TAN et al., 2011; TEREDA et al., 2006, 2008; WHITE, 1992). Tendo em vista estas variáveis, descreve-se a seguir ocorrências de corrosão preferencial de fase em aços inoxidáveis com a presença das fases γ , δ e σ com distintos desempenhos sobre corrosão seletiva.

Magnabosco (2001) ressalta que uma microestrutura bifásica composta pela austenita (γ) e ferrita delta (δ), característica dos aços inoxidáveis duplex (AID) e também para a zona fundida da solda de uma liga AISI 316L, pode sofrer dissolução preferencial de uma das fases pela formação de células galvânicas localizadas. Entretanto, deve-se considerar também que o ataque seletivo a uma das fases não deve ser consequência exclusiva do par galvânico, mas também com influência dos diferentes comportamentos eletroquímicos das duas fases, aspectos microestruturais, como área de interfaces δ / γ , largura das bandas de ferrita e austenita e diferenças de orientação cristalográfica.

Em defesa desta tese, cita-se a seguir estudos que demonstram as mais frequentes e distintas ocorrências de corrosão seletiva das fases que compõe a zona fundida da solda de um aço inoxidável AISI 316L.

Magnabosco (2001) relata estudos com aços inoxidáveis duplex do tipo SAF 2205 solubilizado (microestrutura composta pelas fases γ e δ , semelhante à zona fundida da solda do aço inoxidável AISI 316L) onde ocorreu corrosão seletiva em soluções de 4 N H_2SO_4 com adições de até 2 N HCl, com a ferrita sendo dissolvida em potenciais próximos ao de corrosão, enquanto que a austenita seria dissolvida em potenciais próximos ao de passivação da liga.

Por outro lado, Modenesi (2001) cita um estudo em uma usina de fabricação de uréia onde se avaliou o processo corrosivo em soldas com estrutura bifásica (δ/γ) de aço inoxidável do AISI 316L, e a corrosão localizada caracterizou-se pela dissolução preferencial da ferrita- δ .

Já CUI (2007) demonstrou em seu estudo que os aços inoxidáveis austeníticos com estrutura bifásica sofrem ataque preferencial da austenita em solução de 6% FeCl_3 a 75 °C, na condição em que a liga caracteriza-se pela solidificação com austenita primária e a ferrita com uma microestrutura dendrítica/celular.

Hsieh e Wu (2012) descrevem que a precipitação da fase σ reduz a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis para os mecanismos de corrosão por pite, intergranular e por fresta. Os autores ainda destacam que a corrosão por pite frequentemente ocorre em regiões onde houve o empobrecimento do teor de cromo, em função da precipitação da fase intermetálica. A precipitação de fase σ refinada ocorre na interface entre as fases γ/δ e induz ao efeito galvânico entre as fases γ e σ , onde, como regra geral, ocorre a corrosão preferencial da austenita.

Uma característica típica para microestruturas de aços inoxidáveis com a presença das fases γ , δ e σ é a precipitação da fase σ e da austenita secundária (γ_2) a partir da ferrita- δ através de uma decomposição eutetóide ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Esta transformação de fase resulta em uma austenita secundária empobrecida em Cr e Mo, proporcionando a corrosão preferencial desta fase (HSIEH, WU; 2012).

Kobayashi e Wolynech (1999) apud Magnabosco (2001) demonstraram que aços inoxidáveis contendo na sua microestrutura austenita, ferrita- δ , sigma e austenita secundária são extremamente susceptíveis à corrosão localizada na

interface entre a austenita e a fase sigma, justamente porque a austenita secundária formada nestas interfaces é pobre em molibdênio e cromo, apresentando filme passivo de baixa resistência e causando a corrosão seletiva desta fase.

Destaca-se que Magnabosco (2001) concluiu em sua tese de doutorado que a corrosão por pite em solução 3,5% NaCl do aço SAF 2205, com microestrutura bifásica γ/δ (incluso σ e γ_2), se dá por corrosão seletiva de fases ou regiões empobrecidas em cromo e molibdênio, como nas interfaces sigma/matriz. Isto ocorre porque a interface entre as fases austenita secundária/sigma caracteriza-se como local de maior fragilidade da película passiva, o que proporciona a nucleação de pites por quebra da película passiva nestas regiões. Uma vez nucleados, os pites cresceriam pela corrosão seletiva das regiões empobrecidas em cromo e molibdênio.

Adicionalmente à conclusão descrita por Magnabosco (2001), estudos demonstram que a corrosão por pite está intimamente relacionada à microestrutura, e sugere-se que a formação de pites, ou ao menos sua iniciação, pode ocorrer através de um fenômeno de corrosão seletiva. Para exemplificar, a Figura 30 mostra que os pites formados acompanham a morfologia, e no fundo do pite pode-se observar o relevo da fase não corroída (KOBAYASHI, WOLYNEC, 1999; TSHAI, CHEN, 2000; MAGNABOSCO, 2001).

Figura 30. Pites nucleados de acordo com a morfologia das fases. Visto em a) pite nucleado e ao fundo a fase não corroída; b) Pites nucleados em função da morfologia das fases (MAGNABOSCO, 2001).

Diversos outros estudos demonstram que a presença da fase sigma é o principal fator para a redução da resistência à corrosão por pite, principalmente devido ao empobrecimento em Cr e Mo da zona adjacente ao precipitado. Ainda, é

destacado que a nucleação do pite é mais provável na austenita secundária do que nas fases ferrita- δ e austenita originais (NILSSON, WILSON, 1993; NILSSON et al, 1994; NILSSON et al., 1995; CUI, 2007). NILSSON et al. (1995) demonstrou em seu estudo que a austenita secundária possui menor teor de Cr, Mo e N, característica que explica sua maior susceptibilidade à corrosão por pite.

Os estudos de Mudali e Dayal (2000) e de CUI (2007) demonstraram que a precipitação da fase σ em amostras soldadas e envelhecidas dos aços inoxidáveis AISI 316L e 316H produziram parâmetros eletroquímicos menos nobres para o potencial de pite, quando comparado a amostras da mesma liga sem a precipitação da fase σ , e que a nucleação e crescimento do pite ocorreu da interface entre a austenita e ferrita- δ em direção a austenita. A Figura 31 mostra pites nucleados na austenita para uma microestrutura composta pelas fases δ , γ , σ e γ_2 .

Figura 31. Pites nucleados na austenita de um aço AISI 316L com 4,5% de teor de ferrita- δ em solução de 6% FeCl_3 a 75 °C (CUI, 2007).

2.6 Precipitação de outras fases intermetálicas

É comum que aços inoxidáveis da classe austenítica possuam determinado teor de ferrita- δ na microestrutura da matriz, mesmo após a solubilização. Apesar da ferrita- δ ter características magnéticas e de corrosão indesejáveis, sua presença na

zona fundida de peças soldadas tem efeito positivo, pela sua maior capacidade de dissolver elementos formadores de eutéticos de baixo ponto de fusão (Nb, Si, P e S), quando comparado com a austenita (PESSANHA, 2011).

Durante a exposição dos aços inoxidáveis austeníticos a faixas de temperatura entre 500 °C e 900 °C ocorre a precipitação de fases, que podem ser classificadas em dois grupos: carbonetos e fases intermetálicas (HSIEH; WU, 2012; PADILHA; RIOS, 2002).

Normalmente formam-se carbonetos de cromo e outras três fases nos aços inoxidáveis austeníticos: fase sigma (σ), fase qui (χ) e fases de Laves. A presença das fases σ e χ é geralmente negativa por contribuírem na fragilização do material e no empobrecimento da matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V. A fase do tipo de Laves, embora também acarrete em perda de ductilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Ti e Nb, causa considerável empobrecimento em sua microrregião quando precipitada (MARSHALL, 1984; SEDRIKS, 1996; MUDALI, DAYAL; 2000).

A Figura 32 representa um diagrama TTT para o aço inoxidável AISI 316L onde são mostrados os precipitados que se formam para a faixa de temperatura de 500 °C e 900 °C: M_6C , $M_{23}C_6$, Fe_2Mo (η), χ e σ .

Figura 32. Diagrama TTT mostrando a precipitação de fases intermetálicas para o aço AISI 316L (SEDRIKS, 1996).

Carbonetos

De acordo com Padilha e Guedes (2004) o carbono tem pouca solubilidade na matriz dos aços inoxidáveis austeníticos e como consequência, em condições adequadas, ocorre a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, onde M representa Cr, Fe, Mo e Ni ou de carbonetos do tipo MC, onde M representa o Ti, Nb e/ou V. O carboneto $M_{23}C_6$ possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC) e para a liga AISI 316L possui composição química em torno de 63%Cr – 18%Fe – 14%Mo – 5%Ni, que corresponde aproximadamente a $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$. Outros carbonetos que podem se formar, contudo, com menos frequência, são M_6C e M_7C_3 .

Os carbonetos precipitam mais rapidamente que as fases intermetálicas por causa da alta difusividade intersticial do carbono, sendo fortemente influenciada pelo seu teor na liga. A precipitação para a liga 316L ocorre em poucos minutos em uma faixa de 650 °C a 750 °C, exceto se houver alguma fase intermetálica já precipitada, fator que acarreta no empobrecimento de Cr e Mo na matriz, desfavorecendo a formação dos carbonetos (LIPPOLD; KTECKI, 2005).

Os contornos de grãos, contornos de maclas e discordâncias são os locais mais favoráveis para a precipitação de carbonetos. Destaca-se que altas temperaturas de solubilização assim como deformações a frio podem favorecer a precipitação de carbonetos na matriz (FOLKHARD, 1984).

De acordo com Marshall (1984) a presença de carbonetos na matriz dos aços inoxidáveis austeníticos é indesejável visto que este precipitado causa a corrosão intergranular através do fenômeno de sensitização. Entretanto, a presença de carbonetos nos contornos de grãos dificulta o escorregamento dos grãos, aumentando a resistência à fluência.

Fase qui (χ)

A fase qui (χ) possui estequiometria $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ou $Fe_{35}Ni_3Cr_{13}Ti_{17}$ e estrutura cúbica, com composição similar à da fase σ , mas ao contrário desta, a fase χ pode dissolver o carbono. Ainda, a faixa de precipitação da fase χ é relativamente mais estreita e mais alta do que a da fase σ (550 °C a 900 °C) e

depende do teor de Mo do aço. Por dissolver o carbono, no passado a fase χ foi classificada como um carboneto do tipo $M_{18}C$ (HSIEH; WU, 2012; PADILHA; RIOS, 2002).

A precipitação da fase χ ocorre principalmente nos contornos de grãos, contornos de maclas incoerentes com a matriz, discordâncias, e quando o material é deformado a frio. A fase χ precipita antes da fase σ devido à sua habilidade de dissolver o carbono, e a mesma também acarreta numa fragilização para o aço inoxidável quando precipitada (PADILHA; RIOS, 2002).

Fase de Laves (η)

Segundo Sedriks (1996) a fase de Laves (η) é formada basicamente por dois elementos de liga e são caracterizados por possuírem uma estrutura hexagonal compacta e estequiometria A_2B . Esta fase é estável em temperaturas abaixo de 815 °C e sua estabilidade depende do teor de Mo, Ti e Nb. As fases de Laves mais comuns para aços inoxidáveis austeníticos são: Fe_2Mo , Fe_2Ti , Fe_2Nb ; ou uma combinação das três fases, como $Fe_2(Mo, Ti, Nb)$.

Nitretos

A presença de nitretos na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos geralmente é prejudicial, uma vez que o empobrecimento de nitrogênio da matriz devido à formação de nitretos, pode desestabilizar a austenita, favorecendo a formação de ferrita- δ e precipitação de outras fases intermetálicas (HSIEH; WU, 2012; PADILHA; RIOS, 2002).

Para a classe dos austeníticos, os nitretos podem aparecer de duas formas: (a) nitretos primários do tipo MN (M podendo ser Zr, Ti, Nb e V) formados em aços estabilizados contendo quantidades residuais de nitrogênio (0,1% em peso); (b) nitretos secundários do tipo M_2N (M podendo ser Cr e Fe), que precipita nos aços inoxidáveis contendo teores de nitrogênio (em peso) entre 0,1% e 0,9%.

Os nitretos MN tem a mesma estrutura cristalina que os carbonetos MC, mas são mais estáveis e normalmente não dissolvem durante a solubilização. Os nitretos podem também dissolver alguns elementos da matriz, tais como Fe, Cr e Ni. Ainda, os nitretos precipitam normalmente nos contornos de grãos, dentro dos grãos ou nas discordâncias (HSIEH; WU, 2012; PADILHA; RIOS, 2002).

2.7 Corrosão dos aços inoxidáveis

2.7.1 Principais mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis

Sedriks (1996) e Roberge (2000) relatam estudos sobre ocorrências de manutenção na indústria química, indicando que mais de 52% da demanda de manutenção de equipamentos e tubulações estavam relacionados a problemas de corrosão. Dentre estes, os mecanismos de corrosão de maior incidência foram corrosão uniforme (18%); corrosão sob tensão (37%); corrosão por pite (25%); e corrosão intergranular (12%), conforme mostra a Figura 33.

Figura 33. Mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis na indústria química. (ROBERGE, 2000).

a) Corrosão uniforme

De acordo com Roberge (2000) a corrosão uniforme é caracterizada pelo ataque corrosivo efetuado igualmente sobre toda a superfície ou uma ampla fração da área total. A corrosão uniforme é a mais importante forma de corrosão relacionada ao desgaste, contudo, é relativamente fácil mensurar e prevenir sua ocorrência, e são raros os acidentes atribuídos a este mecanismo de corrosão.

A fragilização e impedimento de formação da película protetora, a camada passiva, é freqüentemente o fator que conduz à corrosão uniforme. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada com a formação de uma película passivadora na superfície do material, e quando estas ligas são expostas a meios ácidos sem oxigênio dissolvido (ácido clorídrico, ácido fosfórico ou ácido sulfúrico) a formação da camada passiva é dificultada ou impedida e o material corrói uniformemente (ROBERGE, 2000).

O acabamento superficial brilhante ou polido dos aços é comprometido quando estes são corroídos uniformemente, evidenciando que a superfície foi atacada. Alterações no acabamento superficial podem indicar que houve uma quebra da camada passiva e desse modo uma avaliação mais detalhada, visando a integridade da estrutura, deve ser efetuada. Isto é necessário porque se o ataque corrosivo generalizado for negligenciado, a superfície do aço torna-se áspera e outras e mais graves formas de corrosão podem ocorrer (PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000).

b) Corrosão intergranular

Segundo Fontana (1987) a microestrutura dos metais é normalmente composta de grãos, separados pelos contornos de grãos. A corrosão intergranular trata-se de um ataque localizado ao longo dos contornos de grão, enquanto o interior do grão mantém-se intacto. O material pode ser atacado através dos grãos ou de seus contornos, o que é conhecido como corrosão transgranular ou intergranular, respectivamente. Entretanto, o ataque corrosivo nas ligas metálicas ocorre preferencialmente nos contornos de grãos (intergranular).

O ataque corrosivo à liga depende do potencial dos defeitos cristalinos e/ou da heterogeneidade química do material. A corrosão intergranular é geralmente associada com efeitos de segregação química (impurezas têm a tendência de se concentrar nos contornos de grãos) ou com precipitados de fases específicas nos contornos. Para tanto, a principal causa da corrosão intergranular nos aços inoxidáveis está relacionada à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos

de grão, fenômeno conhecido por sensitização (PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996; FOLKHARD, 1989; FONTANA, 1987).

De acordo com Davison, Debold e Johnson (1993) a sensitização é caracterizada pela formação de finos e frágeis precipitados de carbonetos ricos em cromo, nos contornos de grão, enquanto as regiões adjacentes aos contornos de grão se tornam empobrecidas de cromo devido à velocidade de difusão do cromo ser menor que a do carbono. Modenesi (2001) complementa afirmando que em uma exposição a um ambiente corrosivo, os próprios carbonetos não seriam atacados, mas sim a fina região empobrecida de cromo, pois esta é menos resistente à corrosão. De acordo com Mariano (1997) os precipitados de carbonetos apresentam a composição $M_{23}C_6$, onde M corresponde a $Fe_{0,2-0,3}Cr_{0,7-0,8}$, ou seja, os carbonetos contêm de 70-80%Cr em peso, enquanto a matriz adjacente aos contornos apresenta teores abaixo de 12%Cr em peso, tornando-se suscetíveis à corrosão intergranular.

A formação destes precipitados é representada metalurgicamente através dos diagramas tempo-temperatura-sensitização (TTS). O grau de sensitização e a suscetibilidade à corrosão intergranular depende principalmente do teor de carbono, da composição do aço, basicamente, do tempo de permanência do aço na faixa de temperatura de sensitização, o que na prática depende da taxa de resfriamento. A Figura 34 representa o efeito da temperatura sobre o tempo necessário para sensitizar aços inoxidáveis austeníticos com diferentes teores de carbono (American Welding Society - AWS, 1999; DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993).

Figura 34. Diagrama TTS para um aço inoxidável austenítico do tipo 18-10, efeito devido à precipitação de $M_{23}C_6$ (PADILHA; GUEDES, 2004).

De acordo com a AWS (1999) a corrosão intergranular de um aço inoxidável quando soldado e posteriormente exposto a certos meios corrosivos ocorre pelo fato que o material pode ser atacado rapidamente em regiões da zona termicamente afetada (ZAC), ligeiramente afastadas da solda e paralelas a esta. A solda dos aços inoxidáveis é realizada, dependendo do processo de soldagem, em faixas de temperaturas em que o processo de sensitização ocorre. E essa faixa de temperatura, de acordo com Sedriks (1996), são intervalos entre 500 e 700°C para os austeníticos, e acima de 900°C para os ferríticos. Modenesi (2001) na Figura 35 esquematiza o processo de sensitização de um aço inoxidável soldado.

