AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Investigação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex tipo 2404
(UNS S82441) submetido à soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW)**

Antonio Marcos dos Santos Leite

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Investigação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex tipo 2404
(UNS S82441) submetido à soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW)**

Antonio Marcos dos Santos Leite

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa**

Versão Corrigida

**São Paulo
2017**

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Isolda Costa, por me acolher no IPEN, pelo estímulo, apoio, confiança e paciência excepcionais, que tornaram esse trabalho possível.

Ao MSc. Luiz Rossi Jazbinsek, da CONCREMAT, pela apresentação à Dra. Isolda.

Ao Dr. Álvaro Augusto Oliveira Magalhães, do CENPES, pela sugestão de um tema de trabalho relevante para os interesses da PETROBRAS.

Aos gerentes Fernando Daléssio Foroni, Carlos Wightman Soares de Menezes e Carlos Joel Paiva Nunes, da PETROBRAS, pela autorização do desenvolvimento da dissertação em paralelo às minhas atividades laborais.

Ao Dr. Antonio Ramirez, ao MSc. Eduardo Bertoni da Fonseca e ao Eng. Victor Ferrinho Pereira do LNNano pela doação do aço LDX 2404®, pela soldagem das chapas e pelo auxílio em diferentes etapas do trabalho.

Ao MSc. Renê Ramos de Oliveira e em especial ao Dr. Nelson Batista de Lima pelas análises de DRX e trabalhos derivados.

À Dra. Marina Magnani e ao MSc. Luelc Costa do Instituto de Química da UNESP pelas análises com microscópio eletrônico de transmissão.

Aos colegas Rafael Maia, do Laboratório de Caracterização Microestrutural "Hubertus Colpaert" da Escola Politécnica; César Suzuki, da CBC Indústrias Pesadas S.A. e Edson Dorea, da AROTEC, pela utilização de equipamentos metalográficos.

A todos os colegas do Laboratório de Corrosão do CCTM pelo apoio e amizade, em especial Caio Palumbo de Abreu, Daniel Yoshikawa, Marcelo de Oliveira, Aline de Fátima Santos Bugarin, Maysa Terada e Fernanda Martins Queiroz.

À minha amada esposa Adriana pelo apoio, cumplicidade, encorajamento e paciência.

Às minhas filhas Karina e Karen, o meu principal legado, cuja existência dá significado à minha vida e motivação para evoluir.

A meus pais, Jorge e Lúcia, por todo o encorajamento e apoio.

A todos que direta ou indiretamente possibilitaram a realização deste trabalho.

Faber est suae quisque fortunae

"Cada homem é o arquiteto de sua própria Fortuna"

Appius Claudius Caecus

**INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX
TIPO 2404 (UNS S82441) SUBMETIDO À SOLDAGEM POR ATRITO COM PINO
NÃO-CONSUMÍVEL (FSW)**

Antonio Marcos dos Santos Leite

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são largamente utilizados na fabricação de equipamentos para a indústria de óleo e gás, utilizados tanto no ambiente *onshore* quanto *offshore*. Sua grande limitação é que, com o aumento de temperatura, ocorre precipitação de fases indesejáveis, que reduzem drasticamente a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas desses materiais. Considerando o efeito deletério da soldagem a fusão nos aços inoxidáveis duplex, a soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW) é amplamente considerada como alternativa aos processos convencionais. Como no FSW a união dos materiais ocorre no estado sólido, muitos dos problemas de soldabilidade associados às técnicas tradicionais de soldagem por fusão são evitados. Neste trabalho, amostras retiradas da zona misturada (ZM), das zonas afetadas pelo calor (ZTA e ZTMA) e do metal de base (MB) de chapas de aço inoxidável *lean duplex* LDX 2404® (UNS S82441) soldadas por atrito com pino não-consumível foram caracterizadas microestruturalmente e tiveram sua resistência à corrosão avaliada por meio de ensaios eletroquímicos. Os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos indicaram que as zonas afetadas pelo calor e a ZM se mantiveram tão resistentes à corrosão localizada quanto o MB. Permitiram concluir também que a excelente resistência à corrosão da liga está associada ao teor elevado de N.

**INVESTIGATION OF PITTING CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX STAINLESS STEEL
LDX 2404 (UNS S82441) SUBJECTED TO FRICTION STIR WELDING (FSW)**

Antonio Marcos dos Santos Leite

ABSTRACT

Duplex stainless steels have been widely used in the manufacture of equipments and piping for oil & gas industry, in onshore and offshore service. However, whenever they are exposed to high temperatures the precipitation of deleterious phases might occur. The precipitates drastically reduce the corrosion resistance and mechanical properties of these materials. The friction stir welding (FSW) process has been considered as an alternative to replace the conventional fusion welding processes in duplex stainless steels. FSW is a solid-state welding process avoiding many of the problems associated to conventional fusion techniques. In this study, specimens of the various zones affected and nearby the FSW, specifically the nugget or stir zone (SZ), the heat affected zones (HAZ/TMAZ) and the base metal (BM) of welded lean duplex UNS S82441 were characterized microstructurally and had their corrosion resistance evaluated by electrochemical tests. The results indicated that the HAZ/TMAZ and SZ regions presented similar localized corrosion resistance to that of the BM showing that it is a potential technique for replacing the conventional processes with advantageous corrosion resistance properties. They also concluded that the excellent corrosion resistance of the alloy is associated with the high N content.