Figura 35. Sensitização da ZAC de um aço inoxidável austenítico soldado. Modificado de (MODENESI, 2001).

A sensitização que ocorre devido à soldagem é observada em uma faixa intermediária da ZAC, conforme mostra a Figura 36, destacando-se que é justamente nesta posição da junta soldada que a exposição às condições de temperatura e tempo é alcançada para a ocorrência do fenômeno de sensitização (SEDRIKS, 1996).

Figura 36. Esboço da ZAC de um aço inoxidável sensível à soldagem (SEDRIKS, 1996).

A prevenção da sensibilidade é obtida mediante o uso de elementos de liga que precipitem com o carbono no lugar do cromo (Ti ou Nb) ou através do uso de ligas com mais baixo teor de carbono. Pode-se ainda realizar tratamentos térmicos de solubilização ou estabilização, para reparar ou prevenir a precipitação de carboneto de cromo (AWS, 1999; SEDRIKS, 1996; AWS, 1999; MARIANO, 1997).

c) Corrosão por pite

A corrosão por pite trata-se de um ataque localizado de uma superfície passiva devido à presença de íons agressivos no eletrólito, principalmente Cl^- , Br^- e I^- , com diâmetro variando de alguns microns até alguns milímetros, podendo perfurar o material em um espaço de tempo relativamente curto (MUDALI; PUJAR, 2002; FONTANA, 1987; PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE 2000; SEDRIKS, 1996).

De acordo com Roberge (2000) a corrosão por pite é considerada uma forma mais perigosa do que a corrosão uniforme, isto porque este mecanismo é difícil de detectar ou prevenir. A morfologia dos pites pode variar, como mostra a Figura 37. Com base em dados experimentais, ROBERGE (2000) afirma que os tipos mais frequentes de pites são os pites profundos (estreito e profundo), oclusos (plano ou perfuração abaixo da superfície) e hemisféricos (raso e largo).

Figura 37. Tipos comuns de pites (American Society for Testing and Materials – ASTM G46, 2005).

O mecanismo de nucleação e propagação do pite está associado com uma descontinuidade localizada na camada passiva, geralmente em regiões mais susceptíveis ao ataque quando em contato com o ambiente corrosivo (Davison et al., 1993).

Para que ocorra a nucleação de um pite é preciso que o material esteja em contato com um meio agressivo com potenciais capazes de quebrar a camada passiva. Consideram-se duas teorias para a nucleação de pite: teoria da adsorção e teoria da quebra local da camada passiva (DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993).

A teoria da adsorção considera que a formação de um *pite* ocorre em consequência de uma adsorção competitiva entre oxigênio e íons de halogênios, e o potencial em que acontece a nucleação é aquele no qual a adsorção de ânions agressivos atinge uma concentração crítica. A teoria da quebra local da camada passiva basicamente assume que a nucleação de um pite ocorre devido a algum tipo de quebra da camada passiva, ocasionando a dissolução local da película. Existe ainda a influência do sulfeto de manganês (MnS) na nucleação de pite nos aços inoxidáveis, pois devido a redução do pH no interior do pite, ocorre a dissolução de inclusões como MnS, pela reação $\text{MnS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$, e o H_2S

pode se dissolver nos íons S^{2-} ou HS^- , que aceleram o ataque corrosivo (DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993; FONTANA, 1987; GEORGE; SHAIKH, 2002).

Com a quebra da camada passiva o mecanismo de corrosão por pite é iniciado devido à formação de uma pilha de corrosão entre a superfície externa (passiva e catódica) e o interior da cavidade (ativa e anódica). Essa pilha é formada em função da presença de oxigênio e de íons agressivos em diferentes concentrações, dentro e fora do *pite*. Sendo pequena a relação de superfície anodo/catodo, a velocidade de corrosão localizada pode se tornar elevada e as cavidades ficam rapidamente profundas, mesmo que a quantidade total de metal que se dissolve seja pequena. A Figura 38 exemplifica o processo de corrosão por pite, onde o metal M é corroído por uma solução de NaCl com determinado teor de oxigênio dissolvido. Ocorre uma rápida dissolução no interior do pite enquanto o oxigênio reage com os elétrons na superfície adjacente (MUDALI; PUJAR; 2002; GEORGE; SHAIKH, 2002).

Figura 38. Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite em uma solução aerada de NaCl (ZANETIC, 2006).

A propagação do pite envolve a dissolução do metal e a manutenção da elevada acidez da solução no fundo do pite pela hidrólise dos íons do metal dissolvido, considerando-se que o ácido presente no interior do pite causa o esgotamento do oxigênio. A reação de dissolução do metal no interior do pite

($M \rightarrow M^{+n} + ne$) é balanceada pela reação de redução do oxigênio que ocorre nas superfícies adjacentes ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$). Esta dissolução produz um excesso de carga positiva M^{+n} , responsável pela migração de íons cloreto para manter a eletro-neutralidade. Com isto, tem-se no interior do pite uma alta concentração de M^+Cl^- que resulta na hidrólise: $M^+Cl^- + H_2O = MOH + H^+Cl^-$. Percebe-se que ocorre a formação de ácido clorídrico, o que diminui o pH no interior do pite e aumenta a dissolução do metal. Trata-se, portanto, de um processo autocatalítico. A teoria de propagação do pite prevê que no interior do pite tem-se uma solução com baixo pH, estabilizando os íons de metais, enquanto que o restante da superfície do material está submetido a uma solução com pH mais elevado, fator que permite a manutenção da camada passiva. O crescimento do pite também é acelerado pelo efeito galvânico devido à pequena área anódica do interior do pite ligada com uma grande área catódica formada no restante da superfície do material (DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993).

A resistência à corrosão por pite é dependente da composição química do material, e pode-se obter uma maior resistência a esse mecanismo de corrosão através do uso de certos elementos de liga. Os principais elementos de liga utilizados para proporcionar aos aços inoxidáveis uma melhor resistência à corrosão por pite, quando adicionados na liga em proporções adequadas, são: cromo, níquel, molibdênio, tântalo, titânio, nitrogênio e tungstênio. Há aqueles elementos de liga que diminuem a resistência dos aços inoxidáveis à formação de *pites*, tais como o cobre e o enxofre. A adição de Mo (acima de 2%, como no caso do aço AISI 316) e de Ni, assim como a redução da quantidade de inclusões e precipitados, reduzem a incidência de corrosão por pites (MUDALI; PUJAR, 2002; PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996).

A literatura (MUDALI; PUJAR, 2002; GEORGE; SHAIKH, 2002) afirma que existe uma relação empírica para prever a resistência à corrosão por pite, conhecida como *Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)*, de acordo com a composição química do material, apresentada pela equação (9).

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (\text{eq. 9})$$

A equação 9 para o cálculo do PREN foi elaborada em função dos principais elementos de liga quanto ao aumento da resistência à corrosão por pite e por fresta (cromo, molibdênio e nitrogênio). Quanto maior o valor do PREN obtido no cálculo, melhor será a resistência à corrosão por *pites* do material (SEDRIKS, 1996).

d) corrosão por fresta

Semelhante ao mecanismo de corrosão por pite, a corrosão por fresta caracteriza-se por ocorrer devido ao acúmulo de soluções em uma pequena abertura (denominada de fresta), e esta solução fica estagnada na fresta, tornando-se pobre em oxigênio e ácida (devido à hidrólise dos íons metálicos). Desse modo, não é de se estranhar que as variáveis metalúrgicas que levam ao aumento da resistência à corrosão por pite geram aumento na resistência à corrosão em fresta (como teores elevados de cromo, molibdênio e nitrogênio, além de inexistência de pontos fracos na película passiva, como a presença de inclusões e de regiões empobrecidas em cromo na matriz). A corrosão por fresta é comumente observada na indústria e ocorre geralmente em assentos de válvulas, depósitos superficiais, flanges, parafusos, elementos de fixação e revestimentos (SEDRIKS, 1996).

e) Corrosão sob tensão

Corrosão sob solicitações mecânicas diz respeito a um tipo de corrosão que se produz por efeito combinado de uma ação mecânica e de um meio corrosivo específico. Na ausência da ação mecânica, a corrosão pode se manifestar (não caracterizando-se como CST), mas de modo bem menos agressivo. Destaca-se ainda que a fissuração sob tensão induzida por meio corrosivo provoca uma ruptura frágil do material metálico. Os principais fenômenos de fissuração sob tensão de metais, induzida por meio corrosivo são: fragilização pelo hidrogênio, corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga. (SEDRIKS, 1996; FONTANA, 1987).

As tensões residuais que causam corrosão sob tensão são geralmente provenientes de operações de soldagem e deformações a frio. As tensões aplicadas são devidas a condições de operações de equipamentos, como a pressão de

trabalho de vasos de pressão, trocadores de calor e tubulações industriais. Os aços inoxidáveis austeníticos são sensíveis à corrosão sob tensão em ambientes que contenham íons halogênios, variando esta sensibilidade em função da concentração e da temperatura do meio (SEDRIKS, 1996; FONTANA, 1987).

2.7.2 Estudo da corrosão por técnicas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos de corrosão são métodos amplamente utilizados para avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de um material em resistir à corrosão quando exposto a certo meio. Dentre as inúmeras técnicas eletroquímicas para o estudo da corrosão, destaca-se a técnica de polarização, utilizada neste estudo. A curva obtida após a varredura de potencial fornece uma indicação sobre a resistência do material à passagem de corrente. Quanto mais alto for o potencial, medido em relação a um eletrodo de referência, correspondente ao aparecimento de uma corrente elétrica ou quanto menor a densidade de corrente no potencial ao redor do valor do potencial medido em circuito aberto, melhor será o sistema (BARD; FAULKNER, 2001; KELLY et al., 2003; WOLYNEC, 2003; MAGNABOSCO, 2001).

De acordo com Kelly et al. (2003) a obtenção da curva de polarização pelo uso de um potenciostato é um método eletroquímico desenvolvido para se medir a velocidade de corrosão. O potenciostato pode ser utilizado potenciodinamicamente, onde o potencial é aumentado continuamente e a corrente é registrada simultaneamente, ou potenciostaticamente, quando a corrente é medida após certo tempo para um dado potencial. Desse modo, a variação da corrente em função do potencial é denominada curva de polarização, potenciodinâmica ou potencioestática.

Segundo Wolynec (2003), para aços inoxidáveis analisa-se a curva de polarização com base nas regiões de comportamento catódico e de comportamento anódico. A região anódica é composta por: região ativa, passiva e transpassiva. A Figura 39(a) representa uma típica curva de polarização anódica potenciodinâmica. A transição do estado ativo para passivo de um metal ocorre a uma densidade de corrente crítica (i_{crit}), e corresponde ao valor máximo da corrente necessária para que ocorra a passivação. O potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao potencial no qual o somatório das velocidades das reações catódicas é igual ao somatório

das velocidades das reações anódicas. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é um parâmetro que permite avaliar a velocidade de corrosão de um dado material e corresponde ao somatório das correntes catódicas ou das correntes anódicas no potencial E_{corr} , de modo que no potencial de corrosão a densidade de corrente que atravessa a célula é zero.

De acordo com Wolynech (2003) a região ativa caracteriza-se por reunir as condições nas quais ocorre a dissolução do material para o meio, sendo que o material tem o comportamento de um metal não-passivo, ou seja, a densidade da corrente aumenta com o aumento do potencial, de acordo com a relação de Tafel. Na região passiva ocorre a formação de uma película protetora sobre a superfície do metal, proveniente do produto de corrosão (metal/íon, metal/óxido, metal/hidróxido), ocorrendo um equilíbrio dinâmico entre a superfície do metal e os íons em solução, dando início a região anódica passiva. Nessa região a densidade de corrente é praticamente independente do potencial, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão. A região transpassiva indica a dissolução da película passiva, seguida da corrosão do material metálico, onde o cromo apresenta maior oxidação (Cr VI). Nessa região, as correntes podem apresentar a “passivação secundária”, onde a corrente é relativamente alta, não correspondendo a uma passivação propriamente dita (WEST, 1986).

Quando o meio apresenta cloreto, brometo, entre outros, ocorre a ruptura localizada da película passiva, dando origem à corrosão por pite. O potencial onde ocorre a nucleação e crescimento de pelo menos um pite é denominado potencial de pite (E_p). Sua determinação é feita através do ponto, a partir do qual, a corrente aumenta bruscamente a partir da corrente passiva. Tais potenciais são, normalmente, inferiores ao potencial de transpassivação, como mostra a Figura 39(b) o ponto E_p (MAGNABOSCO, 2001).

E_{trans} : potencial de transpassivação E_p : potencial de pite E_{O_2/OH^-} : potencial de equilíbrio para O_2/OH^-

Figura 39. Curvas de polarização potenciodinâmica (WOLYNEC, 2003).

Vale destacar que o estudo de corrosão com o uso de células eletroquímicas convencionais fornece uma resposta que representa a média ponderada dos diferentes contribuintes da superfície analisada, já que possui uma área relativamente grande. Estudos localizados de corrosão são possíveis pelo uso de microcélulas eletroquímicas, onde a área da superfície exposta é drasticamente reduzida. Com base em inúmeras publicações de aplicação de microcélula, ficou evidente a potencialidade da técnica para estudos de grãos, contornos de grãos, microrregiões de solda, estudos de inclusões e de um único pite de corrosão, filmes finos e ultrafinos, regiões passivadas, e outros. Outras vantagens que são relacionadas ao uso de micro-células são: baixo estresse mecânico do material de interesse; apenas a área exposta à varredura da amostra é investigada, sendo que o restante da superfície da amostra fica inalterado; baixo consumo de eletrólito; permite o estudo de praticamente qualquer quantidade de amostra metálica (Hamelmann; Lohrengel, 2001). As técnicas eletroquímicas de corrosão com o uso de micro-células para diferentes aplicações foram extensivamente descritas em inúmeros trabalhos (ALENCAR et al., 2010; ANDREATTA et al., 2004, 2009, 2016; AKITA, 2009; AKITA et al., 2011; ARJMAND; ADRIAENS, 2011, 2014; ASSI; BÖHNI, 1999; ABODI et al., 2016; BILMES; LLORENTE, 2006; BÖHNI; SUTER; SCHREYER, 1995; GARCIA et al., 2008; HASSEL; LOHRENGEL, 1997;

HAMELMANN; LOHRENGEL, 2001; KRAWIEC et al., 2004, 2005, 2008; LOHRENGEL et al., 2001; MARTIN et al., 2008; MENNUCCI et al., 2011; PEREDA et al., 2011; PERREN et al., 2001; SUTER; BÖHNI, 1997; SUTER et al., 2001; VIGNAL et al., 2007).

2.7.3 Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão

A resistência à corrosão de uma liga metálica está diretamente relacionada com sua composição química e para os aços inoxidáveis a Figura 40 esquematiza o efeito dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica (SEDRIKS, 1996; ROBERGE, 2000; PADILHA; GUEDES, 2004).

Figura 40. Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica (ROBERGE, 2000).

Folkhard (1984), Padilha e Guedes (2004), Roberge (2000), Sedriks (1996) enfatizam a influência dos vários elementos de liga presentes na composição química dos aços inoxidáveis sobre o comportamento em processos corrosivos:

Cromo (Cr)

O cromo é o elemento formador da camada passiva nos aços inoxidáveis, sendo observada sua existência a partir de teores de 10,5%, e com o aumento de sua quantidade a camada passiva se fortalece e fica mais homogênea. Quando alcançados teores entre 25-30% a resistência à corrosão é extremamente alta e a máxima resistência à oxidação em alta temperatura é obtida. A Figura 41 mostra o aumento da resistência à corrosão por pite proporcionalmente ao teor de cromo.

Figura 41. Efeito do teor de cromo no potencial de pite de uma liga Fe-Cr em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C (SEDRIKS, 1996).

Entretanto, o aumento no teor de cromo desestabiliza a austenita (favorece a formação de ferrita- δ e das fases intermetálicas σ e χ) e aumenta a atividade do carbono (favorece a formação de $M_{23}C_6$).

Níquel (Ni)

Em termos de corrosão o elemento Ni é eficiente em proporcionar a repassivação, especialmente em meios redutores. Assim como o cromo este elemento diminui consideravelmente a corrente de passivação. A Figura 42 ilustra a influência do teor de níquel na resistência à corrosão por pite.

Este elemento auxilia também na resistência à corrosão sob tensão em soluções contendo MgCl_2 , entretanto, para teores entre 8 a 10% ocorre uma diminuição da resistência à corrosão sob tensão. Destaca-se ainda que o Ni aumenta a atividade do carbono.

Figura 42. Efeito do teor de níquel no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C (SEDRIKS, 1996).

Molibdênio (Mo)

O Mo é um elemento que possui um efeito positivo sobre a resistência à corrosão em meios contendo íons cloreto por induzir a reconstituição da película passiva quando esta tende a se dissolver, proporcionando um aumento da resistência à corrosão por pite e corrosão em frestas. A Figura 43 apresenta o efeito do Mo no potencial de pite.

Contudo, o teor de Mo a ser adicionado na liga é limitado devido à influência na formação de ferrita- δ , fase σ , fase χ e Fe_2Mo .

Figura 43. Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr-13%Ni em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C (SEDRIKS, 1996).