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visualização da camada Pré-Sal.....	21
Figura 2 - CPT e CCT de alguns aços inoxidáveis, reportadas por CANDERYD e PETTERSSON (2012).....	30
Figura 3 - Exemplos de ferramentas: (a) ferramenta convencional, (b) pino tipo Whorl™ e (c) pino MX Triflute™, desenvolvidas pelo TWI (THOMAS <i>et al</i> , 1999a).....	47
Figura 4 - Figura esquemática da sequência do processo de soldagem por atrito com pino não-consumível (TAVARES <i>et al</i> , 2006).	48
Figura 5 - Macrorregiões observadas na junta soldada utilizando o processo de atrito com pino. É ressaltada a assimetria da junta devido à geração diferenciada de calor e ao fluxo de material plastificado (THEODORO <i>et al</i> , 2012).....	50
Figura 6 - Máquina para soldagem por atrito com pino não-consumível usada neste trabalho. Imagem cedida pelo LNNano.	56
Figura 7 - Pino não-consumível usado neste trabalho: (a) vista lateral, (b) vista superior. Imagem cedida pelo LNNano.....	56
Figura 8 - Demonstração da fixação das chapas. Imagem cedida pelo LNNano.....	57
Figura 9 - Local de retirada dos corpos-de-prova.....	57
Figura 10 - Padrões micrográficos extraídos do método A da ASTM A923, obtidos a partir da seção longitudinal do aço duplex UNS S31803: (a) estrutura não-afetada, (b) estrutura possivelmente afetada e (c) estrutura afetada. As estruturas (b) e (c) são consideradas inaceitáveis. Aumento: 500x.	59
Figura 11 - Princípio de funcionamento do ferritoscópio.	62
Figura 12 - Montagem experimental da célula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas.....	67
Figura 13 - Montagem experimental da célula eletroquímica utilizada na determinação da CPT.	69
Figura 14 - Montagem experimental da micro-célula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas.....	70
Figura 15 - Micrografias obtidas a partir do MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR estão apresentadas em (a), (b), (c) e (d), respectivamente. As mesmas micrografias, processadas	

para análise, com ajuste de contraste, estão apresentadas em (e), (f), (g) e (h). Ataque: Beraha modificado.....	73
Figura 16 - Difratogramas referentes às quatro regiões: MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA75	
Figura 17 - Mapa de microdureza da seção transversal da junta.....	79
Figura 18 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região do metal de base (MB). Notam-se as ilhas de austenita (fase clara) em matriz ferrítica (fase escura). Ataque: NaOH 40%-vol.	81
Figura 19 - Micrografia obtida por microscopia óptica na zona misturada (ZM). É caracterizada pelo intenso refinamento de grão devido à ocorrência de recristalização durante o processo FSW. Ataque: NaOH 40%-vol.....	82
Figura 20 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região de transição entre a zona misturada (ZM) à esquerda e a ZTMA-LA à direita. A interface apresenta-se bem definida, com a ZM mais refinada. Ataque: NaOH 40%-vol.	82
Figura 21 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região de transição entre a zona misturada (ZM) à direita e a ZTMA-LR à esquerda. Ataque: NaOH 40%-vol.....	83
Figura 22 - Micrografia obtida na região do MB por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se a presença intensa de maclas de deformação. Não é observada a formação de precipitados.	84
Figura 23 - Micrografia obtida na região da ZM por microscopia eletrônica de transmissão. Não é observada a presença de maclas ou precipitados.	85
Figura 24 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LA por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se contornos de macla com menos intensidade comparado ao MB. Não é observada a formação de precipitados.....	85
Figura 25 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LR por microscopia eletrônica de transmissão. Não é observada a presença de maclas nem de precipitados.....	86
Figura 26 - Micrografia obtida na região do MB por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.....	86
Figura 27 - Micrografia obtida na região da ZM por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.....	87
Figura 28 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LA por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.	87

Figura 29 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LR por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.	88
Figura 30 - Gráfico de Williamson-Hall do MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA relativo à: (a) austenita e (b) ferrita.....	89
Figura 31 - Deformação da ferrita e austenita relativa ao MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA.	90
Figura 32 - Potencial de circuito aberto vs. tempo de imersão em solução de NaCl a 3,5%, na temperatura ambiente. Regiões: MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR.....	91
Figura 33 - Curvas de polarização cíclica obtidas das quatro regiões: MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR. Solução: 0,6 M NaCl; Temperatura ambiente; Aeração natural.....	93
Figura 34 - Aspecto visual da região do MB após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.....	95
Figura 35 - Aspecto visual da ZM após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.	95
Figura 36 - Aspecto visual da ZTMA-LA após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.....	96
Figura 37 - Aspecto visual da ZTMA-LR após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.....	96
Figura 38 - Temperatura crítica de pite (<i>CPT</i>) das quatro regiões da amostra: MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA. Solução: 1,0 M NaCl; Aeração natural.....	97
Figura 39 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na região do MB após determinação da <i>CPT</i> . Ataque: Beraha modificado.....	99
Figura 40 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZM após determinação da <i>CPT</i> . Ataque: Beraha modificado.....	99
Figura 41 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LA após determinação da <i>CPT</i> . Ataque: Beraha modificado.....	100
Figura 42 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LR após determinação da <i>CPT</i> . Ataque: Beraha modificado.....	100
Figura 43 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na região do MB após ensaio de <i>CPT</i> , interrompido logo após densidades de corrente limitadas a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ terem sido atingidas. Observam-se pequenos pites formados na ferrita e na interface ferrita/austenita. Ataque: Beraha modificado.	101

Figura 44 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZM após ensaio de <i>CPT</i> , interrompido logo após densidades de corrente limitadas a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ terem sido atingidas. Observa-se um pite formado na matriz ferrítica. Ataque: Beraha modificado.	102
Figura 45 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LA após ensaio de <i>CPT</i> , interrompido logo após densidades de corrente limitadas a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ terem sido atingidas. Observa-se um pite formado na interface ferrita/austenita. Ataque: Beraha modificado.	102
Figura 46 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LR após ensaio de <i>CPT</i> , interrompido logo após densidades de corrente limitadas a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ terem sido atingidas. Observam-se pequenos pites formados na ferrita. Ataque: Beraha modificado.	103
Figura 47 - Curvas de polarização anódica extraída das seis regiões: MB, ZM (centro), ZM-LA, ZM-LR, ZTMA-LA e ZTMA-LR. Solução: 0,6 M NaCl; Temperatura ambiente; Aeração natural.	105
Figura 48 - Aspecto visual do MB após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.	106
Figura 49 - Aspecto visual da ZM (centro) após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.	107
Figura 50 - Aspecto visual da ZM-LA após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.	107
Figura 51 - Aspecto visual da ZM-LR após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.	108
Figura 52 - Aspecto visual da ZTMA-LA após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.	108
Figura 53 - Aspecto visual da ZTMA-LR após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química típica de aços inoxidáveis duplex.	28
Tabela 2 - Elementos formadores da ferrita e da austenita.....	35
Tabela 3 - Fases observadas em aços inoxidáveis duplex.	36
Tabela 4 - Vantagens do processo <i>FSW</i> em relação aos processos de soldagem por fusão.	46
Tabela 5 - Composição química do aço inoxidável duplex em estudo.....	55
Tabela 6 - Soluções para ataque químico e eletrolítico.	58
Tabela 7 - Teor de ferrita da amostra.....	71
Tabela 8 - Fração volumétrica de ferrita medida por metalografia quantitativa nas diferentes regiões da amostra após ataque com Beraha.....	74
Tabela 9 - Fração volumétrica das fases detectadas nas diferentes regiões da amostra por DRX(*).	75
Tabela 10 - Fração volumétrica de ferrita nas diferentes regiões da amostra.	76
Tabela 11 - Distribuição dos elementos de liga presentes nas fases ferrita e austenita do aço inoxidável duplex em estudo.	78
Tabela 12 - Microdureza medida nas diferentes regiões da amostra.....	79
Tabela 13 - Temperatura crítica de pite (<i>CPT</i>)(*)	97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AgCl	Cloreto de prata
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AOD	Descarbonetação pelo argônio e oxigênio (do inglês <i>Argon Oxygen Decarburisation</i>)
API	<i>American Petroleum Institute</i>
Ar	Argônio
ARBL	(Aço de) Alta Resistência e Baixa Liga
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASS	Aço inoxidável austenítico (do inglês <i>Austenitic Stainless Steel</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AWS	<i>American Welding Society</i>
C	Carbono
C ₃ H ₈ O ₃	Glicerina
CCC	Cúbico de corpo centrado
CCT	Temperatura crítica de corrosão em frestas (do inglês <i>Critic Crevice Temperature</i>)
CE	Contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CFC	Cúbico de face centrada
CH ₃ OH	Metanol
Cl-	Íon cloreto
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono ou gás carbônico
CP	Corpo-de-prova
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CPT	Temperatura crítica de pite (do inglês <i>Critical Pitting Temperature</i>)
Cr	Cromo
CrN	Nitreto de cromo
Cr ₂ N	Nitreto de cromo
CRA	Liga resistente à corrosão (do inglês <i>Corrosion Resistant Alloy</i>)

Cr_{eq}	Cromo equivalente
CST	Corrosão sob tensão
Cu	Cobre
<i>DL-EPR</i>	Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (do inglês <i>Double Layer Electrochemical Potential Reactivation</i>)
DNV	Det Norske Veritas
DRX	ver <i>XRD</i>
<i>DSS</i>	Aço inoxidável duplex (do inglês <i>Duplex Stainless Steel</i>)
E	Potencial
<i>EBSD</i>	Difração de elétrons retroespalhados (do inglês <i>Electron Backscatter Diffraction</i>)
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
<i>EDS</i> (ou <i>EDX</i>)	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (do inglês <i>Energy Dispersive (X-Ray) Spectroscopy</i>)
EIE	Ver <i>EIS</i>
<i>EIS</i>	Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
E_{corr}	Potencial de corrosão (sinônimo de <i>OCP</i>)
E_{pite}	Potencial de pite
E_{prot}	Potencial de proteção
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
<i>FAA</i>	<i>Federal Aviation Administration</i>
<i>FCAW</i>	Soldagem a arco elétrico com arames tubulares (do inglês <i>Flux-Cored Arc Welding</i>)
Fe	Ferro
$FeCl_3$	Cloreto férrico
<i>FSP</i>	<i>Friction Stir Processing</i>
<i>FSS</i>	Aço inoxidável ferrítico (do inglês <i>Ferritic Stainless Steel</i>)
<i>FSW</i>	Soldagem por atrito com pino não-consumível (do inglês <i>Friction Stir Welding</i>)

<i>GMAW</i>	Soldagem por arco elétrico com gás de proteção (do inglês <i>Gas Metal Arc Welding</i>)
<i>GTAW</i>	Soldagem a arco elétrico com eletrodo não-consumível de tungstênio (do inglês <i>Gas Tungsten Arc Welding</i>)
H ⁺	Íon hidrogênio
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorídrico
HClO ₄	Ácido Perclórico
<i>HB</i>	Dureza <i>Brinell</i> (do inglês <i>Hardness Brinell</i>)
<i>HDSS</i>	Aço inoxidável hiperduplex (do inglês <i>Hyper Duplex Stainless Steel</i>)
He	Hélio
<i>HRC</i>	Dureza <i>Rockwell</i> Escala C (do inglês <i>Hardness Rockwell C</i>)
<i>HV</i>	Dureza <i>Vickers</i> (do inglês <i>Hardness Vickers</i>)
<i>ICDD</i>	<i>International Center for Diffraction Data</i>
<i>JCPDS</i>	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K ₂ S ₂ O	Metabissulfito de potássio
LA	Lado de avanço
<i>LDSS</i>	Aço inoxidável lean duplex (do inglês <i>Lean Duplex Stainless Steel</i>)
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LR	Lado de retrocesso
M	Molar
MB	Metal de base
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
<i>MIG/MAG</i>	ver <i>GMAW</i>
Mn	Manganês
MnS	Sulfeto de manganês