Carbono (C)

O elemento carbono promove a corrosão intergranular, sendo este mecanismo de corrosão diretamente proporcional ao teor de C.

Silício (Si)

O silício diminui a resistência à corrosão localizada devido as partículas de SiO_2 serem atacadas preferencialmente. Em solução sólida, o Si aumenta a resistência à corrosão.

Manganês (Mn)

O Manganês pode influenciar negativamente de forma significativa a nucleação da corrosão por pite, através da solubilização de inclusões de MnS, onde o H_2S formado pode se dissolver nos íons S^{2-} ou HS^- , que aceleram o ataque corrosivo. De forma positiva, o Mn ajuda a diminuir os efeitos negativos relativos da ferrita- δ , da fase σ e diminui as atividades do C e do N na austenita.

Titânio (Ti) e Nióbio (Nb)

Estes elementos de liga são adicionados nos aços inoxidáveis com o objetivo de reduzir a corrosão intergranular, exercendo a função de se combinar com o carbono de modo a evitar a ocorrência do processo de sensitização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Identificação do metal de base e de adição

Como metal de base utilizou-se a liga ASTM A-240 TP 316L com espessura de 15,80 mm (5/8"). O uso de uma chapa espessa teve como objetivo submeter a amostra a uma significativa quantidade de passes de solda e consequentemente a um ciclo térmico de soldagem multipasse, reproduzindo na prática o que as indústrias de base praticam para união do aço.

O arame de soldagem utilizado foi da classe ASME II C/AWS SFA 5.9 (2013) do tipo ER316L com $\varnothing$ 1,2 mm. A Tabela 4 apresenta a composição química do metal de base e do metal de adição utilizado conforme certificado do fabricante.

Tabela 4. Composição química do metal de base e de adição.

Amostra	Elementos (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	Al	Cu
Chapa A-240-316L	0,021	18,14	8,06	2,009	1,34	0,036	0,001	0,43	0,003	0,092
Arame ER 316L	0,022	18,79	11,23	2,5	1,62	0,023	0,015	0,7	...	0,06

3.2 Soldagem das amostras

Para todas as condições de soldagem utilizou-se da mesma preparação da junta, com chanfro em V e ângulo de chanfro de $60 \pm 2^\circ$, abertura de raiz e nariz de chanfro de 2,5 mm e 2,0 mm, respectivamente.

As amostras foram soldadas pelo processo MIG nos modos de transferência metálica: pulsado, spray, curto-circuito.

Com base na especificação do código ASME IX (2013) item QW-409 foi calculada a energia de soldagem (E), que se trata de um parâmetro que quantifica a energia introduzida no metal de base por unidade de comprimento do cordão de solda, mostrada na equação (10).

$$E = \frac{\text{voltagem} \times \text{amperagem} \times 60}{\text{veloc.} - \text{de} - \text{soldagem}(\text{cm} / \text{min})} \quad (\text{eq. 10})$$

O modo pulsado e curto-circuito apresentaram diluição média de 24% e 32%, respectivamente, enquanto que a diluição média do modo spray foi de 42%. Em função da mais alta corrente de soldagem o modo spray apresenta maior penetração do cordão de solda, resultando em maior diluição. A Figura 44 mostra a preparação da junta e a quantidade de passes e camadas projetados para a soldagem das amostras.

Figura 44. Caracterização da junta soldada típica.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de soldagem utilizados para os três diferentes modos de transferência metálica. Destaca-se que foi utilizado um gás inerte como atmosfera protetora da poça de fusão cuja composição é composta por uma mistura binária com 98% de argônio e 2% de oxigênio (98% Ar + 2% O₂), e com uma vazão de 15 L/min medidos na tocha usando um fluxômetro.

Tabela 5. Parâmetros de soldagem utilizados.

Modo de transferência do metal	Metal Depositado	Densidade média de Corrente (A)	Tensão de Soldagem (V)	Distância média bico de contato-peça (DBCP)	Velocidade Média de Soldagem (cm/min)	Energia de Soldagem média (KJ.cm ⁻¹)
	Classe Diâmetro					
Curto-circuito	ER316L Ø 1,2 mm	160 ^{±5,5}	21 ^{±0,8}	10 mm	25 ^{±3,9}	8,06 ^{±0,5}
Spray	ER316L Ø 1,2 mm	250 ^{±7,5}	28 ^{±1,1}	18 mm	40 ^{±4,5}	10,5 ^{±0,6}
Pulsado	ER316L Ø 1,2 mm	140 ^{±5,0}	25 ^{±0,7}	15 mm	33 ^{±3,1}	6 ^{±0,3}

¹ Parâmetros fixos não foram apresentados na tabela, tais como gás de soldagem e tipo/polaridade da corrente de soldagem.

² Grau de confiança de 90%.

3.3 Preparação metalográfica

A Tabela 6 apresenta as variáveis que determinam o procedimento de preparação metalográfica das amostras para as diferentes condições e objetivos de análise microestrutural. Os parâmetros classificados como fixos não foram apresentados na Tabela 6, e referem-se ao corte das amostras com policorte (cut-off) e o embutimento em baquelite.

Tabela 6. Preparação metalográfica das amostras.

Aplicação	Lixamento (granulometria)	Polimento (equipamento, pasta, granulometria)	Ataque químico / tempo (min)
Microscopia ótica	100, 200, 320, 400, 600, 800, 1200, 2000	Mecânico manual	Água régia / 2,0
Ensaio de polarização potenciodinâmica		Pasta de diamante 9 μ m; 3 μ m Alumina 0,3 μ m; 0,05 μ m	Sem ataque
MEV fase sigma¹	P320 25N 15 min P600 25N 5 min	Politriz semi-automática: Pasta de diamante 9 μ m; 30N; 30 min; 150 RPM 3 μ m; 20N; 20 min; 150 RPM 1 μ m; 20N; 20 min; 150 RPM Alumina 0.05 μ m; 20N; 60 min; 150 RPM	Sem ataque

¹ Executado em politriz ECOMET 300PRO cabeçote automet 300

3.4 Caracterização da junta soldada

Inicialmente, cada junta soldada foi inspecionada e caracterizada quanto ao aspecto visual e dimensional do cordão de solda, na região da face e da raiz, de modo a se estabelecer um padrão visual-dimensional e possíveis descontinuidades para cada modo de transferência metálica em estudo.

A microestrutura da zona fundida foi estudada com a finalidade de caracterizar conceitualmente o tipo de solidificação (fase primária), a morfologia e fração volumétrica da ferrita- δ . Para tanto, utilizou-se dos conceitos que envolvem a relação Cr_{eq} e Ni_{eq} , técnicas de análise de soldabilidade como o diagrama de Schaeffler e o diagrama WRC-92, e também a consideração de conceitos como parâmetros para análise da zona fundida, tais como velocidade de resfriamento, segregação dos elementos de liga durante a solidificação, e aporte térmico de soldagem.

O teor de ferrita- δ de cada amostra soldada foi quantificado pela técnica de ferritoscopia com o uso do ferritoscópio Fischer modelo MP3-GAB1 inspecionando-se a vista obtida na Figura 45 através de um corte transversal das amostras. E para

cada junta soldada realizou-se a medição em duas áreas distintas da zona fundida: na face da solda, e na raiz da solda. Em cada área efetuou-se cinco medidas, descartando-se o maior e menor valor, e a média ponderada dos três valores medidos representou a fração volumétrica da ferrita- δ naquela posição.

A técnica de microscopia ótica (MO) foi usada para caracterização da morfologia de solidificação da zona fundida em suas diferentes regiões (raiz, face, camadas de enchimento da zona fundida, interface entre solda / metal de base). Primeiramente foi obtida uma imagem macrográfica da junta soldada para, posteriormente, registrar imagens micrográficas de cada região de interesse da zona fundida.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microanálise química (EDX) foram aplicadas na identificação das fases e precipitados intermetálicos, especificamente a fase sigma. Para alcançar o objetivo, o MEV foi utilizado no modo BSE (backscattered electrons), assim a imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de alguma imagem topográfica (contraste em função do relevo) principalmente se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Até o presente momento e até onde foi possível realizar a revisão bibliográfica, o uso do MEV no modo BSE não foi reportado na literatura para a identificação da fase sigma quanto à sua morfologia e tamanho do precipitado na zona fundida de uma junta soldada.

3.5 Determinação de parâmetros eletroquímicos do metal de base AISI 316L como padrão de referência para microrregiões

Da literatura atual facilmente se obtém parâmetros eletroquímicos para o metal de base AISI 316L, onde o uso de células eletroquímicas convencionais fornece uma resposta que representa a média ponderada dos diferentes contribuintes da superfície analisada, já que possui uma área relativamente grande. No entanto, quando se trata da varredura de microrregiões, o comportamento médio da superfície pode não ser semelhante ao observado com células eletroquímicas convencionais em função da maior influência dos microconstituintes no comportamento eletroquímico do aço. Ao considerar este conceito, o estudo do

comportamento eletroquímico da liga AISI 316L em microrregiões necessitou de um empenho para projetar e construir uma microcélula eletroquímica. Após término da construção do dispositivo, inúmeros ensaios com o metal de base foram realizados para demonstrar a reprodutividade dos parâmetros eletroquímicos obtidos.

Ressalta-se que principalmente a partir da década de 1990 em diante a pesquisa e desenvolvimento da área do conhecimento de eletroquímica foi altamente produtiva no que se refere a projetos de dispositivos para o estudo de corrosão em microrregiões. Este fato evidenciou-se, além dos artigos científicos, pela revisão do estado da técnica sobre microcélulas eletroquímicas para o estudo de microrregiões (CITIES SERVICE OIL AND GAS CORPORATION, 1998; DACCO SCIENCE, 2000; ELECTRAWATCH INC, 2011; GENERAL MOTORS CORPORATION, 1983; INSTITUT IMENI, 1988; KENNETH CLAYSON, 1966; NIPPON STEEL CORPORATION, 1988, 1989, 1990; ORONZIO DE NORA S.A, 1990; POLIMER ALLOYS LLC, 2002; SECRETARY OF THE NAVY, 1967, 1998; TOTAL REFINAGE DISTRIBUITON S.A, 1991; SIPO CHINA, 2014; UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION, 2005).

O projeto conceitual da microcélula teve como base características operacionais já consagradas de outros desenvolvimentos de microcélulas para o estudo de microrregiões (AKITA, 2009, 2011; ANDREATTA; FEDRIZZI, 2016; ANDREATTA et al., 2003, 2004, 2009; ALENCAR et al., 2010; BIRBILIS et al., 2005; BÖHNI et al., 1995, 2000, 2001; GARCIA et al., 2008a, 2008b; LOHRENGEL et al., 2001, 2004; PEREDA et al., 2011; SANCHEZ et al., 2010; SILVA et al., 2011; SUTER; BÖHNI, 1998; VIGNAL et al., 2007). Ainda, a atual microcélula eletroquímica desenvolvida neste estudo reuniu requisitos de novidade, atividade inventiva e aplicação industrial que caracterizaram a sua patente, sob o requerimento de patente sob registro nº. PI BR 10-2014-012647-3 e PI BR 10-2016-024247-9, ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

O projeto da microcélula teve como foco sua aplicação em juntas soldadas em uma área exposta à varredura de $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, ou seja, com diâmetro de 1,0 mm na ponta do microcapilar. Esta área engloba em torno de 1000 grãos do aço AISI 316L (considerando para tamanho de grão ASTM G = 8), sendo satisfatório para o estudo de corrosão em microrregiões da zona fundida de um aço inoxidável.

O sistema portátil de ensaio eletroquímico de corrosão em microrregiões trata-se de um arranjo de três eletrodos: um eletrodo de calomelano saturado com

diâmetro de 6,0 mm, como eletrodo de referência; um arame de platina platinizado (para aumento da área superficial) com diâmetro de 0,2 mm, como contra-eletrodo; e a amostra soldada como eletrodo de trabalho.

Um destaque deste dispositivo refere-se ao fornecimento do eletrólito em fluxo contínuo para a execução do ensaio, operacionalizado através de um reservatório de eletrólito com controle por gotejamento. Assim, o fluxo contínuo entra no corpo da microcélula por um furo com 5,0 mm e escoam até sofrer uma redução para um canal de 1,0 mm de diâmetro, causando a turbulência do fluido e renovação do mesmo na ponta do microcapilar. A Figura 46 mostra esquematicamente o sistema da microcélula portátil de ensaio eletroquímico de corrosão para avaliação de microrregiões.

Figura 45. Sistema portátil de ensaio eletroquímico de corrosão em microrregiões e seus componentes (patente requerida no INPI com registro nº. BR10-2014-012647-3).

O microcapilar da microcélula eletroquímica possui uma camada de silicone em sua ponta, denominada almofada de silicone, que tem por objetivo impedir a entrada de ar atmosférico. A entrada de ar atmosférico torna inválidos os resultados

dos ensaios eletroquímicos de corrosão porque pode causar outros mecanismos de corrosão (como fresta), alterando a corrente que circula no ensaio e, conseqüentemente, os parâmetros eletroquímicos (ANDREATTA; FEDRIZZI, 2016). A Figura 46 mostra o microcapilar com a aplicação da almofada de silicone.

Figura 46. Microcapilar da microcélula eletroquímica com almofada de silicone. Visto em (a) microcapilar com $\varnothing 430\mu\text{m}$, e em (b) microcapilar com $\varnothing 1\text{mm}$.

A validação dos resultados da microcélula eletroquímica foi atribuída à reprodutividade de seus parâmetros eletroquímicos para o metal de base AISI 316L. Para estabelecer um padrão de referência quanto ao comportamento eletroquímico do aço, utilizou-se de uma amostra da liga AISI 316L com preparação metalográfica conforme Tabela 6 em solução de 3,5% NaCl à temperatura ambiente (26 °C). A técnica de polarização potenciodinâmica foi executada para trinta amostras, com conclusão satisfatória e reprodutividade em 90% dos testes. Consideraram-se reprovados os ensaios que demonstraram: vazamento do eletrólito durante o ensaio; evidência de formação de bolhas no interior do microcapilar; indícios de corrosão por fresta entre a amostra e a borda do microcapilar.

A Figura 47 apresenta um conjunto de curvas de polarização potenciodinâmica e uma micrografia da área exposta à varredura após a conclusão do ensaio de corrosão, demonstrando pites nucleados em 3,5% NaCl sem a ocorrência de corrosão por fresta.

Figura 47. Reprodutibilidade dos resultados da microcélula eletroquímica. Observando em a) curvas de polarização e parâmetros eletroquímicos para a liga AISI 316L; b) fotomicrografia da área exposta à varredura após ensaio de corrosão.

3.6 Ensaios de corrosão

Foi feito um corte transversal em cada amostra soldada de tal modo que os ensaios de corrosão foram conduzidos na superfície proveniente deste corte,

conforme mostra a Figura 44. Desse modo, para os ensaios eletroquímicos de corrosão, foram selecionadas as microrregiões correspondentes à face da solda, à raiz, e à linha de fusão. O ensaio de imersão em cloreto férrico, evidentemente, avaliou a superfície da junta soldada como um todo.

3.6.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica usou como eletrólito a solução de 3,5% NaCl à temperatura ambiente ($25^{\pm 1}$ °C), sendo que a varredura iniciou-se em um potencial de 50 mV abaixo do potencial de circuito aberto (OCP), logo após 5 minutos de sua estabilização¹, com uma taxa de varredura de 2 mV/s, sendo conduzido o ensaio até o potencial de 1200 mV. A Figura 48 mostra o local de posição do microcapilar sobre a amostra soldada, que correspondeu à face da solda, linha de fusão e raiz da solda.

Figura 48. Representação da posição do microcapilar para execução dos ensaios de corrosão na face, raiz e linha de fusão da solda.

Um segundo estudo utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica consistiu em analisar o comportamento eletroquímico do aço antes da nucleação do pite. Para tanto, os ensaios de polarização foram interrompidos nos potenciais de 100 mV, 250 mV e 400 mV; potenciais inferiores ao E_{pit} , segundo o padrão de

¹ O potencial de circuito aberto (OCP) foi considerado estável quando alcançado uma variação igual ou inferior a ± 1 mV (ASTM G5).

referência. O objetivo desta etapa dos métodos de ensaio foi buscar compreender o comportamento eletroquímico da zona fundida (nos diferentes modos de transferência metálica) e sua relação com a fase inicial da corrosão localizada na solda da liga AISI 316L. De cada modo de transferência metálica, a raiz da solda foi a única microrregião avaliada nesta etapa. Utilizou-se o MEV no modo BSE para avaliar a área exposta à varredura após a conclusão do ensaio eletroquímico de corrosão. A Figura 49 mostra uma curva de polarização e os respectivos potenciais onde se interrompeu o ensaio.

Figura 49. Representação das curvas de polarização interrompidas em potenciais pré-estabelecidos para inspeção da área exposta à varredura, visto em (a) 100 mV; (b) 250 mV; (c) 400 mV.

3.6.2 Ensaio de imersão em cloreto férrico (FeCl_3)

O ensaio de corrosão por imersão teve como base a norma ASTM G-48 (2011) prática B, que estabelece o procedimento para ensaio de corrosão por pite em solução de cloreto férrico (6% FeCl_3) à temperatura ambiente ($25^{\pm 1} \text{ }^\circ\text{C}$), respeitando uma relação entre a área da amostra e o volume da solução de 35 mL/cm². São dois os objetivos com a execução desta técnica:

- a) Avaliar o comportamento simultâneo das diferentes microrregiões de uma junta soldada (face e raiz da solda, linha de fusão) quando expostas em uma solução que causa um processo de corrosão localizado. Este procedimento visa confirmar os parâmetros eletroquímicos obtidos isoladamente para cada microrregião, sendo que, teoricamente, a microrregião de parâmetros eletroquímicos menos nobres será a região mais degradada em um processo de corrosão onde toda a superfície da uma junta soldada estará exposta simultaneamente;
- b) Avaliar a influência da fase sigma no comportamento eletroquímico de microrregiões e na corrosão localizada da zona fundida. Esta técnica foi possível com a identificação e indexação das coordenadas de precipitados de fase sigma com o uso do MEV/BSE. O procedimento foi conduzido com o registro da micrografia das amostras nos tempos de imersão de: $t_0 = 0$ minutos (como soldado); $t_1 = 1440$ minutos; $t_2 = 2760$ minutos.

Destaca-se que os ensaios de imersão seguiram as diretrizes normativas aplicáveis (ASTM G1, 2003; ASTM G31, 2004b; ASTM G46, 2005; ASTM G48, 2015).

3.6.3 Inspeção da área exposta à varredura

Após a conclusão dos ensaios de polarização potenciodiâmica e de imersão em cloreto férrico as amostras foram inspecionadas por técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (EDX). Dessa

forma, se obtém a micrografia da área exposta à varredura associada aos parâmetros eletroquímicos para as condições onde se obteve o E_{pit} e também para o comportamento na região anódica passiva. Ainda, após os ensaios de imersão utilizaram-se as técnicas de caracterização microestrutural para avaliar a influência da fase sigma na corrosão localizada.

Desse modo foi possível avaliar a área exposta à varredura quanto ao comportamento em eletrólitos que causam a corrosão localizada, em diferentes etapas do processo de corrosão, para cada modo de transferência metálica do processo de soldagem MIG. Ressalta-se que também foi possível realizar uma análise qualitativa da degradação da composição química da amostra devido à corrosão. Isto foi feito ao realizar a microanálise química na região de corrosão localizada com baixa energia de interação do feixe de elétrons incidente na amostra (baixa energia, entre 10 KV e 15 KV), de modo que a composição química obtida no fundo do pite ou na região de corrosão localizada fosse relativa à superfície que sofreu degradação por corrosão, minimizando a influência da composição química da matriz. Para efeito de comparação qualitativa, a microanálise química também foi realizada para o metal de solda. Assim, podem-se analisar de forma comparativa as composições químicas do metal de solda e da área corroída, juntamente com as micrografias da área exposta à varredura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da junta soldada

Os corpos de prova, após a soldagem, foram inspecionados pela técnica de exame visual e dimensional de solda (EVS) com base nos critérios da norma ASME V (2013), Petrobrás N-1738 e da Fundação Brasileira de Tecnologia de Soldagem (FBTS). Conforme esperado, em função da mais alta energia de soldagem, o modo de transferência por spray resultou em uma junta soldada com maior penetração da raiz e altura do reforço. As amostras com transferência metálica nos modos pulsado e curto-circuito apresentaram uma penetração de raiz e altura de reforço de menor dimensões quando comparada ao modo de transferência por spray. Ainda, vale ressaltar que o modo de transferência pulsado resultou em uma junta soldada com perfil da face e da raiz da solda mais adequado aos critérios de inspeção visual. O principal fator para este resultado foi o uso de uma baixa (a menor) energia de soldagem, que além do melhor aspecto visual/dimensional, contribui também para uma melhor qualidade metalúrgica no que se refere à formação e estabilidade da camada passiva do aço inoxidável, como será visto no decorrer dos resultados desta tese. A Figura 50 mostra o aspecto visual da face e raiz de solda de cada modo de transferência metálica.

Figura 50. Exame visual e dimensional (EVS) do cordão de solda.

A união de metais por soldagem necessita ser cuidadosamente planejada porque o processo selecionado e suas respectivas configurações exercem influência sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Sob esta perspectiva foi avaliado o aporte térmico de soldagem, calculado com base nas características elétricas de cada processo. O aporte térmico representa o calor imposto por unidade de comprimento e, desse modo, trata-se de um parâmetro com significativa influência sobre a microestrutura resultante e os respectivos precipitados, como a fase sigma. O cálculo do aporte térmico demonstrou que o modo pulsado resultou em um valor mais baixo entre os modos avaliados, e o modo spray o mais elevado. O aporte térmico em ordem crescente foi de: 6,0 KJ/cm (pulsado); 8,1 KJ/cm (curto-circuito); 10,5 KJ/cm (spray). Observou-se que ao comparar o modo pulsado com o modo spray, o último caracterizou-se por um aporte térmico 43% superior, fator relevante para ser considerado ao avaliar as diferenças microestruturais das amostras soldadas entre os modos de transferência metálica.

A zona fundida de um aço inoxidável austenítico caracteriza-se por ser comumente composta por uma estrutura bifásica formada pelos microconstituintes ferrita- δ e austenita. A presença de ferrita- δ é necessária em determinado nível para que seja prevenida a ocorrência de trinca a quente durante a solidificação do metal de solda, descontinuidade que ocorre para uma microestrutura totalmente austenítica. Entretanto, o teor de ferrita- δ necessita ser controlado para aplicações assépticas, para meio corrosivo e aplicações de biomateriais, devido à sua propriedade magnética e que a partir da ferrita- δ pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas que degradam as propriedades do aço, tal como a fase sigma. A Tabela 7 apresenta os resultados da medição da fração volumétrica de ferrita- δ obtida por um ferritoscópio. A medição foi realizada na face e na raiz da solda, para as amostras de cada um dos modos de transferência metálica estudados.

A soldabilidade da junta soldada foi avaliada com base na técnica do diagrama de Schaeffler e do diagrama WRC-92. A partir destas técnicas calcularam-se os valores de cromo e níquel equivalentes, e juntamente com os valores da diluição da solda, pôde-se prever a fração volumétrica de ferrita- δ (*ferrite number*) e identificar a condição metalúrgica em que se encontra a zona fundida, referindo-se a descontinuidades de solidificação (trinca a quente), precipitação de fases intermetálicas, entre outros.

Tabela 7. Teor de ferrita- δ obtido por ferritoscópio.

Percentual de δ -ferrita no metal de solda		
Modo de transferência do metal	Localidade da medição	
	Raiz da solda	Face da solda
Curto-circuito	10,4 $\pm 0,2$	11,3 $\pm 0,2$
Spray	10,9 $\pm 0,1$	11,9 $\pm 0,1$
Pulsado	9,1 $\pm 0,1$	9,0 $\pm 0,1$

¹ Medição realizada com ferritoscópio digital Fischer.

² Grau de confiança de 90%.

A relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , para todas as condições de soldagem, indicou uma solidificação do tipo III ($1,5 < Cr_{eq}/Ni_{eq} < 2,0$), solidificação ferrítica-austenítica (FA), onde a fase primária na solidificação é a ferrita na forma de dendrita, e a austenita se forma posteriormente na interface ferrita/líquido. Destaca-se que na solidificação tipo III a austenita, após a nucleação como fase secundária, cresce para a ferrita e para o líquido, com a consequente segregação de elementos que promovem a ferrita tanto para o interior da dendrita como para o líquido, podendo, desta forma, estabilizar a ferrita no eixo da dendrita e, ainda, causar a formação de ferrita nos espaços interdendríticos.

O teor de ferrita- δ teórico (com base no diagrama WRC-92) apresentou um resultado de *ferrite number* igual a 9 ($\approx 9\%$) ao considerar as variáveis como composição química do metal de base e do metal de adição, e a diluição entre ambos. Considerando-se que os passes de enchimento e acabamento são depósitos de solda sobre solda, considerou-se o valor de cromo e níquel equivalente somente do metal de adição, uma vez que não há diluição com o metal de base, obtendo-se um valor igual a 10 para *ferrite number* nestas regiões. Obtém-se, desse modo, uma faixa entre 9-10 para *ferrite number* teórico, resultado dentro da faixa medida com o ferritoscópio, entre 8,9 a 12,0 para a fração volumétrica de ferrita- δ . A Figura 51 apresenta o diagrama de Schaeffler, o diagrama WRC-92 e a tabela de resultados da análise microestrutural da solda.

Identificação	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Relação Cr _{eq} /Ni _{eq}	Modo de solidificação	Teor de ferrita-δ (WRC-92)
Metal de base	19,3	11,30	Não aplicável	Não aplicável	Não aplicável
Metal de adição	21,05	13,05	Não aplicável	Não aplicável	Não aplicável
Amostra soldada: pulsado	20,5	12,80	1,60	Tipo III δ _{prim} + γ	9-10
Amostra soldada: curto-circuito	20,3	12,40	1,64	Tipo III δ _{prim} + γ	9-10
Amostra soldada: Spray	20,0	12,00	1,66	Tipo III δ _{prim} + γ	9-10

Figura 51. Análise microestrutural do metal de solda.

4.2 Exame microestrutural da junta soldada

4.2.1 Identificação dos microconstituintes da junta soldada

A caracterização dos microconstituintes da zona fundida foi realizada com o uso do MEV/BSE, que através do contraste obtido a partir do número atômico dos elementos presentes e da topografia, foi capaz de identificar o microconstituente austenita, que corresponde a matriz; o microconstituente ferrita-δ, com solidificação

na forma de dendritas; e o precipitado intermetálico sulfeto de manganês (MnS). Estes elementos são típicos de uma microestrutura de solda bruta de solidificação da classe dos aços inoxidáveis austeníticos. As micrografias obtidas pelo MEV/BSE são mostradas na Figura 52.

Figura 52. Micrografias das amostras soldadas observada em (a) identificação dos microconstituintes austenita, ferrita-δ e precipitado MnS; (b) morfologia da ferrita-δ para o modo de transferência curto-circuito; c) pulsado; d) spray.

Ainda, a microanálise química (EDX) determinou a composição química de cada uma das fases da zona fundida. A Tabela 8 apresenta os resultados.

Tabela 8. Composição química média das fases da zona fundida da solda.

Fase	Elementos de liga (% em peso)				
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
γ	17,1 ^{±4}	10,3 ^{±0,3}	1,8 ^{±0,1}	1,8 ^{±0,1}	0,6 ^{±0,1}
δ	23,0 ^{±5}	2,9 ^{±0,1}	3,2 ^{±0,1}	...	0,3 ^{±0,1}

¹ Grau de confiança de 90%.

4.2.2 Morfologia da ferrita- δ

A morfologia de solidificação da ferrita- δ se apresentou em forma de dendritas e de contorno de grão para os três modos de transferência metálica estudados. Conforme determinado pela literatura, a zona fundida de uma liga de aço inoxidável austenítico com a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} na faixa de 1,61 a 1,66 resulta na solidificação em ferrita primária com formação de austenita tanto nas etapas finais como já no estado sólido.

Entre os modos de transferência metálica estudados, o modo pulsado obteve a ferrita- δ com a menor fração volumétrica e com a morfologia mais refinada (ver Figura 53 e Tabela 7). Destaca-se que a morfologia de ferrita em espinha é predominante na microestrutura da zona fundida em que pode ser vista a ferrita de contorno de grão mais frequentemente na interface entre o metal de solda e o metal de base, e na microestrutura do passe de raiz. Ainda, ao observar a macrografia da junta soldada com foco para a geometria do cordão de solda fica evidente o maior controle do processo para a deposição do metal, quando comparado ao modo spray.

O modo spray apresentou uma ferrita- δ mais grosseira e em maior fração volumétrica (como previsto pela relação Cr_{eq}/Ni_{eq}), principalmente na região “b” da Figura 54, que se refere à posição da segunda camada da solda (no centro da zona fundida). Nesta região percebe-se que as bandas de austenita entre a ferrita- δ em espinha são significativamente mais estreitas. Adicionalmente, foi justamente nesta região que se observou o maior volume de precipitação de fase σ na zona fundida.

É possível que, por ter um resfriamento mais lento nesta região da junta soldada, a segregação de elementos de liga ferritizantes durante a solidificação da austenita e em estado sólido foi mais acentuada, causando o crescimento da ferrita.

O modo curto-circuito apresentou fração volumétrica e morfologia intermediária entre os modos de transferência metálica (ver Figura 55 e Tabela 7). Para sistematizar a análise, apresentar-se-á para cada modo de transferência metálica uma macrografia da junta soldada com identificação de posição das micrografias. As Figuras 53 a 55 apresentam a caracterização da zona fundida com foco para as fases γ/δ .

Figura 53. Micrografia da junta soldada no modo pulsado para caracterização da morfologia de solidificação da ferrita- δ , mostrado em (a) face da solda; (b) centro do metal de solda; (c) linha de fusão; (d) passe de raiz.

Figura 54. Micrografia da junta soldada no modo **spray** para caracterização da morfologia de solidificação da ferrita- δ , mostrado em (a) face da solda; (b) centro do metal de solda; (c) linha de fusão; (d) passe de raiz.

Figura 55. Micrografia da junta soldada no modo curto-circuito para caracterização da morfologia de solidificação da ferrita- δ , mostrado em (a) face da solda; (b) centro do metal de solda; (c) linha de fusão; (d) passe de raiz.

4.2.3 Identificação da fase sigma

A técnica MEV/BSE foi utilizada inicialmente com a finalidade de identificar e localizar na microestrutura da zona fundida a fase σ , através do contraste de relevo e número atômico dos elementos que a compõem. Em seguida, a confirmação de que a imagem tratava-se da fase σ consolidou-se através da microanálise química pelo EDX. Em juntas soldadas de aço inoxidável tipo 316L observou-se a precipitação da fase σ no interior da ferrita- δ , na interface austenita-ferrita delta (γ/δ), e situada no contorno ou na interface com precipitados de MnS. O estudo da fase σ através do MEV/BSE refere-se a uma aplicação da técnica até o momento não reportada na literatura para esse fim específico, onde foi possível identificar precipitados na ordem de 100 nm. Estudos realizados até o presente momento identificaram a fase σ em juntas soldadas do aço inoxidável austenítico principalmente através de ataque químico preferencial, com observação de precipitados de tamanho médio na faixa de 10 - 20 μm , e localizados geralmente no interior da ferrita- δ . Outro resultado relevante é a identificação da fase σ no contorno e/ou interface de MnS e na interface austenita-ferrita delta, visto que a literatura afirma que a fase σ em junta soldada do aço inoxidável austenítico precipita no interior da ferrita- δ . A Figura 56 mostra o espectro de EDX referente à microanálise da composição química da fase σ identificada no metal de solda da liga 316L.

A Tabela 9 apresenta a composição química teórica (com base na literatura) da fase σ e também a composição química média obtida nas amostras deste estudo, de modo a evidenciar a eficácia da identificação do precipitado intermetálico.

Figura 56. Microanálise química da fase sigma visto em (a) micrografia com posicionamento dos spots; e em (b) Espectro de EDX da fase σ .

Tabela 9. Composição química teórica e experimental da fase σ para o aço AISI 316L.

Material	Composição química da fase σ (% em peso)					Fórmula
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	
AISI 316L (teórico)	55	29	5	11	---	$(\text{FeNi})_x(\text{CrMo})_y$
AISI 316L (estudo de caso)	$53,6^{\pm 3,3}$	$28,1^{\pm 2,0}$	$5,1^{\pm 1,0}$	$12,04^{\pm 1,5}$	$0,33^{+0,25}$	

¹ Fonte: Hsieh e Wu (2012); Padilha e Rios (2002).

² Grau de confiança de 90%.

Supõe-se que a formação da fase σ na interface da austenita com a ferrita- δ e no contorno e/ou interface com o MnS possui relação direta com o modo de solidificação do metal classificado como tipo III segundo critério estabelecido por Nayal e Beech (1986) e, conseqüentemente, em função do modo de segregação dos elementos de liga formadores da fase σ durante a solidificação do metal de solda.

Destaca-se que, durante o modo de solidificação tipo III a ferrita- δ é a fase primária, e a austenita, depois de nucleada, cresce como fase secundária para o líquido e para a ferrita primária, segregando para a interface líquido-ferrita e para o interior da dendrita de ferrita elementos ferritizantes tais como Cr e Mo, formadores da fase σ , e enriquecendo a austenita em níquel. Assim, a ferrita é estabilizada pela segregação principalmente de cromo para o interior das dendritas durante a reação peritética. E, durante este processo de segregação e solidificação, associado à taxa de resfriamento do metal de solda, ocorre a precipitação da fase σ preferencialmente na interface γ/δ , no interior da ferrita- δ e a partir de precipitados de MnS.

A taxa de resfriamento é uma variável inversamente proporcional ao teor de ferrita- δ e a fase σ no metal de solda de um aço inoxidável austenítico, ou seja, quanto mais rápido for o resfriamento, menor o teor de ambos. Os resultados obtidos estão de acordo com este critério ao considerar-se que a fração volumétrica de ferrita- δ aumenta proporcionalmente à energia de soldagem, em função dos modos de transferência testados, em ordem crescente no seguinte sentido: pulsado < curto-circuito < spray.

A frequência relativa na qual se localizou a fase sigma no MEV/BSE para cada modo de transferência metálica está classificada na Tabela 10.

Tabela 10. Frequência relativa de identificação da fase sigma na zona fundida.

Modo de transferência metálica do processo MIG	Frequência de identificação da fase sigma
Pulsado	Isento
Spray	Alta
Curto-circuito	Média

Na microestrutura da zona fundida do modo pulsado não foi identificada nenhum indício de fase σ , enquanto que a mesma foi identificada no metal de solda dos modos curto-circuito e spray.