Mo	Molibdênio
MO	Microscopia óptica
N	Nitrogênio
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NaCl	Cloreto de sódio
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
Nb	Nióbio
NH ₄ HF ₂	Bifluoreto de amônio
Ni	Níquel
Ni _{eq}	Níquel equivalente
OCP	Potencial de circuito aberto (do inglês <i>Open Circuit Potential</i>) (sinônimo de E _{corr})
P	Fósforo
PAW	Soldagem por arco de plasma (do inglês <i>Plasma Arc Welding</i>)
PCBN	Nitreto de boro cúbico policristalino (do inglês <i>Polycrystalline Cubic Boron Nitride</i>)
PDF-2	<i>Powder Diffraction File</i>
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PH	Aço inoxidável endurecível por precipitação (do inglês <i>Precipitation Hardening</i>)
pH	Ponto hidrogeniônico (logaritmo negativo de atividade do íon hidrogênio)
PI	Índice de pite (do inglês <i>Pitting Index</i>)
PREN	Número equivalente de resistência a pites (do inglês <i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>)
R	Fase Laves
Re	Rênio
S	Enxofre
SAF	<i>Sandvik Austenitic Ferritic</i>
SAW	Soldagem por arco submerso (do inglês <i>Submerged Arc Welding</i>)
SDSS	Aço inoxidável superduplex (do inglês <i>Superduplex Stainless Steel</i>)
Si	Silício

<i>SMAW</i>	Soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido (do inglês <i>Shielded Metal Arc Welding</i>)
<i>SS</i>	Aço inoxidável (do inglês <i>Stainless Steel</i>)
<i>TCC</i>	Tetragonal de corpo centrado
<i>Ti</i>	Titânio
<i>TIG</i>	Ver <i>GTAW</i>
<i>TTT</i>	(Diagrama) Tempo-Temperatura-Transformação
<i>TWI</i>	<i>The Welding Institute</i>
<i>UNS</i>	<i>Unified Numbering System</i>
<i>VOD</i>	Descarbonetação a vácuo com oxigênio (do inglês <i>Vacuum Oxygen Decarburisation</i>)
<i>W</i>	Tungstênio
<i>WC</i>	Carbeto de tungstênio
<i>WDS</i> (ou <i>WDX</i>)	Espectroscopia de comprimento de onda dispersivo de raios X (do inglês <i>Wavelength Dispersive (X-Ray) Spectroscopy</i>)
<i>XRD</i>	Difração de raios X (do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>)
<i>Z</i>	Número atômico
<i>ZF</i>	Zona fundida
<i>ZM</i>	Zona misturada
<i>ZTA</i>	Zona termicamente afetada
<i>ZTMA</i>	Zona termomecanicamente afetada
α (alfa)	Ferrita
α'	Ferrita rica em cromo
γ (gama)	Austenita
γ_2	Austenita secundária
δ (delta)	Ferrita delta
σ (sigma)	Fase sigma
χ (chi)	Fase chi

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Aços inoxidáveis	23
3.1.1. Aços inoxidáveis duplex.....	24
3.1.2. Corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex.....	25
3.1.3. Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis	31
3.1.4. Fases intermetálicas e precipitados.....	35
3.2. Soldagem por atrito com pino não-consumível (<i>FSW</i>).....	40
3.2.1. Aplicações industriais	41
3.2.2. Vantagens e desvantagens do <i>FSW</i>	45
3.2.3. Visão geral do processo	47
3.2.4. Parâmetros do processo	51
3.2.5. A aplicação do processo <i>FSW</i> nos aços inoxidáveis duplex.....	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1. Material em estudo	55
4.2. Execução das juntas soldadas	55
4.3. Preparação dos corpos-de-prova	57
4.4. Caracterização microestrutural	58
4.4.1. Microscopia óptica (MO)	58
4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.4.4. Quantificação da fração volumétrica das fases.....	61
4.4.5. Determinação da presença de microdeformações	63
4.4.6. Medição de microdureza	65
4.5. Ensaio eletroquímico.....	66
5. RESULTADOS.....	71
5.1. Quantificação da fração volumétrica de fases	71
5.2. Composição química das fases	77

5.3. Medição de microdureza <i>Vickers</i>	79
5.4. Caracterização microestrutural	81
5.5. Determinação da presença de microdeformações	88
5.6. Medidas de potencial de circuito aberto (<i>OCP</i>) vs. tempo de imersão	90
5.7. Ensaios de polarização cíclica	92
5.8. Determinação da temperatura crítica de pite (<i>CPT</i>)	97
5.9. Ensaios de polarização anódica	104
6. DISCUSSÃO	110
7. CONCLUSÕES	114
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o chamado Pré-Sal está em destaque no Brasil, uma vez que foram feitas as maiores descobertas de petróleo no país, que elevaram as reservas provadas e a produção de petróleo da PETROBRAS (FERRO e TEIXEIRA, 2009; PETROBRAS, 2014).

O Pré-Sal se encontra em uma faixa litorânea com uma área de aproximadamente 800 km de extensão por 200 km de largura, entre os Estados do Espírito Santo e Santa Catarina, abaixo do leito do mar, o que engloba três bacias sedimentares (Espírito Santo, Campos e Santos).

O termo Pré-Sal é oriundo do conjunto de rochas que se estende por baixo de uma extensa camada de sal, que em certas áreas da costa atinge espessuras de até dois mil metros. O termo pré é utilizado porque ao longo do tempo essas rochas foram sendo depositadas sob uma camada de sal, em profundidades que superam os sete mil metros (Figura 1). Segundo geólogos, a camada de sal conserva a qualidade do petróleo acumulado sob ela (FERRO e TEIXEIRA, 2009; PETROBRAS, 2014).

As acumulações de petróleo existentes no Pré-Sal estão sujeitas a altas pressões e altos teores de CO₂ e cloretos (FERRO e TEIXEIRA, 2009; BARBOSA, 2010), condições que demandam materiais com excelentes resistências mecânica e à corrosão.

As grandes companhias de petróleo e gás do mundo, incluindo a PETROBRAS, adotam a norma NORSOK M-001 como referência na seleção de materiais para aplicação *offshore*, assumindo uma vida útil de vinte anos para os equipamentos, tubulações e instalações. Outra norma de referência é a ISO 21457, norma internacional publicada posteriormente à norma NORSOK e com teor similar à esta (SERRA, 2010).

Ambas as normas relacionam como opções de ligas resistentes à corrosão (CRAs) para uso em ambiente *offshore* as ligas de níquel, de cobalto e de titânio, os aços inoxidáveis austeníticos e os aços inoxidáveis duplex (austeníticos-ferríticos), sendo esses últimos de interesse para este trabalho.

Os aços inoxidáveis duplex (DSS) apresentam uma combinação favorável de resistência mecânica e resistência à corrosão em ambientes contendo CO₂, cloretos, H₂S e baixo pH, devido a sua microestrutura formada de frações aproximadamente iguais de

ferrita e de austenita (GUNN, 1997), sendo largamente utilizados em setores como óleo e gás, celulose e papel e geração de energia.

No mercado de óleo e gás, mais especificamente no ambiente offshore, os aços inoxidáveis duplex já estão sendo utilizados nas carcaças internas de linhas flexíveis e umbilicais, em tubulações de processo, *risers* e componentes de árvores-de-natal molhadas (ANMs) e *manifolds* (TYSTAD, 1997; MCENERNEY, 2001; CHATER, 2007a e 2007b; SERRA, 2010; VELUSSHAMI *et al*, 2010; FERNANDO *et al*, 2014).

Segundo NILSSON (1992), a faixa de temperatura ideal para utilização dos aços inoxidáveis duplex é de -50°C a 250°C, porém é a composição química específica de cada liga que definirá com exatidão a faixa de utilização. Sabe-se, porém, que a utilização dos DSS na faixa de 300°C a 1.050°C deve ser restringida, visto que existe a possibilidade de precipitação de fases indesejáveis como a sigma (σ), chi (χ) e R, ferrita alfa (α') e carbeto e nitretos de cromo (NILSSON, 1992; IACOVIELLO *et al*, 2005). Esses precipitados reduzem drasticamente a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas durante o processo de solidificação da liga, em tratamentos térmicos, deformações plásticas, soldagem ou envelhecimentos em sua vida operacional (KOBAYASHI, 1995).

Estudo de RAMIREZ *et al* (2013) indica que o processo de soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW), tradicionalmente adotado para ligas leves como alumínio e magnésio, pode ser adotado nas CRAs e quando utilizado na soldagem de DSS reduz a possibilidade de precipitação de tais fases.

Cabe mencionar que tanto a norma *NORSOK* quanto a *ISO* recomendam o uso dos aços inoxidáveis duplex com 22 e 25% de cromo, nos quais se enquadram os aços inoxidáveis duplex padrão e os superduplex, respectivamente. No entanto existem no mercado outras opções de aços inoxidáveis duplex, como os *lean* duplex, com redução na quantidade de elementos de liga como o Ni e Mo (e em seu custo) (CHATER, 2007a & 2007b), e os hiperduplex, com teores de elementos de liga superiores aos superduplex.

Neste trabalho será estudada a influência do processo FSW na resistência à corrosão por pites no aço inoxidável *lean* duplex LDX 2404® (UNS S82441), desenvolvido pela *Outokumpu* em 2010 e introduzido em várias especificações da *ASTM* a partir de 2011 (BRYTAN e NIAGAJ, 2013; ZHANG *et al*, 2016), o que contribui para a expansão do seu uso no mercado americano e mundial.

Figura 1 - Visualização da camada Pré-Sal.

Fonte: PETROBRAS, 2014.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é:

- Investigar a resistência à corrosão por pites do aço inoxidável *lean* duplex tipo LDX 2404® (UNS S82441) submetido a *FSW*.

Os objetivos específicos, por sua vez são:

- Estudar a resistência à corrosão por pites das diferentes zonas das juntas soldadas por *FSW* (zona misturada, zona termicamente afetada e zona termomecanicamente afetada) e do metal-base, em meios contendo cloreto.
- Correlacionar as alterações microestruturais pós-soldagem à resistência à corrosão das juntas soldadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são os aços resistentes à corrosão, que contêm um teor mínimo de 10,5% de cromo (Cr) (CRAMER e COVINO, 2003). Esse teor de Cr faz com que seja formada uma camada passiva de óxido de cromo fina, contínua, estável e intensamente aderida à superfície do aço inoxidável, agindo como uma barreira entre o material e o meio, dificultando a ocorrência e propagação de corrosão no material.

Esse comportamento difere do dos aços-carbono sem qualquer proteção que, quando expostos ao ar e umidade, formam camadas de óxidos de ferro (ferrugem) pouco aderentes e que propiciam a ocorrência de corrosão generalizada.

Os aços inoxidáveis foram descobertos por acaso em 1912, quando o pesquisador inglês Harry Brearly estudava ligas resistentes ao desgaste para os canos de armas de fogo e constatou que uma liga de ferro-cromo resistia à maior parte dos reagentes utilizados no ataque químico para observações metalográficas. Com base nisso, Brearly deu à liga o nome de *rustless steel* (aço sem ferrugem), posteriormente alterado para *stainless steel* (aço sem manchas) por sugestão de Ernest Stuart, representante de uma cutelaria local (COBB, 2010).