O modo de transferência por spray produziu a mais alta fração volumétrica de ferrita- δ , inclusive, com destaque para uma morfologia mais grosseira das dendritas quando comparado aos outros modos de transferência do metal, fatores que certamente favoreceram a formação da fase σ . Adicionalmente, este processo de soldagem teve o maior aporte térmico e a menor taxa de resfriamento. Assim, estes parâmetros embasam o mais alto teor de fase σ . As Figuras de 57 a 65 apresentam as micrografias da zona fundida com a presença de fase σ .

Figura 57. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (**modo spray**), obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 58. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (**modo spray**), obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 59. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (**modo spray**), obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 60. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo spray), obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 61. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo curto-circuito), obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 62. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo curto-circuito), obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 63. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda (modo curto-circuito), obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 64. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda na interface com precipitado de MnS, obtidas por MEV com sinal BSE.

Figura 65. Fotomicrografias que identificam a fase sigma na zona fundida da solda na interface com precipitado de MnS, obtidas por MEV com sinal BSE.

4.3 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica em microrregiões

4.3.1 Curvas de polarização em 3,5% NaCl do metal de base AISI 316L

Utilizou-se a microcélula eletroquímica para realizar o levantamento dos parâmetros eletroquímicos de corrosão em microrregiões do metal de base AISI 316L, e tais parâmetros serviram como padrão de referência para análise comparativa de desempenho em corrosão entre o metal de base e a zona fundida, nas diferentes microrregiões estudadas da solda. A Figura 66 mostra a curva de polarização, os parâmetros eletroquímicos de corrosão e a microestrutura da área exposta à varredura mostrando os pites nucleados.

Figura 66. Parâmetros eletroquímicos de corrosão para o metal de base AISI 316L.

4.3.2 Curvas de polarização em 3,5% NaCl da zona fundida

Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica foram conduzidos com o uso da microcélula eletroquímica para uma área exposta à varredura de $7,85 \times 10^{-3} cm^2$, e para cada modo de transferência metálica do processo MIG foram avaliadas três regiões distintas do metal de solda: a face, a raiz

e a linha de fusão. Os ensaios de polarização potenciodinâmica geraram as curvas de potencial em função da densidade de corrente mostradas nas figuras 67 a 75.

Obtiveram-se diretamente das curvas de polarização os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pit}), corrente de passivação (i_{pass}), amplitude da região anódica passiva (ΔE), variação da corrente de corrosão na região anódica passiva (Δi), apresentados na Tabela 11.

Foi mensurada a variação da corrente de corrosão na região anódica passiva, denominada nesta tese como Δi , apesar de não se tratar de um parâmetro eletroquímico de corrosão propriamente dito. Observou-se uma relação proporcional entre a intensidade do dano causado à superfície do metal e a variação de corrente nesta região (durante a etapa de ensaios eletroquímicos interrompidos em potenciais equivalentes à região anódica passiva). E este dano pela corrosão ocorreu, especificamente, por mecanismo de corrosão seletiva de fases. Dessa forma, foi atribuída ao parâmetro Δi a capacidade de mensurar o grau de corrosão seletiva na zona fundida da solda durante a permanência na região anódica passiva, previamente a nucleação do pite. Apresentam-se também na Tabela 11 os parâmetros eletroquímicos de corrosão do metal de base, de modo a servir como padrão de referência para análise comparativa de desempenho.

Figura 67. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo pulsado e microcapilar posicionado na face da solda.

Figura 68. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo pulsado e microcapilar posicionado na linha de fusão.

Figura 69. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo pulsado e microcapilar posicionado na raiz da solda.

Figura 70. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo curto-circuito e microcapilar posicionado na face da solda.

Figura 71. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo curto-circuito e microcapilar posicionado na linha de fusão.

Figura 72. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo curto-circuito e microcapilar posicionado na raiz da solda.

Figura 73. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo spray e microcapilar posicionado na face da solda.

Figura 74. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo spray e microcapilar posicionado na linha de fusão.

Figura 75. Curva de polarização da amostra soldada com transferência metálica no modo spray e microcapilar posicionado na raiz da solda.

Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos de corrosão.

Metal de base AISI 316L – padrão de referência				
E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	ΔE (mV)	I_{pass} ($\mu A/cm^2$)	Δi ($\mu A/cm^2$)
-20 ± 17	738 ± 40	758 ± 35	6,5 $\pm 1,5$	~ 0,0
Modo pulsado				
Parâmetros de corrosão	Regiões avaliadas da junta soldada			
	Face da solda	Raiz da solda	Linha de fusão	
E_{corr} (mV)	130 ± 22	142 ± 30	152 ± 24	
E_{pit} (mV)	Não ocorreu	812 ± 45	1086 ± 50	
ΔE (mV)	Não aplicável	670 ± 37	934 ± 46	
I_{pass} ($\mu A/cm^2$)	31,62 $\pm 2,5$	35,49 ± 3	5,75 $\pm 1,5$	
Δi ($\mu A/cm^2$)	3,16 $\pm 0,5$	5,62 $\pm 1,5$	17,8 $\pm 1,6$	
Modo curto-circuito				
Parâmetros de corrosão	Regiões avaliadas da junta soldada			
	Face da solda	Raiz da solda	Linha de fusão	
E_{corr} (mV)	-96 ± 20	-350 ± 42	-190 ± 30	
E_{pit} (mV)	586 ± 29	420 ± 29	542 ± 29	
ΔE (mV)	682 ± 20	770 ± 35	732 ± 42	
I_{pass} ($\mu A/cm^2$)	0,69 $\pm 0,5$	501,19 ± 15	3,05 $\pm 0,4$	
Δi ($\mu A/cm^2$)	14,1 ± 1	112,2 ± 8	11,1 $\pm 0,9$	
Modo spray				
Parâmetros de corrosão	Regiões avaliadas da junta soldada			
	Face da solda	Raiz da solda	Linha de fusão	
E_{corr} (mV)	-172 ± 11	-244 ± 20	-218 ± 17	
E_{pit} (mV)	692 ± 32	488 ± 27	456 ± 28	
ΔE (mV)	864 ± 20	732 ± 31	674 ± 18	
I_{pass} ($\mu A/cm^2$)	2,39 $\pm 0,2$	380,20 ± 14	0,76 $\pm 1,5$	
Δi ($\mu A/cm^2$)	15,8 ± 1	158,5 ± 8	12,5 $\pm 2,1$	

¹ Grau de confiança de 90%.

O modo de transferência pulsado produziu os parâmetros eletroquímicos mais nobres, com os mais elevados potenciais de corrosão e transpassivação, e menores densidades de corrente de passivação, indicando maior resistência à corrosão do que os outros modos de transferência.

O modo de transferência spray foi classificado como o que resultou em uma zona fundida com a menor resistência à corrosão entre os modos estudados. Entre os dois modos de transferência metálica natural, curto-circuito e spray, o modo

spray apresentou parâmetros eletroquímicos sutilmente menos nobres, dando base à atribuição de menor resistência à corrosão. Contudo, é válido destacar que o menor desempenho em corrosão do modo spray é mais evidente quando se analisa em conjunto os parâmetros eletroquímicos com as micrografias da área exposta à varredura após o ensaio de corrosão (Figuras 86 a 92), onde se percebe que o dano causado pela corrosão por pite e/ou localizada para o modo spray foi mais acentuado, e isto ocorreu devido à morfologia da microestrutura da zona fundida.

A face da solda, para os três modos de transferência do metal, caracterizou-se como a região da junta soldada de maior resistência à corrosão. Inclusive, é conveniente destacar que o modo de transferência pulsado terminou o ensaio na região anódica passiva (não foi registrado E_{trans} e E_{pit}). Para o modo pulsado observou-se uma inclinação da curva de polarização a partir de uma faixa aproximada de 1000 a 1200 mV, provavelmente devido à evolução de oxigênio, característico para esta faixa de potencial.

A raiz da solda foi a região de menor resistência à corrosão das juntas soldadas. Esta região apresentou parâmetros eletroquímicos que indicaram o mais rápido início do processo de corrosão (E_{corr}), quando comparada às demais superfícies estudadas, além das mais elevadas velocidades de corrosão (i_{pass}), e o rompimento do filme passivo em potenciais mais baixos (E_{pit}), indicando uma degradação precoce, quando comparada as outras regiões da junta soldada.

Vale destacar que se observou, tipicamente, uma variação na densidade de corrente durante a permanência na região anódica passiva de determinadas microrregiões, principalmente a raiz da solda. Este parâmetro, denominado Δi , está diretamente relacionado com a corrosão seletiva de uma das fases. Há uma relação, inversamente proporcional, entre o potencial de pite (E_{pit}) com o parâmetro Δi , reforçando a hipótese de que a corrosão seletiva de uma das fases causa um dano localizado na camada passiva que acarreta na nucleação de pites em potenciais menos nobres.

Quando comparado ao padrão de referência (AISI 316L), os modos de transferência natural do processo MIG (curto-circuito e spray), apresentaram parâmetros eletroquímicos menos nobres. Dessa forma, pode-se afirmar que a aplicação industrial de um equipamento soldado com estes modos de transferência resultaria em uma junta soldada caracterizada como região anódica, enquanto que o

metal de base teria comportamento de região catódica, acarretando na corrosão preferencial da solda.

O modo de transferência pulsado apresentou parâmetros eletroquímicos mais nobres do que o metal de base, e assim difere significativamente dos modos naturais de transferência metálica do processo MIG. Este fato se deve à influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do metal, e este tema será amplamente discutido nos subcapítulos 4.4 a 4.5. Desse modo, é cabível afirmar que a junta soldada se caracterizaria como região catódica, nesse caso, enquanto que o metal de base como região anódica e, para aplicação industrial, a corrosão tende a ocorrer no metal de base. Ainda, nestas condições, deve-se considerar que a superfície extremamente superior em área do metal de base, quando comparada à superfície da solda, tende a minimizar as consequências do par galvânico formado.

4.4 Avaliação microestrutural da área exposta à varredura

Conforme demonstrado por Magnabosco (2001), o comportamento eletroquímico do aço inoxidável está relacionado à microestrutura e, ainda, deve-se considerar que a nucleação de um pite em uma zona fundida (solda) bifásica (γ/δ), com presença de fase σ , pode iniciar através de um fenômeno de corrosão seletiva.

Sendo assim, a análise microestrutural da área exposta à varredura, por técnicas de MEV e microanálise química (EDX), foi dividida em duas partes: a primeira (tópico 4.4.1), após o término do ensaio de polarização, obtendo-se o parâmetro E_{pit} ou E_{trans} , com uma área exposta à varredura em estado avançado de degradação; e a segunda (tópico 4.4.2), a análise microestrutural da área exposta à varredura que foi realizada ainda na região anódica passiva da curva de polarização, através da interrupção do ensaio em potenciais pré-estabelecidos.

4.4.1 Avaliação microestrutural da área exposta à varredura após E_{pit} / E_{trans}

Para melhor organização e entendimento do texto, este tópico será dividido em função dos modos de transferência metálica do processo MIG estudado.

a) Modo de transferência do metal por arco pulsado

Destaca-se que a face da solda no modo pulsado não apresentou E_{pit} / E_{trans} e a corrente de corrosão na região anódica passiva manteve-se relativamente estável, distinto do comportamento eletroquímico observado para as demais regiões da zona fundida, independente do modo de transferência metálica. Isto indica que não houve quebra da camada passiva devido a pite ou corrosão uniforme. Também durante a permanência na região anódica passiva observou-se baixa densidade de corrente, devido a formação do par galvânico entre as fases γ/δ de pouca intensidade (com base no parâmetro Δi), que acarreta na corrosão seletiva.

As regiões referentes à linha de fusão e a raiz da solda apresentaram E_{pit} e observou-se ao longo da avaliação da área exposta à varredura que o pite nucleado cresceu com degradação uniforme das fases austenita e ferrita- δ , conforme se deduz da inspeção do interior do pite e a microanálise química. A avaliação da área exposta à varredura mostrou que, além de pite, ocorreu corrosão preferencial da fase austenita na zona fundida, previamente ao pite (ver Figuras 78, 79, 101, 102).

Este comportamento eletroquímico está associado à morfologia de solidificação dos microconstituintes da zona fundida, e é fundamentada na característica operacional do processo MIG pulsado que opera com uma poça de fusão mais calma (em função da frequência de deposição de cada gota) obtendo uma velocidade de solidificação mais elevada, fatores que contribuíram para uma microestrutura mais refinada isenta de fase sigma. Assim, a ferrita- δ apresentou-se mais refinada e sem indícios de precipitação da fase σ em seu interior ou na interface com a austenita, não acarretando, desta forma, na precipitação da austenita secundária que possui baixo teor de Cr e Mo, fato que tornaria a zona fundida susceptível à corrosão por pite com a presença dessa fase. Ainda, o carácter operacional da MIG pulsada agrega características como maior taxa de resfriamento e menor taxa de crescimento das fases, fatores que, consequentemente, inibiram a precipitação da fase sigma. Isto sugere que ocorreu uma distribuição mais homogênea dos elementos de liga austenitizantes e ferritizantes durante a solidificação das fases austenita e ferrita- δ .

Ao analisar a composição química no interior do pite pela técnica de microanálise química (EDX), observou-se que a composição química do fundo do pite possui valores semelhantes ao do metal de solda, registrando-se pequenas

reduções de Ni (inferiores a 2% em peso). Isto indica que a corrosão se inicia pela austenita, e evolui em direção a ferrita- δ , com degradação uniforme das fases presentes na superfície do interior do pite. As figuras de 76 a 81 mostram as micrografias de avaliação da área exposta à varredura até o potencial de 1200 mV com obtenção do E_{pit} e/ou E_{trans} .

Figura 76. Pite nucleado na microrregião da raiz da solda em ensaio de polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl.

Figura 77. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando a borda do pite de corrosão. Destaque para o fundo do pite, que mostra a degradação das fases.

Figura 78. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite. Destaque para a borda do pite onde se evidencia corrosão seletiva, e no interior do pite há setas indicativas da ferrita- δ em contorno de grão.

Figura 79. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando corrosão seletiva na borda do pite.

Figura 80. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando fundo do pite.

Corrosão uniforme
das fases na
superfície do fundo
do pite

Figura 81. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando a degradação do fundo do pite.

A microanálise química mostrou a semelhança de composição entre o espectro do metal de solda (Figura 82.b) e do pite (Figura 82.c), evidenciando que ocorreu uniformemente a degradação das fases γ e δ no interior do pite. Nos espectros pode-se observar que, como citado, ocorre uma pequena redução de Ni, indicando que a austenita corroi inicialmente e, em seguida, a degradação evolui em direção a ferrita- δ . Contudo, com base nas micrografias, percebe-se que a evolução da degradação ocorre de forma uniforme no interior do pite e a composição química média do interior do pite é compátivel ao do metal de solda.

(a)

(b)

(c)

Figura 82. Espectro de EDX da área exposta à varredura para **modo pulsado** mostrando em (a) Micrografia de localização da microanálise química; (b) EDX do metal de solda que não sofreu corrosão; (c) EDX da borda do pite.

b) Modo de transferência do metal por curto-circuito

O parâmetro E_{pit} foi registrado para um potencial médio de 750 ± 30 mV para todas as regiões estudadas da zona fundida do modo curto-circuito. Observou-se pites na microestrutura das amostras (conforme mostrado junto às curvas de polarização). A avaliação da área exposta à varredura evidenciou a ocorrência de corrosão por pite e corrosão seletiva, sendo a ferrita- δ a fase anódica (degradada). Ainda, destaca-se que o aspecto superficial da borda de alguns pites (como visto na Figura 83) assemelham-se à forma dos braços de dendritas, reforçando a tese de que a nucleação do pite se iniciou a partir da corrosão seletiva, neste caso, da austenita secundária em direção à dendritas de ferrita- δ . A ocorrência de corrosão seletiva foi observada pela degradação preferencial da ferrita- δ , como visto na Figura 89.

O modo de transferência por curto-circuito, em função de seu baixo aporte térmico, resultou em uma microestrutura com ferrita- δ mais refinada, quando comparada à microestrutura do modo spray, e a fase σ precipitada quase que exclusivamente no interior da ferrita- δ (como pode ser visto nas figuras de 61 a 63).

A hipótese para explicar o fenômeno de precipitação da fase σ no interior da ferrita- δ tem como base a característica operacional do processo de soldagem que, devido o contato constante do arame com a poça de fusão, apresenta uma poça de fusão turbulenta, fator que proporciona maior segregação do soluto (elementos de liga como Cr e Mo) durante a solidificação. Contudo, a velocidade de solidificação é alta, pois o processo utiliza um baixo aporte térmico, acarretando na concentração do soluto ainda no interior da ferrita- δ , com baixo índice de segregação do soluto até a interface γ / δ . E a partir da ferrita- δ ocorre a precipitação da fase sigma, principalmente no interior desta fase e em menor frequência na interface γ / δ .

A precipitação da fase σ causou a formação da austenita secundária (em função da decomposição eutetóide da ferrita- δ) na interface com a ferrita- δ . A austenita secundária foi corroida preferencialmente no início do processo de corrosão, mediante mecanismo de corrosão seletiva, como visto nas figuras 86 a 88, para em seguida, a corrosão avançar em direção à ferrita- δ , fragilizada pela nucleação de fase σ em seu interior. E a partir da corrosão seletiva que se

caracterizou pelo ataque preferencial das fases γ_2 e δ e causou um dano localizado na camada passiva, ocorre a nucleação do pite.

Desse modo, sustenta-se a hipótese de que há uma relação entre o comportamento eletroquímico e a microestrutura da zona fundida, e que a fase σ acarretou na corrosão preferencial da ferrita- δ . A hipótese sustentada neste trabalho é que corrosão seletiva da ferrita- δ é, ao menos, um facilitador para a nucleação de pite na microestrutura da zona fundida. Para reforçar tal afirmação, a Figura 84 mostra um pite nucleado na interface de uma superfície com corrosão seletiva.

As figuras de 83 a 89 mostram as micrografias da avaliação da área exposta à varredura após ensaio de polarização.

Figura 83. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite de corrosão (curto-circuito).

Figura 84. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite de corrosão na interface com a corrosão seletiva da ferrita- δ (curto-circuito).

Figura 85. Micrografia do fundo do pite observado na Fig. 79 (curto-circuito).

Figura 86. Micrografia da raiz da solda mostrando corrosão preferencial da austenita secundária em direção a ferrita-delta (curto-circuito).

Figura 87. Micrografia da raiz da solda evidenciando corrosão da austenita secundária e da ferrita-delta (curto-circuito).

Figura 88. Micrografia do meio da solda mostrando corrosão da austenita-secundária em direção a ferrita-delta (curto-circuito).

Figura 89. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando corrosão seletiva da ferrita- δ (curto-circuito).

Os espectros de EDX apresentados na Figura 90 mostram a microanálise química do metal de solda (90.b) e a microanálise química do interior do pite (90.c), de modo a se obter uma referência qualitativa dos elementos de liga reduzidos em função da corrosão imposta ao metal. Nesta análise observou-se a redução de Ni e Mo em aproximadamente 2% e 0,3% em peso, respectivamente. Trata-se de um indicativo de que há a redução mais significativa de elementos formadores da austenita, reforçando a tese de corrosão preferencial da fase γ_2 . Contudo, a redução de Mo e o fato de não ocorrer à concentração de Cr (ou outros elementos ferritizantes) no interior do pite demonstra que a evolução do pite ocorre de forma uniforme para as fases, uma vez que a composição química média da microrregião é semelhante ao do metal de solda.

A Figura 91 mostra a microanálise química de uma microrregião onde se observou a corrosão seletiva, próxima ao pite nucleado. Nesta análise obteve-se uma redução de aproximadamente 5% (em peso) de Ni, indicando a degradação mais acentuada da austenita, especificamente a austenita secundária. Entretanto, a ferrita- δ foi degradada posteriormente à austenita secundária, como se pode observar nas figuras 83 a 85, sem a presença de ferrita- δ não corroída.

(a)

(b)

(c)

Figura 90. Espectro de EDX da área exposta à varredura para modo **curto-circuito** mostrando em (a) micrografia do pite; (b) EDX do metal de solda isento de corrosão; (c) EDX fundo do pite.

(a)

(b)

(c)

Figura 91. Espectro de EDX da área exposta à varredura para modo **curto-circuito** mostrando em (a) micrografia da corrosão seletiva; (b) EDX do metal de solda sem corrosão; (c) EDX da área com corrosão seletiva.

c) Modo de transferência do metal por spray

Para as três regiões da zona fundida do modo de transferência por spray foram obtidos valores para E_{pit} e observados na microestrutura da amostra os pites de corrosão. A microestrutura da zona fundida foi caracterizada por uma estrutura bifásica (γ/δ) com uma ferrita- δ grosseira e elevada fração volumétrica desta fase ($\approx 12\%$), além de conter grande quantidade de fase σ . O modo spray opera com uma poça de fusão turbulenta (com taxa de deposição de até 200 gotas/s) e alta energia de soldagem, características que induziram a uma baixa velocidade de solidificação e baixa taxa de resfriamento, favorecendo o crescimento da ferrita- δ (grosseira) e a segregação do soluto (Cr e Mo) mais intensamente na interface entre as fases γ / δ . Como consequência, a fase σ precipitou nestas regiões e consequentemente também houve a formação da austenita secundária (γ_2) nas regiões adjacentes à fase σ ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$). A fase γ_2 é pobre em Cr e Mo e é mais susceptível à corrosão seletiva e/ou por pite por possuir um filme passivo relativamente frágil.

Desse modo, como sugerido pela literatura, os resultados desta tese demonstraram que a austenita secundária foi preferencialmente corroída na interface γ/δ , e a corrosão posteriormente avançou em direção à austenita, iniciando-se a degradação pelo mecanismo de corrosão seletiva devido ao par galvânico formado entre as fases σ/γ_2 e, em seguida, com a nucleação de pites de corrosão também na interface das fases γ/δ a partir de locais com ocorrência de corrosão seletiva. A hipótese é que a fase sigma revestiu a ferrita- δ ao precipitar intensamente na interface entre a γ / δ , protegendo-a ao caracterizar-se como região catódica, e direcionando a corrosão à austenita. Assim, como destacado por Magnabosco (2001), a corrosão por pite da zona fundida está intimamente relacionada à microestrutura, sendo que se pode notar no fundo do pite, na Figura 93, o relevo da fase não corroída.

A corrosão seletiva da fase γ_2 é uma hipótese que se reforça com a microanálise por EDX da área exposta à varredura potenciodinâmica. O fundo do pite apresentou uma redução de aproximadamente 50% do elemento de liga Ni, quando comparado à composição química do metal de solda, conforme mostra a Figura 99. As Figuras 92 e 93 mostram os pites após o ensaio de polarização. E as

figura de 94 a 98 mostram com maior ênfase no fundo do pite a fase que sofre menor corrosão em relevo.

Figura 92. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pite de corrosão.

Figura 93. Micrografia da face da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando pites de corrosão.

Visto as
dendritas de δ
resistentes ao
processo de
corrosão

Figura 94. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando a borda do pite visto na Figura 92.

Corrosão
preferencial
da fase γ

Figura 95. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite visto na Figura 83.

Figura 96. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite visto na Figura 83.

Figura 97. Micrografia da face da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite. Observa-se a morfologia mais refinada da ferrita-δ na face da solda.

Figura 98. Micrografia da raiz da solda após ensaio de polarização potenciodinâmica mostrando o fundo do pite.

O espectro de EDX mostrado na Figura 99 representa a microanálise química do metal de solda sem corrosão (99.b) e a microanálise química do interior do pite (99.c), de modo a se obter uma referência qualitativa dos elementos de liga reduzidos em função da corrosão imposta ao metal. Nesta análise observou-se a redução em aproximadamente 5% de Ni (em peso) para a composição química do interior do pite, quando comparada à composição química do metal de solda.

Realizou-se também a microanálise química de uma superfície com corrosão seletiva, conforme mostra a Figura 100, observando-se a redução significativa de Ni (aproximadamente 5% em peso) e concentração de elementos ferritizantes como Cr e Mo. A redução mais intensa do elemento de liga Ni e a concentração de Cr e Mo indicam a corrosão preferencial da austenita, com ferrita- δ remanescente na microestrutura. Estes resultados reforçam a hipótese de que a fase sigma precipitada na interface γ/δ reveste e protege a ferrita- δ , com início da corrosão pela austenita secundária e evoluindo em direção a matriz austenítica.

(a)

(b)

(c)

Figura 99. Espectro de EDX para modo spray mostrando em (a) Micrografia do pite; (b) EDX do metal de solda sem corrosão; (b) EDX do pite de corrosão.

Figura 100. Microanálise química de região com corrosão seletiva para o modo **spray**. (a) Micrografia mostrando posições das análises; (b) Análise química da zona fudida sem corrosão; (c) e (d) Análise química de microrregião com corrosão seletiva da fase austenita.

4.4.2 Avaliação microestrutural da área exposta à varredura com ensaio interrompido na região anódica passiva da curva de polarização

Ao longo do desenvolvimento desta tese, ficou evidente que o estudo eletroquímico de corrosão deveria também ser realizado na etapa em que a degradação do metal se inicia, visando maior entendimento dos resultados obtidos após $E_{\text{pit}} / E_{\text{trans}}$, uma vez que a análise da área exposta à varredura somente após $E_{\text{pit}} / E_{\text{trans}}$ apresenta uma superfície com degradação por corrosão em estágio avançado, limitando a avaliação.

Desse modo, este tópico é complementar ao 4.4.1, e difere-se da curva de polarização convencional justamente porque neste caso o ensaio foi interrompido em potenciais pré-estabelecidos, inferiores ao potencial de pite.

Os resultados apresentados com este método buscam elucidar a relação entre o modo de solidificação da zona fundida e a forma de corrosão observada nos ensaios. Para se apresentar de forma organizada e objetiva, os resultados foram divididos em função dos modos de transferência metálica.

a) Modo de transferência do metal por arco pulsado

Ao interromper o ensaio de polarização potenciodinâmico em potenciais pré-estabelecidos observou-se na região anódica passiva a ocorrência de corrosão localizada, com degradação uniforme das fases. Este comportamento foi distinto ao que se observou para os modos spray e curto-circuito, onde há a formação do par galvânico entre as fases e consequentemente a corrosão seletiva. Atribui-se esse bom desempenho do modo pulsado à microestrutura, com uma ferrita- δ refinada, principalmente sem a presença de fase σ . A combinação entre maior taxa de resfriamento, menor taxa de crescimento e menor aporte térmico, produziu uma microestrutura da zona fundida onde não foi formado um par galvânico para as condições ensaiadas, resultando assim em maior resistência à corrosão, uma vez que a corrosão seletiva foi determinante na corrosão por pite (de forma mais severa) para os modos de transferência metálica por spray e curto-circuito. Vale destacar que a corrosão seletiva da zona fundida da liga AISI 316L está diretamente relacionada à fase sigma.

Os resultados da avaliação da região anódica passiva dos demais modos de transferência metálica, mostram a evidente formação de um par galvânico com acentuada degradação de uma das fases. Para o modo pulsado não foi observado o ataque preferencial de uma das fases, contudo, pode-se notar que ocorreu uma corrosão localizada em específicas regiões da área exposta à varredura. A variação da densidade de corrente na região anódica passiva (parâmetro denominado Δi neste trabalho) trata-se de um comportamento do metal relacionada à corrosão seletiva de fase (MAGNABOSCO, 2001), e o modo pulsado apresentou baixos valores para este parâmetro, indicando baixa incidência da corrosão seletiva de fase. As figuras 101 e 102 mostram a morfologia da corrosão localizada observada na área exposta à varredura na raiz da solda.

Figura 101. Micrografia da raiz da solda no modo pulsado com ensaio de polarização interrompido em 250 mV. Observou-se corrosão localizada na área exposta à varredura, sem indícios de ataque preferencial a uma das fases.

Figura 102. Micrografia da raiz da solda no modo pulsado com ensaio de polarização interrompido em 400 mV. Observou-se corrosão localizada na área exposta à varredura, sem indícios de ataque preferencial a uma das fases.

b) Modo de transferência do metal por curto-circuito

Além do parâmetro E_{pit} observado para todas as regiões da zona fundida ensaiada para o modo curto-circuito, destaca-se que foi característica uma inclinação da reta na região anódica passiva, indicativo de que houve um aumento progressivo da corrente em função do potencial (Δi) em uma condição onde, teoricamente, o aço inoxidável teria o comportamento passivo com valor de corrente estável, assim como visto para a região anódica passiva do metal de base.

O metal de base, na região anódica passiva, apresentou um comportamento estável e tipicamente passivado, enquanto que as curvas de polarização obtidas na zona fundida do modo curto-circuito sofreram degradação por corrosão imposta pela corrosão seletiva, evidenciado pelo Δi obtido diretamente das curvas de polarização e confirmado pelas micrografias da área exposta à varredura.

A área exposta à varredura após interrupção do ensaio de polarização é observada nas figuras 103 e 104, e demonstra a corrosão seletiva com ataque preferencial da austenita secundária em direção à ferrita- δ , com base na morfologia da fase corroída em forma de dendritas e na microanálise química de EDX. Dessa forma, evidenciou-se a formação do par galvânico entre as fases γ/δ com degradação preferencial da ferrita- δ devido à nucleação da fase σ em seu interior,

levando à formação da austenita secundária adjacente à fase δ . Estes resultados reforçam a tese de que a corrosão seletiva na região anódica passiva ocorre preferencialmente para uma das fases em função do modo de solidificação da zona fundida e que este mecanismo de corrosão danifica de forma localizada a camada passiva até que, em potenciais mais elevados, ocorre a nucleação de pites.

Figura 103. Microestrutura da raiz da solda no modo curto-circuito com ensaio de polarização interrompido em 250 mV.

Figura 104. Microestrutura da raiz da solda no modo curto-circuito com ensaio de polarização interrompido em 400 mV.

c) Modo de transferência do metal por spray

Os ensaios de polarização para as amostras do modo spray apresentaram E_{pit} em todas as condições ensaiadas. Adicionalmente, percebe-se que as curvas de polarização do modo spray possuem uma inclinação da reta na região anódica passiva, caracterizando um progressivo aumento de corrente (Δi) em função do potencial, distinto do observado para o padrão de referência (metal de base AISI 316L) que apresentou um patamar para a região anódica passiva. Ao interromper a curva de polarização em potenciais pré-estabelecidos e analisar a microestrutura da área exposta à varredura ficou evidente que na região anódica passiva existia um processo de corrosão seletiva de uma das fases, sendo a austenita a fase preferencialmente corroída. Desse modo, é reforçada a hipótese de que na zona fundida da solda do aço inoxidável AISI 316L com a presença de fase σ formou-se um par galvânico na interface entre a γ/δ , com forte influência da fase σ e da γ_2 , ocorrendo inicialmente a corrosão seletiva para, posteriormente, em potenciais mais elevados, ocorrer a nucleação de pites a partir destas regiões. As figuras de 105 a

107 mostram a microestrutura da área exposta à varredura após interrupção do ensaio de polarização, e observa-se o aumento do dano causado pela corrosão seletiva na interface γ/δ proporcionalmente ao aumento do potencial.

Figura 105. Microestrutura da raiz da solda no modo spray com ensaio de polarização interrompido em 100 mV.

Figura 106. Microestrutura da raiz da solda no modo **spray** com ensaio de polarização interrompido em 250 mV.

Figura 107. Microestrutura da raiz da solda no modo **spray** com ensaio de polarização interrompido em 400 mV.

4.5 Influência da fase sigma na corrosão localizada

A primeira etapa do ensaio de corrosão por imersão conforme ASTM G-48 prática B avaliou simultaneamente as microrregiões da junta soldada (face, raiz, linha de fusão) e demonstrou que a degradação por corrosão ocorreu em conformidade com os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos de corrosão. Nos ensaios eletroquímicos cada microrregião foi avaliada separadamente e no ensaio de imersão as microrregiões foram avaliadas em conjunto, e em ambas as técnicas observou-se o aumento da degradação por corrosão na seguinte ordem: face da solda < linha de fusão < raiz da solda. A corrosão localizada atuou com mais efetividade no passe de raiz e na segunda camada de enchimento (logo após o passe de raiz), independentemente do modo de transferência utilizado no processo MIG. A Figura 108.a à Figura 108.c apresenta as micrografias que demonstram a forma e intensidade típica da corrosão para cada microrregião da junta soldada, apresentando-se os resultados em conformidade com os ensaios eletroquímicos de corrosão (intensidade crescente na ordem: pulsado < curto-circuito < spray).

Posteriormente, a microestrutura das amostras foi revelada utilizando-se o reagente denominado água régia com a finalidade de observar a correlação entre o pite nucleado e as fases presentes na microestrutura da zona fundida. Observou-se maior frequência de nucleação do pite na interface entre as fases γ/δ , citando como evidencia a Figura 108.f, onde se percebe o centro do pite na interface das fases. Ainda, é destacado que se observou maior intensidade de pites em microrregiões de maior fração volumétrica de ferrita- δ , como visto na Figura 108.d e Figura 108.e, justamente local de maior precipitação de fase σ (soldagem por curto-circuito e spray, respectivamente). Destaca-se também que a morfologia da ferrita- δ exerceu significativa influência sobre a nucleação do pite, como por exemplo, a Figura 108.f referente ao modo pulsado com ferrita- δ refinada e bandas de austenita mais largas (e sem fase σ) acarretou em baixo índice de pite, enquanto que para os modos spray e curto-circuito, houve elevado índice de pites na microrregião caracterizada por ferrita- δ grosseira e estreita banda de austenita, justamente a microrregião típica de intensa precipitação de fase σ . Estes resultados reforçam a tese de que a precipitação do pite ocorre mais intensamente na microrregião com presença das fases σ e γ_2 .

Figura 108. Ensaio de corrosão por imersão ASTM G-48 prática B mostrando a corrosão preferencial das microrregiões em: a) face da solda; b) linha de fusão; c) raiz da solda. Imagens d) a f) mostram a relação entre pite e microestrutura.