Na mesma época, o pesquisador alemão Eduard Maurer estudava uma liga de ferro-cromo para tubos de pirômetro que continha cerca de 8% de níquel (Ni). Essa liga resistiu por vários meses a vapores ácidos no *Krupp Laboratories*, local onde trabalhava (COBB, 2010).

Hoje sabe-se que esses dois aços eram as ligas AISI 420 (aço martensítico) e AISI 302 (aço austenítico), respectivamente. A maioria dos aços inoxidáveis em uso ainda hoje foram desenvolvidos no período de 1913 a 1935 no Reino Unido, na Alemanha, nos Estados Unidos e na França.

Há atualmente uma grande variedade de aços inoxidáveis, atendendo a diferentes requisitos de resistência mecânica, resistência à corrosão e soldabilidade, mas são fundamentalmente ligas de ferro-cromo (Fe-Cr), ferro-cromo-carbono (Fe-Cr-C) ou ferro-cromo-níquel (Fe-Cr-Ni), nas quais são adicionados de forma controlada elementos de liga para conferir propriedades específicas para aplicações particulares (ECKSTEIN, 2005).

Com isso pode-se afirmar que as propriedades dos aços inoxidáveis são determinadas primariamente por sua composição química, que por sua vez determina a microestrutura desse aço.

Essas diferentes composições fazem com que os aços inoxidáveis sejam classificados basicamente em cinco famílias: ferríticos (*FSS*), martensíticos (*MSS*), austeníticos (*ASS*), endurecíveis por precipitação (*PH*) e duplex (*DSS*). Apenas os *DSS* serão abordados nesse estudo, face serem parte do tema de interesse.

3.1.1. Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex (*DSS*) são ligas Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-N ou Fe-Cr-Ni-Mo constituídas de estrutura austenítica-ferrítica, sendo que a fase de menor proporção deve estar presente com pelo menos 25% a 30% (FALKLAND *et al*, 2011). A combinação de aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita é necessária para atingir a melhor combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos *DSS* (GUNN, 1997; ALVAREZ-ARMAS, 2008). O balanço destas fases proporciona aos *DSS* alta resistência à corrosão sob tensão fraturante (CST), corrosão localizada e uma resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos convencionais, combinada a uma boa tenacidade, superior à dos aços inoxidáveis ferríticos.

O balanço da estrutura mista é alcançado pela adição de elementos estabilizadores de ferrita e de austenita. A microestrutura duplex é caracterizada por uma matriz contínua de ferrita com ilhas de austenita. Essa microestrutura é obtida pela adição de Ni (ou outros elementos austenitizantes) em quantidade menor que a necessária para obter uma estrutura totalmente austenítica.

A primeira liga de aço duplex comercial foi desenvolvida em 1930 (LILJAS, 2008). Na década de 60 ocorreram fatos que contribuíram para expandir o uso dos *DSS* (ARAÚJO, 2005; ALVAREZ-ARMAS, 2008):

- a escassez de Ni, que ocasionou a elevação de seu preço;
- a demanda por materiais resistentes à corrosão para aplicação *offshore*, na indústria de óleo e gás;e
- aprimoramento das técnicas de fabricação dos aços, com a introdução dos processos *VOD* (*Vacuum Oxygen Decarburisation*) e *AOD* (*Argon Oxygen Decarburisation*), que permitiram produzir *DSS* com remoção mais eficiente de O₂

e obtenção de ligas com teores muito baixos de C e de S, além de adicionar com mais eficiência elementos de liga como o N.

A introdução do *DSS* com 22% Cr se deu na década de 1970 (POHL, 1995; LILJAS, 2008). Essa liga, UNS S31803, posteriormente modificada e designada UNS S32205, graças a um incremento em seus níveis de Cr, Mo e N; tem resistência à corrosão superior às ligas AISI 316/316L e 317/317L. Essa liga é o *DSS* mais conhecido, produzido e utilizado no mundo.

A composição química e balanço de fases adequado de um *DSS* confere boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas. A resistência à corrosão é, tal como em todos os aços inoxidáveis, resultado do teor de Cr, Mo e N e também, em certa medida, Cu e W.

O Ni é adicionado em quantidade suficiente para balancear as fases austenita/ferrita. Visto o seu preço elevado, o mesmo é parcialmente substituído por Mn e N em algumas ligas mais recentes, como é o caso da liga LDX 2404® (UNS S82441).

Em geral, *DSS* não são usados na faixa de temperaturas de 300°C a 1.050°C devido à formação de fases intermetálicas e precipitados, que comprometem as propriedades mecânicas e resistência a corrosão (IACOVIELLO *et al*, 2005).

O desenvolvimento dos *DSS* está intimamente ligado à sua resistência a corrosão. Os aços inoxidáveis são resistentes à corrosão devido à formação de um filme passivo estabilizado em ambiente oxidante quando o aço contém, no mínimo, 12% de Cr.

3.1.2. Corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada caracterizada pelo rompimento da camada passiva em determinados pontos da superfície metálica, tornando-a vulnerável ao ataque do meio agressivo. Caso o meio seja agressivo o suficiente, de modo que a camada não possa ser restaurada na região da falha, a dissolução do metal progride até gerar cavidades tão profundas que podem atravessar toda a espessura do metal (SEDRIKS, 1996; KELLY, 2005; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005).

Esse tipo de ataque pode se espalhar por diferentes regiões do material, dificultando ações de reparo quando em operação, sendo, portanto, um dos tipos de corrosão mais prejudicial aos aços inoxidáveis.

Os pites podem se originar a partir de heterogeneidade na composição química na superfície do material e/ou de descontinuidades na camada passiva, ocasionadas pela presença de inclusões não-metálicas, frestas, fases deletérias, trincas, riscos de usinagem ou degraus decorrentes da movimentação de discordâncias. Estas são responsáveis pela formação de uma camada passiva menos protetora e mais susceptível à quebra (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005). Deve-se ressaltar que a presença e a quantidade desses sítios de nucleação são por sua vez influenciadas pelos parâmetros utilizados no processamento do material, como deformação a quente, deformação a frio, tratamento térmico e soldagem (BAROUX, 2012). Os pites podem ainda, se originar a partir da interação com agentes agressivos no meio, como o íon cloreto (Cl^-) (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005). A identificação exata do potencial onde o pite se origina e aumenta é, portanto, dependente de muitas variáveis.

Os aços inoxidáveis duplex são usualmente classificados de acordo com seus teores de Cr e de Ni e através da sua resistência à corrosão por pites, sendo para tanto adotado o conceito do número equivalente de resistência a pites (*PREN*), criado originalmente para o ranqueamento dos aços inoxidáveis austeníticos.

O *PREN* (também conhecido como *PRE*, *PRE_N* ou *PI*) é aceito como uma estimativa para a resistência à corrosão por pites, com base na composição química do aço inoxidável (GUNN, 1997; TSUGE *et al*, 1988). Quanto maior o *PREN* de uma liga, melhor é a sua resistência à corrosão por pites. Existem diferentes fórmulas empíricas para definição do *PREN*, sendo as mais comuns, as fórmulas definidas pelas equações abaixo (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; NASCIMENTO *et al*, 2008). A fórmula para aços inoxidáveis duplex inclusive é estabelecida nas especificações da *ASTM* e na *NORSOK M-001*:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N \text{ (para aços inoxidáveis austeníticos)}$$

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \text{ (para aços inoxidáveis duplex)}$$

O teor de tungstênio é incluído no cálculo do *PREN* em algumas ligas de duplex com 25% de Cr, visto seu impacto na melhoria da resistência à corrosão por pites. Com isso temos a seguinte fórmula modificada:

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N$$

O *PREN* é útil para comparação de diferentes classes de aços, mas não pode ser usado para prever se um aço em particular será adequado para uma determinada aplicação, onde pode vir a ocorrer corrosão localizada. Cabe relatar que, como os principais elementos de liga (Cr, Mo, Ni e N) não estão distribuídos igualmente na ferrita e na austenita, o *PREN* de cada fase pode variar, o que torna uma das fases menos resistente à corrosão do que a outra (CHEN *et al*, 2012; KANG e LEE, 2013).

Outra limitação do *PREN* é que o mesmo negligencia o pH, a influência da microestrutura, o acabamento superficial, a temperatura e o teor de inclusões e precipitados na microestrutura do material, fatores que certamente influenciam a resistência à corrosão por pites (SICUPIRA, 2015).

Não obstante, o *PREN* ainda é largamente utilizado como referência para seleção de aços inoxidáveis para as diferentes aplicações da indústria.

Há vários tipos de liga dentro da família dos aços inoxidáveis duplex, muitas delas recém-desenvolvidas, protegidas por patentes e produzidas por um pequeno número de empresas. Com isso, os *DSS* podem ser enquadrados nos grupos abaixo (NILSSON, 1992; GUNN, 1997; LILJAS, 2008):

- **Duplex de primeira geração:** pioneiros à época de sua concepção, atualmente não são aceitáveis, face a sua resistência à corrosão e tenacidade limitados, em comparação às ligas mais recentes.
- **Lean duplex (aços inoxidáveis duplex de baixa liga):** desenvolvidos nos últimos anos, devido ao aumento dos custos das matérias-primas, em especial do Ni. Nesses aços o Ni é parcialmente substituído por elementos formadores de austenita, como o Mn e o N e o teor de Mo é reduzido. A quantidade de elementos de liga é inferior aos do duplex convencional.
- **Duplex convencional:** os aços duplex mais largamente utilizados, com 22% de Cr, até 2,0% de Mo e *PREN* entre 30 e 40.
- **Duplex de alta liga:** aços duplex com 25% ou mais de Cr. As ligas com esses teores e *PREN* > 40 são classificadas como **superduplex**.
- **Hiperduplex:** são os aços duplex mais recentes no mercado, com *PREN* > 48.

As composições típicas de alguns *DSS* estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química típica de aços inoxidáveis duplex.