A segunda etapa do ensaio de imersão em cloreto férrico (6% FeCl_3) com duração total de 2760 minutos foi interrompido periodicamente para avaliar o aumento da degradação por corrosão na microrregião onde localizava-se a fase σ rastreada, com a finalidade de compreender a influência desta fase no processo de corrosão da zona fundida. A fase σ rastreada caracterizou-se por contornar a dendrita de ferrita- δ , e a hipótese considerada foi de formação de uma pilha

galvânica entre a fase σ e a austenita secundária. Após a conclusão dos ensaios, observou-se uma alteração microestrutural na superfície adjacente à fase sigma (indicativo de início de corrosão por pite), na região onde se localiza a austenita secundária, e com crescimento principalmente em direção à matriz austenítica. Isto ocorreu porque a fase σ é rica em elementos ferritizantes como Cr e Mo, e ao precipitar, empobrece a região adjacente à sua localização quanto a estes elementos de liga, devido à decomposição eutetóide da ferrita- δ ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$). A Figura 109 e a Figura 110 mostram duas microrregiões com fase sigma onde, durante o ensaio de corrosão, observou-se a mudança do aspecto visual da região adjacente à fase σ , sem alteração do aspecto visual deste precipitado. A alteração do aspecto visual na região adjacente à fase σ se deve a alteração de composição química localizada e da topografia, uma vez que se utilizou MEV com sinal BSE, reforçando a tese de corrosão por pite nos pontos indicados nas Figuras.

Início do processo de corrosão
localizada adjacente à fase σ

Figura 109. Corrosão localizada adjacente à fase sigma precipitada na zona fundida.

Figura 110. Corrosão localizada adjacente à fase sigma precipitada na zona fundida.

4.6 Fluxograma dos resultados

Tabela 12. Fluxograma de resultados.

Soldagem MIG da liga AISI 316L			
Características de processo e metalúrgica (Tópico da tese)	Modos de transferência metálica		
Modo de transferência metálica	Pulsado	Curto-circuito	Spray
Energia de soldagem e características operacionais (3.2)	6 KJ/cm Poça de fusão calma (frequência de pulsação: $25 < f_p < 40$)	8,1 KJ/cm Poça de fusão turbulenta (frequência de transferência de 20 a 200 vezes por segundo)	10,5 KJ/cm Poça de fusão turbulenta (frequência superior a 200 gotas por segundo)
Modo de solidificação, taxa de resfriamento, velocidade de crescimento na solidificação (4.1)	Líquido $\rightarrow$ Líquido + $\delta \rightarrow \delta_{\text{primária}} + \gamma$ $C_{\text{req}} / N_{\text{req}} = 1,6$ Alta taxa de resfriamento Baixa taxa de segregação	Líquido $\rightarrow$ Líquido + $\delta \rightarrow \delta_{\text{primária}} + \gamma$ $C_{\text{req}} / N_{\text{req}} = 1,64$ Média taxa de resfriamento Média taxa de segregação	Líquido $\rightarrow$ Líquido + $\delta \rightarrow \delta_{\text{primária}} + \gamma$ $C_{\text{req}} / N_{\text{req}} = 1,66$ Baixa taxa de resfriamento Alta taxa de segregação
Microestrutura da zona fundida (4.2.1 e 4.2.2)	Ferrita- δ refinada + larga banda de austenita Teor de $\delta \sim 9\%$ MnS disperso na matriz	Ferrita- δ grosseira + estreita banda de austenita Teor de $\delta \sim 10,8\%$ MnS disperso na matriz	Ferrita- δ grosseira + estreita banda de austenita Teor de $\delta \sim 11,9\%$ MnS disperso na matriz
Fase sigma (precipitação e local) (4.2.3)	Não ocorreu	Precipitou com baixo índice no passe de raiz e na 2ª camada Localizada no interior da ferrita- δ	Precipitou com alto índice no passe de raiz e na 2ª camada Localizada na interface γ / δ
Parâmetros eletroquímicos de corrosão (4.3.1 e 4.3.2)	$E_{\text{pit}} > 800 \text{ mV}$ $E_{\text{corr}} > 130 \text{ mV}$ $i_{\text{pass}} = 36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (na raiz)	$E_{\text{pit}} < 580 \text{ mV}$ $E_{\text{corr}} < -96 \text{ mV}$ $i_{\text{pass}} = 501 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (na raiz)	$E_{\text{pit}} < 488 \text{ mV}$ $E_{\text{corr}} < -172 \text{ mV}$ $i_{\text{pass}} = 380 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (na raiz)
Mecanismo(s) de corrosão em 3,5% NaCl (4.4 e 4.5)	Observado na área exposta à varredura: Corrosão localizada (na região anódica passiva) Corrosão por pite (E_{pit} , em potenciais mais elevados)	Observado na área exposta à varredura: Corrosão seletiva da fase γ_2 e ferrita- δ (na região anódica passiva) Corrosão por pite (E_{pit} , normalmente próximo a região com corrosão seletiva)	Observado na área exposta à varredura: Corrosão seletiva da fase γ_2 e austenita (na região anódica passiva) Corrosão por pite (E_{pit} , normalmente próximo a região com corrosão seletiva)
Morfologia do pite (4.4.1)	Frequentemente observado pites metaestáveis dispersos na matriz, e a presença de pite instável na área exposta à varredura com diâmetro de até $50 \mu\text{m}$	Normalmente observou-se pites instáveis nucleados em regiões previamente danificadas pela corrosão seletiva de fases, com diâmetro de até $200 \mu\text{m}$	Frequentemente observou-se pites instáveis nucleados em regiões previamente danificadas pela corrosão seletiva de fases, com diâmetro de até $200 \mu\text{m}$
Resistência à corrosão das microrregiões da zona fundida da solda (4.3 e 4.4)	Decresce na ordem: Face > linha de fusão > raiz	Decresce na ordem: Face > linha de fusão > raiz	Decresce na ordem: Face > linha de fusão > raiz

5. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos do presente trabalho, evidenciou-se uma forte relação entre a fase sigma precipitada e a resistência à corrosão da junta soldada multipasse da liga AISI 316L. O modo pulsado resultou em uma zona fundida com a mais adequada microestrutura e comportamento eletroquímico para aplicações com requisitos de resistência à corrosão, uma vez que não foi identificado nenhum indício de fase sigma, refinada ferrita- δ e a mais baixa fração volumétrica desta fase. Destaca-se que foi identificada a fase sigma na zona fundida dos modos naturais de transferência metálica (spray e curto-circuito), que causou a corrosão seletiva de uma das fases e, posteriormente, devido à fragilização localizada da camada passiva nestas microrregiões, a corrosão por pite.

Outras conclusões que puderam ser obtidas com o desenvolvimento deste trabalho são destacadas a seguir:

1. A fase sigma precipitou exclusivamente para os modos naturais de transferência metálica (curto-circuito e spray), ocasionando na formação da austenita secundária, e a partir desta fase ocorreu inicialmente à corrosão seletiva para, em seguida, a corrosão por pite.
2. Para o modo curto-circuito, a fase sigma precipitou intensamente no interior da ferrita delta, acarretando na corrosão da austenita secundária na interface γ/δ e em direção à ferrita delta, fragilizada justamente pela precipitação da fase sigma em seu interior.
3. Para o modo spray, a fase sigma precipitou intensamente na interface γ/δ , causando a corrosão da austenita secundária e em direção a matriz austenítica, justamente porque a fase sigma revestiu a ferrita delta, tornando-a a região catódica no processo corrosivo.
4. Com base nos itens 2 e 3 acima, concluiu-se que o local de precipitação da fase sigma é muito relevante pois define o comportamento eletroquímico de corrosão da zona fundida bifásica (γ e δ) do aço AISI 316L em solução de 3,5% NaCl.
5. Conclui-se que a resistência à corrosão da zona fundida, em função do modo de transferência metálica, cresce na ordem: pulsado > curto-circuito > spray.

6. A face da solda mostrou-se como a microrregião de maior resistência à corrosão para os três modos de transferência metálica. Este comportamento é explicado pelo fato de que a camada de solda referente ao acabamento (face da solda) é submetida unicamente ao seu próprio ciclo térmico, enquanto que o passe de raiz e as camadas de enchimento são submetidos aos ciclos térmicos de cada passe de solda subsequente, acarretando em precipitação de fases devido à decomposição eutetóide da ferrita- δ , que degradam a resistência à corrosão.
7. A raiz da solda foi a microrregião de menor resistência à corrosão para todos os modos de transferência metálica, justamente com base nos argumentos citados no item anterior. Nesta microrregião, a decomposição eutetóide da ferrita- δ tornou-se mais intensa, causando a corrosão seletiva e por pite de forma mais severa, a partir da austenita secundária.
8. A face da solda no modo pulsado não apresentou parâmetro eletroquímico que indicasse corrosão por pite, uniforme ou seletiva a partir do ensaio de polarização, indicando o mais nobre comportamento eletroquímico para esta microrregião, inclusive quando comparado ao metal de base.
9. O tipo de transferência metálica utilizada no processo MIG exerce influência sobre o modelo de segregação dos elementos de liga durante a solidificação da zona fundida da liga AISI 316L, devido às características do carácter operacional do processo de soldagem, do aporte térmico, da taxa de resfriamento e da taxa de crescimento das fases durante a solidificação. Isto implica na morfologia das fases, na precipitação de carbonetos complexos e fases intermetálicas e, conseqüentemente, na propriedade de resistência à corrosão de cada microrregião da liga.
10. A corrosão por pite em 3,5% NaCl da zona fundida da liga AISI 316L ocorre para os modos naturais de transferência metálica a partir da corrosão seletiva de fases. Os resultados sustentam a afirmação de que a corrosão seletiva de uma das fases é um processo que, ao menos, dá início ao pite.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Relacionam-se abaixo temas para trabalhos futuros que podem ter como base o avanço científico e tecnológico obtido a partir desta tese de doutorado.

1. Dar sequência ao desenvolvimento da microcélula eletroquímica para estudos de microrregiões com o posicionamento do dispositivo no interior de tubulações e equipamentos de processo, visando à aplicação para o controle da qualidade de soldas com requisitos de resistência à corrosão e assepsia, aplicável às obras de infraestrutura de instalações industriais.
2. Estudar o procedimento de soldagem multipasse para aplicações com requisitos de resistência à corrosão utilizando o modo controlado de transferência metálica MIG com corrente alternada, e comparar com o MIG pulsado, já que este processo apresenta-se com menor aporte térmico do que o MIG pulsado.
3. Utilizar a técnica *kelvin probe force microscopy* (KPFM) para determinar o potencial das fases e precipitados intermetálicos, e assim, agregar conhecimento sobre o comportamento eletroquímico de microrregiões e das fases presentes na microestrutura do aço para o estudo da corrosão.
4. Utilizar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão para estudar e definir um modelo de segregação de elementos de liga na interface γ/δ e σ/γ_2 , uma vez que este estudo configurou-se como limitação nesta tese.
5. Realizar estudo semelhante ao desta tese para o processo TIG, com foco na soldagem de tubulações, comparando os processos: TIG manual, TIG orbital, TIG pulsado e TIG duplo pulso; com a finalidade de identificar o procedimento de soldagem mais adequado para aplicações com requisitos de resistência à corrosão e assepsia.
6. Variar a fração volumétrica de ferrita-delta na zona fundida e relacionar com potenciais de corrosão e transpassivação da liga AISI 316L, conforme trabalho de POTGIETER (1992), que fez o mesmo para o teor de fase sigma no aço inoxidável duplex SAF 2205.

6 REFERÊNCIAS²

AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE. **Welding of stainless steels and other joining methods**. 2nded. New York, 1998. (A Design Handbook Series, 2002).

THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. **ASME Seção IX**: boiler and pressure vessel code - welding and brazing qualifications - international code. New York, 2010a.

_____. **ASME Seção II - parte C**: boiler and pressure vessel code - specification for welding rods, electrodes and filler metals - SFA 5.9: specification for bare stainless steel welding electrodes and rods - international code. New York, 2010b.

_____. **ASME Seção V** - boiler and pressure vessel code - nondestructive examination - international code. New York, 2010c.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1**: standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Philadelphia, 2003.

_____. **ASTM G5**: standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. Philadelphia, 2004a.

_____. **ASTM G31**: standard practice for laboratory immersion corrosion test of metals. Philadelphia, 2004b.

_____. **ASTM G46**: standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion. Philadelphia, 2005.

_____. **ASTM G48**: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. Philadelphia, 2015.

_____. **ASTM E112**: standard test methods for determining average grain size. Philadelphia, 2010d.

_____. **ASTM A240**: standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications. Philadelphia, 2011.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **Welding handbook** - welding technology. 8th ed. Miami, 1991a. v.1.

_____. **Welding handbook** - gas tungsten arc welding. 8thed. Miami, 1991b. v.2.

_____. **The Practical reference guide to welding metallurgy** - key concepts for weldability. Miami, 1999.

² De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

_____. **Structural welding code: steel**. Miami, 2010.

ABODI, L.C.; DOLGIKH, O.; TERRY, H.; DECONINCK, J. The influence of the capillary size and shape on the readings of the electrochemical microcapillary technique: a parametric study by means of the multi-ion modeling. **Electrochimica Acta**, 189, 128-136, 2016.

AKITA, A.H. **Estudo da corrosão de aços de elevado limite elástico e das suas uniões com metais duros ou cermet e com aço W/C-Co em NaCl 0,6 mol.L⁻¹**. 2009. 130p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2009.

AKITA, A.H.; BARRAGAN, J.T.C.; FUGIVARA, C.S.; BENEDETTI, A.V. Desenvolvimento de microcélula eletroquímica para estudos de microrregiões. **Química Nova**, 1-5, 2011.

ALENCAR, M.A.S.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C.S.; MESSADDEQ, Y. Construção de célula eletroquímica para observação de amostras *in situ* em estereomicroscópio. **Química Nova**, v.33, 1394-1397, 2010.

ANDRADE, T.F. **Precipitação de fase de Laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 85f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, v.203, p. 337-349, 2016.

ANDREATTA, F.; LOHRENGEL, M.M.; TERRY, H.; WIT, J.H.W. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. **Electrochimica Acta**, v.48, 3239-3247, 2003.

ANDREATTA, F.; MATESANZ, L.; AKITA, A.H.; PAUSSA, L.; FEDRIZZI, L.; FUGIVARA, C.S.; SALAZAR, J.M.G.; BENEDETTI, A.V. SAE 1045 steel/WC-Co/Ni-Cu-Ni/SAE 1045 steel joints prepared by dynamic diffusion bonding: Microelectrochemical studies in 0,6 M NaCl solution. **Electrochimica Acta**, v.55, 551-559, 2009.

ANDREATTA, F.; TERRY, H.; WIT, J.H.W. Corrosion behavior of different tempers of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v.49, 2851-2862, 2004.

ARJMAND, F.; ADRIAENS, A. Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, 6p., 2011.

ARJMAND, F.; ADRIAENS, A. Microcapillary electrochemical droplet cells: applications in solid-state surfaces analysis. **Journal of solid state electrochemical**, 2014.

ASSI, F.; BÖHNI, H. Study of wear–corrosion synergy with a new microelectrochemical technique. **Wear**, 505–514, 1999.

ASSI, F.; BÖHNI, H. Study of wear–corrosion synergy with a new microelectrochemical at large current densities. **Electrochimica Acta**, v. 49, 2863–2870, 2004.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nded. New York: John Wiley, 2001.

BATISTA, H.J.; SILVA, C.C.; MOTTA, M.F.; MIRANDA, H.C. Microestrutura de soldas multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32760. In: **CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM (CONSOLDA)**, 36., 2010, Recife.

BILMES, P.D.; LLORENTE, C.L.; HUAMÁN, L.S.; GASSA, L.M.; GERVASI, C.A. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals. **Corrosion Science**, v.48, 3261-3270, 2006.

BIRBILIS, N.; PADGETT, B.N.; BUCHHEIT, R.G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data . **Electrochimica Acta**, v.50, 3536–3544, 2005.

BÖHNI, H.; SUTER, T. Microelectrodes for corrosion studies in Microsystems. **Electrochimica Acta**, v. 47, 191–199, 2001.

BÖHNI, H.; SUTER, T.; ASSI, F. Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range. **Surface and Coatings Technology**, v130, 80-86, 2000.

BÖHNI, H.; SUTER, T.; SCHREYER, A. Micro and nanotechniques to study localized corrosion. **Electrochimica Acta**, v.40, n.10, 1361-1368, 1995.

CAMPOS FILHO, M.P; DAVIES, G.W. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978.

CONEJERO, O.; PALACIOS, M.; RIVERA, S. Premature corrosion failure of a 316L stainless steel plate due to the presence of sigma phase. **Engineering Failure Analysis** v.16, 699-704, 2009.

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. São Paulo: Edgar Bluncher, 2008.

CUI, Y.; LUNDIN, C.D. Austenite-preferential corrosion attack in 316 austenitic stainless steel weld metals. **Materials and Design**, v.28, 324-328, 2007.

CUI, Y.; LUNDIN, C.D. Evaluation of initial corrosion location in E316L austenitic stainless steel weld metals. **Materials Letters**, v.59, 1542-1546, 2005.

DADFAR, M.; FATHI, M.H.; KARIMZADEH, F.; DADFAR, M.R.; SAATCHI, A. Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel. **Materials Letters**, v.61, 2343-2346, 2007.

DADFAR, M.; FATHI, M.H.; KARIMZADEH, F.; DADFAR, M.R.; SAATCHI, A. Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel. **Materials Letters**, v.61, 2343–2346, 2007.

DAVISON, R.M.; DEBOLD, T.; JOHNSON, M.J. **Corrosion of Specific Alloy Systems** - Corrosion of Stainless Steels. In: ASM Metals Handbook. Metals Park, ASM International, 1993, v.13.

DIXON, R. **Fundamentals of solid-state welding** - introduction to solid-state welding. Metals Park: ASM Metals Handbook, 1993. 6v.

EAGAR, T.W. **Fundamentals of welding** - energy sources used for fusion welding. Metals park: ASM Metals Handbook, 1993. 6v.

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

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

ESCRIBA, D.M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Efeito do molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat)**, 17., 2006, Foz do Iguaçu.

FALS, H.D.C. **Influência do insumo de calor na corrosão intergranular dos aços AISI 316 soldados pelo processo MIG**. 114f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

FERREIRA, R.C. **Estudo da formação de fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos - foco nas ligas 317, 317L e 317LN**. 72f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steel**. New York: Springer-Verlag, 1984.

FONTANA, M.G. **Corrosion engineering**. 3thed. New York: McGraw-Hill, 1987.

FREDRIKSSON H. The Solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification, **Metallurgical Transactions**, vol. 3, p. 2989-2997, 1972.

GARCIA, C.; MARTIN, F.; TIEDRA, P.; BLANCO, Y.; LÓPEZ, M. Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell. **Corrosion Science**, v.50, 1184-1194, 2008.

GARCÍA, C.; TIEDRA, P.; BLANCO, Y.; MARTIN, F. Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steel studied by using an electrochemical minicell. **Corrosion Science**, v.50, 2390-2397, 2008.

GEORGE, G.; SHAIKH, H. Introduction to austenitic stainless steels. In: KHATAK, H.S.; RAJ, B. **Corrosion of austenitic stainless steels: mechanism, mitigation and monitoring**. India: Narosa, 2002. Cap.1, p.1-35.

HAMMAR O.; SVENSSON U. Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steel. In: **Solidification and Casting of metals**. London: The Metals Society. p. 401-410, 1979.

HAMELMANN, T.; LOHRENGEL, M.M. Electrochemical investigations of single microparticles. **Electrochimica Acta**, v.47, 117-120, 2001.

HASSEL, A.W.; LOHRENGEL, M.M. The scanning droplet cell and its application to structured nanometer oxide films on aluminium. **Electrochimica Acta**. v. 42, 3327-3333, 1997.

HSIEH, C.; WU, W. Overview of intermetallic sigma phase precipitation in stainless steels. **International Scholarly Research Network**, v.2012, 16p., 2012.

HSIEH, C.C.; WU, W. Discussing the precipitation behavior of sigma phase using diffusion equation and thermodynamic simulation in dissimilar stainless steels. **Journal of alloy and Compounds**, v.506, 820-825, 2010.

JANG, A. Y.; LEE, H. W. Influence of Sigma Phase on Pitting Resistance Depending on Solidification Mode in AISI316L Weld Metal. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43A, n. 6, p. 1736-1741, Jun 2012.

JOUBERT, J.M. Crystal chemistry and calphad modeling of the sigma phase. **Progress in Materials Science**, v.53, 528-583, 2008.

KELLY, R.G. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. New York: Marcel Dekker, 2003.

KIM, Y.H.; LEE, D.J.; BYUN, L.C.; JUNG, K.H.; KIM, J.I.; LEE, H.J.; SHIN, Y.T.; KIM, S.H.; LEE, H.W. The effects of sigma phases formation depending on Cr/Ni equivalent ratio in AISI 316L weldments. **Materials and Design**, v.32, 330-336, 2011.

KRAWIEC, H.; VIGNAL, V .; HEINTZ, O.; OLTRA, R.; OLIVE, J. Influence of the Chemical Dissolution of MnS Inclusions on the Electrochemical Behavior of Stainless Steels. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152 213-219, 2005.

KRAWIEC, H.; VIGNAL, V.; AKID, R. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques. **Electrochimica Acta**, v.53, 5252–5259, 2008.

KRAWIEC, H.; VIGNAL, V.; OLTRA R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions. **Electrochemistry Communications**, v. 6, 655–660, 2004.

KOBAYASHI, D. WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistance phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**. v. 2, p. 239-47, 1999.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Nova Jersey: John Wiley, 2005.

LOHRENGEL, M.M.; ROSENKRANZ, C.; KLÜPPEL, I.; MOEHRING, A.; BETTERMANN, H.; VAN DEN BOSSCHE, B.; DECONINCK, J. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. **Electrochimica Acta**, v. 49, 2863–2870, 2004.

LOHRENGEL, M.M; MOEHRING, A.; PILASKI, M. Capillary-based droplet cell: limits and new aspects. **Electrochimica Acta**, v.47, 137-141, 2001.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 181 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica (POLI), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), 2001.

MARIANO, N.A. **Corrosão sob tensão de um aço inoxidável austenítico em soluções aquosas contendo cloretos**. 1997. 194p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

MARQUES, P.V.; MODENESI, P.J.; BRACARENSE, A.Q. **Soldagem: fundamentos e tecnologia**. 2nd.ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. England: Elsevier, 1984.

MARTIN, F.; GARCÍA, C.; TIEDRA, P.; BLANCO, Y.; LÓPEZ, M. Application of minielectrochemical cell to corrosion studies of welded joints of austenitic stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v.43, n.4, 343-352, 2008.

MENNUCCI, M.M. Estudo da corrosão do cobre em meios de sulfato e de cloreto com auxílio do microeletrodo com cavidade de uma microcélula. 2011. 264p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2011.

MODENESI, P.J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. São Paulo: Senai, 2001. (Coleção Tecnologia de Soldagem).

_____. **Normas e qualificação em soldagem**. 2000. Disponível em: <www.infosolda.com.br/new_site/getFile.php?t=d&i=113>. Acesso em: 17 maio 2010.

MUDALI, U.K.; PUJAR, M.G. Pitting corrosion of austenitic stainless steels and their weldments. In: KHATAK, H.S.; RAJ, B. **Corrosion of austenitic stainless steels - mechanism, mitigation and monitoring**. India: Narosa, 2002. Cap.3, p.74-105.

MUDALI, U.K.; DAYAL, R.K. Pitting corrosion resistance of as welded and thermally aged nitrogen containing type 316 stainless steel weld metal. **Materials science and technology**, v.16, 393 – 398, 2000.

NAYAL G. El.; BEECH J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate and solidification in austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, vol. 2, p. 603-610, 1986.

NILSSON, J. O. WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials science and technology**. jul. 1993 v. 9 p. 545-54.

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

NILSSON, J. O. KARLSSON, L. ANDERSSON, J.-O. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. **Materials science and technology**. mar. 1995 v. 11 1994 p. 276-83.

PADILHA, A.F. et al. Precipitation in 316L(N) during creep tests at 550 and 600°C up to 10 years. **Journal of Nuclear Materials**, Amsterdam, v.362, n.1, p.132-138, 2007.

PADILHA, A.F.; ESCRIBA, D.M.; MATERNA-MORRIS, E.; RIETH, M.; KLIMENKOV, M. Precipitation in 316L(N) during creep tests at 550 and 600°C up to 10 years. **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, 132–138, 2007.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 2004.

PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, Tokyo, v.42, n.4, p.325–337, 2002.

PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International (Iron and Steel Institute of Japan)**, Vol. 42, No. 4, 325–337, 2002.

PASSOS, D.O.; OTUBO, J. A Influência da ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos forjados. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.63, n.1, p.57-63, jan./mar. 2010.

PEREDA, M.D.; GERVASI, C.A.; LLORENTE, C.L.; BILMES, P.D. Microelectrochemical corrosion study of super martensitic welds in chloride-containing media. **Corrosion Science**, v.53, 3934-3941, 2011.

PEREIRA, O. J.; BEECH, J. (1979) Factors influencing the delta ferrite content cast austenitic stainless steels. In: **Solidification and Casting of metals**, London, The Metals Society. p. 315-321.

PERREN R.A.; SUTER T.; UGGOWITZER P.J.; WEBER, L.; MAGDOWSKI, R.; BÖHNI, H.; SPEIDEL M.O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method I. Precipitation-free states. **Corrosion Science**, v.43, 707-726, 2001.

PESSANHA, E.C. **Quantificação da ferrita delta e avaliação da relação microestrutura / propriedades de um aço inoxidável austenítico 347 soldado**. 2011. 95 p. Dissertação (mestrado) – Centro de ciência e tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2011.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **N-1738**: descontinuidades em juntas soldadas, fundidos, forjados e laminados. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **N-253**: projeto de vasos de pressão. Rio de Janeiro, 1999.

PUJAR, M.G.; DAYAL, R.K.; GILL, T.P.S.; MALHOTRA, S.N. Role of delta-ferrite in the dissolution of passive films on the austenitic stainless steel weld metals. **Journal of Materials Science Letters**, v.18, 823-826, 1999.

ROBERGE, P.R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.

SAHLAOUI, H.; MAKHLOUF, K.; SIDHOM, H.; PHILIBERT, J. Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results. **Materials Science and Engineering**, v.372, 98-108, 2004.

SÁNCHEZ, M.; GAMBY, J.; PERROT, H.; ROSE, D.; VIVIER V. Microelectrochemistry of copper in NaCl solution: Comparison between conventional microelectrode and microelectrochemical cell. **Electrochemistry Communications**, v. 12, 1230–1232, 2010.

SASIKALA, G.; RAY, S.K.; MANNAN, S.L. Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316(N) stainless steel weld metals. **Materials Science and Engineering**, v.359, 86-90, 2002.

SCHWIND, M; LLQVIST, J.K.; NILSSON, J.; AGREN, J.; ANDRÉN, H.O. σ -phase precipitation in stabilized stainless steels. **Acta Materialia**, 2473-2481, 2000.

SCOTTI, A; PONOMAREV, V. **Soldagem MIG/MAG**: melhor entendimento, melhor desempenho. São Paulo: Artliber editora, 2008.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steel**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1996.

SILVA, A.; CORREA, E.O.; MELO, M.L.N.M.; PADILHA, A.F. Efeito da temperatura de solubilização na precipitação de fase sigma em um aço inoxidável superduplex. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat)**, 19., 2010, Campos do Jordão.

SILVA, C.C.; MENEZES, T.I.S.; MIRANDA, H.C.; FARIAS, J.P. Análise da precipitação de fases secundárias em soldas dissimilares de ligas a base de níquel com aço C-Mn através do método Tagushi. **In: CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM (CONSOLDA)**, 36., 2010, Recife.

SILVA, M.F.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C.S.; AKITA, A.H. Desenvolvimento e aperfeiçoamento de uma microcélula Eletroquímica. Disponível em: http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_36843216803.pdf. Acesso em: 06 Dez 2011.

SONG, Y.; BAKER, T.N.; McPHERSON, N.A. A study of precipitation in as-welded 316LN plate using 316L/317L weld metal. **Materials Science and Engineering**, 228-234, 1996.

SUTER, T.; BÖHNI, H. A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels. **Electrochimica Acta**. v.42, n.20-22, 3275-3280, 1997.

SUTER, T.; BÖHNI, H. Microelectrodes for studies of localized corrosion processes. **Electrochimica Acta**, v.43, 2843-2849, 1998.

SUTER, T.; WEBB, E.G.; BÖHNI, H.; ALKIRE, R.C. Pit Initiation on Stainless Steels in 1 M NaCl With and Without Mechanical Stress. **Journal of The Electrochemical Society**, v.148, B174-B185, 2001.

SUUTALA N.; MOISIO T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol. 10, p. 512-514, 1979.

SUUTALA N.; TAKALO T.; MOISIO T. Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol. 11, p. 717-725, 1980.

SUUTALA, N.; MOISIO T. Use of chromium and nickel equivalents in considering solidification phenomena in austenitic stainless steels. **Solidification technology in the foundry and cast house**. London, Metals Society. p. 310-314, 1983.

TSAI, W.T; CHEN, M.S. Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution. **Corrosion science** v. 42, p. 545-59, 2000.

TAN, J.; WANG, H.; JIANG, Y.; YANG, Y.; DENG, B.; SONG, H.; LI. Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**. v.55, p.368–377, 2011.

TEDESCHI, P.A.L.; SIGNORELLI, R.; NEVES, M.D.M. Comparação da junta soldada pelo processo GTAW dos aços inoxidáveis AISI 316L e superduplex UNS S32750 para trocadores de calor utilizados em refinária de petróleo. In: **CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM (CONSOLDA)**, 36., 2010, Recife.

TELLES, P.C.S.T. **Vasos de pressão**. 2nded. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

TELLES, P.C.S.T. **Tubulações industriais: materiais, projeto e desenho**. 10nded. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

TERADA, M.; ESCRIBA, D.M.; COSTA, I.; MATERNA-MORRIS, E.; PADILHA, A.F. Investigation on the intergranular corrosion resistance of the AISI 316L(N) stainless steel after long time creep testing at 600°C. **Materials Characterization**, v.59, 663-668, 2008.

TERADA, M.; SAIKI, M.; COSTA, I.; PADILHA, A.F. Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970. **Journal of Nuclear Materials**, v.358, 40-46, 2006.

VIANA, P.R.P.; AZAMBUJA, V.M. Estudo da impedância eletroquímica em aços inoxidáveis. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat)**, 19., 2010, Campos do Jordão.

VIGNAL, V.; KRAWIEC, H.; HEINTZ, O.; OLTRA, R. The use of electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behavior and pitting corrosion of stainless steels. **Electrochimic Acta**, v.52, 4994-5001, 2007.

VILLANUEVA, D.M.E.; JUNIOR, F.C.P.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v.22, n.9, 1098-1104, 2006.

VILLANUEVA, D.M.E.; JUNIOR, F.C.P.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v.22, n.9, 1098-1104, 2006.

WAINER, E.; BRANDI, S.D.; MELLO, F.D.H. **Soldagem: processos e metalurgia**. São Paulo: Edgar Blüncher, 1992.

WEST, J.M. **Basic corrosion and oxidation**. 2nded. New York: Ellis Horwood, 1986.

WHITE, W.E. Observation of the influence of microstructure on corrosion of welded conventional and stainless steel. **Materials Characterization**, v.28, 349-358, 1992.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

ZANETIC, S.T. **Influência de diferentes processos de nitrocarbonetação sobre a resistência à corrosão do aço UNS S30400 em meios contendo íons cloretos**. 191p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ZINGALES, A.; QUARTARONE, G.; MORETTI, G. Sigma phase intergranular corrosion effects in austenitic welds containing ferrite. **Corrosion**, Houston, v.41, n.3, p.136-141, 1985.

6.1 Referências bibliográficas: patentes

USP - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (São Paulo). Luis Henrique Guilherme et al. **Sistema operacional portátil para ensaio eletroquímico de corrosão em microrregiões em altas temperaturas e seu uso**. BR n. PI BR 10 2016 024247-9, 10 outubro 2016.

USP - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (São Paulo). Luis Henrique Guilherme et al. **Microcélula eletroquímica para ensaios de corrosão e sistema de medição de corrosão em microrregiões**. BR n. PI BR 10 2014 012647-3, 26 maio 2014.

NIPPON STEEL CORPORATION (Japão). Koji Homma et al. **Sensor for electrochemical measurement and method for diagnostic corrosion protective properties of metal surface coating by using the sensor**. US patent n. 4.962.360, oct. 1990.

ELECTRAWATCH INC (Estados Unidos). Ryan Dunn et al. **Portable electrochemical cells**. World intellectual property organization WO2011/091379 A1, 28 July 2011.

SECRETARY OF THE NAVY (Estados Unidos). John N. Murray. **Coating evaluation system**. US patent n. 5.746.905, May. 1998.

TOTAL REFINAGE DISTRIBUTION S.A (França). Thierry Picaude et al. **Methods and the apparatus for the evaluation of the corrosion resistance of a metallic**

structure, covered with a protective layer. European Patent office EP 465.347 A1, 07/1991.

UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION (Estados Unidos). Kevin W. S. Schlichting. **Probes for electrochemical impedance spectroscopy.** European Patent office EP 1.600.765 A1, 05/2005.

NIPPON STEEL CORPORATION (Japão). Hiroshi Kihira et al. **Method and apparatus for diagnostising degradation of coating film on metal material.** US patent n. 4.806.849, feb. 1989.

DACCO SCIENCE. Guy D. Davis et al. **Portable, hand-held, in-situ electrochemical sensor for evaluation corrosion and adhesion on coating or uncoated metal structures.** US patent n. 6054038A, apr. 2000.

CITIES SERVICE OIL AND GAS CORPORATION. **Corrosion probe and method for measuring corrosion rates.** US patent n. 4.752.360A, jun. 1998.

KENNETH CLAYSON. **Improvements in or relating to electrolytic test equipment.** London Patent office n. 1.021.922, march, 1966.

GENERAL MOTORS CORPORATION. William John Baxter. **Gel electrode for early detection of metal fatigue.** European patent application n. 88523A2, set. 1983.

ORONZIO DE NORA S.A. Giuseppe Bianchi. **Measurement of electrochemical potential in low electrical conductivity environments.** European patent application n. 38196A2, ago. 1990.

SIPO CHINA. **Condensed fluid corrosion simulation test device in automobile exhaust system.** China patent n. CN102507428B, april 2014.

INSTITUT IMENI. George Nikolaevich et al. **Device for electrochemical-etching determination of corrosion resistance of metals.** London Patent office n. GB2168161B, aug, 1988.

SECRETARY OF THE NAVY (Estados Unidos). LLeonard J. Nestoor et al. **Electrochemical cell for the study of corrosion by polarization methods in non-conducting solutions.** US patent n. US3337440A, aug. 1967.

NIPPON STEEL CORPORATION (Japão). Koji Homma et al. **Sensor for electrochemical measurement and method for diagnostic corrosion protective properties of metal surface coating by using the sensor.** Canadian patent n. CA1292773C, may. 1988.

POLIMER ALLOYS LLC. Peter J. Spellane. **High throughput electrochemical test for measuring corrosion resistance**. US patent n. 6365034B1, april. 2002.