Identificação			Composição química (máx.)											PREN
UNS	EN	Outras	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outros	
Duplex de primeira geração														
S31500	1.4424 / 1.4417	3RE60, VLX569	0,030	1,20 - 2,00	1,40 - 2,00	0,030	0,030	18,0 - 19,0	4,2 - 5,2	2,50 - 3,00	0,05 - 0,10	-	-	27-30
S32900	1.4460	F50, 329, N4460, 453S, 44L, 10RE51	0,08	1,00	0,75	0,040	0,030	23,0 - 28,0	2,5 - 5,0	1,00 - 2,00	-	-	-	33-40
S32404	-	Uranus 50, UR50	0,04	2,00	1,00	0,030	0,010	20,5 - 22,5	5,5 - 8,5	2,0 - 3,0	0,20	1,0 - 2,0	-	30-36
Lean duplex														
S32001	1.4482	RDN 903, Nitronic 19D	0,030	4,00 - 6,00	1,00	0,040	0,030	19,5 - 21,5	1,0 - 3,0	0,60	0,05 - 0,17	1,00	-	22-26
S32003	-	2003	0,030	2,00	1,00	0,030	0,020	19,5 - 22,5	3,0 - 4,0	1,50 - 2,00	0,14 - 0,20	-	-	27-32
S32101	1.4162	F69, 2101	0,040	4,0 - 6,0	1,00	0,040	0,030	21,0 - 22,0	1,35 - 1,70	0,10 - 0,80	0,20 - 0,25	0,10 - 0,80	-	25-29
S32202	1.4062	F66, 2202	0,030	2,00	1,00	0,040	0,010	21,5 - 24,0	1,00 - 2,80	0,45	0,18 - 0,26	-	-	26-30
S32304	1.4362	F68, 2304, Uranus 35N, UR35N, VLX534, P398A	0,030	2,50	1,00	0,040	0,040	21,5 - 24,5	3,0 - 5,5	0,05 - 0,60	0,05 - 0,20	0,05 - 0,60	-	22-36
S81921	-	-	0,030	2,00-4,00	1,00	0,040	0,030	19,0-22,0	2,0-4,0	1,00-2,00	0,14-0,20	-	-	25-32
S82011	-	2102	0,030	2,0 - 3,0	1,00	0,040	0,020	20,5 - 23,5	1,00 - 2,00	0,10 - 1,00	0,15 - 0,27	0,50	-	23-31
S82012	-	FDX 25	0,050	2,00-4,00	0,80	0,040	0,005	19,0-20,5	0,8-1,5	0,10-0,60	0,16-0,26	1,00	-	22-27
S82013	-	-	0,060	2,50-3,50	0,90	0,040	0,030	19,5-22,0	0,5-1,5	...	0,20-0,30	0,20-1,20	-	23-27
S82031	-	FDX 27	0,050	2,50	0,80	0,040	0,005	19,0-22,0	2,0-4,0	0,60-1,40	0,14-0,24	1,00	-	23-30
S82121	-	329LA	0,035	1,00-2,50	1,00	0,040	0,010	21,0-23,0	2,0-4,0	0,30-1,30	0,15-0,25	0,20-1,20	-	24-31
S82122	-	NSSC 2120	0,030	2,0-4,0	0,75	0,040	0,020	20,5-21,5	1,5-2,5	0,60	0,15-0,20	0,50-1,50	-	25-27
S82441	1.4662	LDX 2404	0,030	2,5 - 4,0	0,70	0,035	0,005	23,0 - 25,0	3,0 - 4,5	1,00 - 2,00	0,20 - 0,30	0,10 - 0,80	-	30-36
Duplex convencional														
S31803	1.4462	F51 e UR45N (S31803), F60 e UR45N+ (S32205), 2205, N4462, CD3MN, A903, DP8, Falc223, 318, AF22, VLX562, V822, NKCr22, SM22Cr, P399B	0,030	2,00	1,00	0,035	0,020	21,0 - 23,0	4,50 - 6,50	2,50 - 3,50	0,08 - 0,20	-	-	31-38
S32205			0,030	2,00	1,00	0,035	0,020	22,0 - 23,0	4,50 - 6,50	3,00 - 3,50	0,14 - 0,20	-	-	34-38
Duplex com 25% de Cr e Superduplex														
S31100	-	XM-26	0,06	1,00	1,00	0,045	0,030	25,0 - 27,0	6,0 - 7,0	-	-	-	Ti = 0,25	25-27
S31200	-	F50, 44LN, UR47N, VLX547	0,030	2,00	1,00	0,045	0,030	24,0 - 26,0	5,5 - 6,5	1,20 - 2,00	0,14 - 0,20	-	-	30-36
S31260	-	DP3	0,030	1,00	0,75	0,030	0,030	24,0 - 26,0	5,5 - 7,5	2,5 - 3,5	0,10 - 0,30	0,20 - 0,80	W = 0,10 - 0,50	34-43
S32506	-	F67, NAS 64, SUS 329J4L	0,030	1,00	0,90	0,040	0,015	24,0 - 26,0	5,5 - 7,2	3,0 - 3,5	0,08 - 0,20	-	W = 0,05 - 0,30	35-41
S32520	1.4507	F59, Uranus 52N+, UR52N+, 2507Cu, 255+, SD40	0,030	1,50	0,80	0,035	0,020	24,0 - 26,0	5,5 - 8,0	3,0 - 5,0	0,20 - 0,35	0,50 - 3,00	-	37-48
S32550		F61, 255, N4507, Ferrinox, UR52N, Ferralium 255, CD7MCuN	0,040	1,50	1,00	0,040	0,030	24,0 - 27,0	4,5 - 6,5	2,9 - 3,9	0,10 - 0,25	1,50 - 2,50	-	35-44

Tabela 1 - Continuação.

Identificação			Composição química (máx.)											PREN
UNS	EN	Outras	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outros	
Duplex com 25% de Cr e Superduplex														
S32750	1.4410	F53, 2507, A913, VF53, UR47N+	0,030	1,20	0,80	0,035	0,020	24,00 - 26,00	6,0 - 8,0	3,0 - 5,0	0,24 - 0,32	0,50	-	38-48
S32760	1.4501	F55, 4501, Z100, Zeron 100, N4501, A911, Falc100, CD3MWCuN	0,030	1,00	1,00	0,030	0,010	24,00 - 26,00	6,0 - 8,0	3,0 - 4,0	0,20 - 0,30	0,50 - 1,00	W = 0,50 - 1,00	38-46
S32808	-	F71, DP28W	0,030	1,10	0,50	0,030	0,010	27,0 - 27,9	7,0 - 8,2	0,80 - 1,2	0,30 - 0,40	-	W = 2,10 - 2,50	34-38
S32906	-	F65, Safurex	0,030	0,80 - 1,50	0,80	0,030	0,030	28,0 - 30,0	5,8 - 7,5	1,5 - 2,6	0,30 - 0,40	0,80	-	38-45
S32950	-	F52, 7-Mo Plus	0,030	2,00	0,60	0,035	0,010	26,0 - 29,0	3,5 - 5,2	1,00 - 2,50	0,15 - 0,35	-	-	32-43
S39274	-	F54, DP3W	0,030	1,00	0,80	0,030	0,020	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	2,5 - 3,5	0,24 - 0,32	0,20 - 0,80	W = 1,50 - 2,50	38-46
S39277	-	F57, AF918, 25.7NCu	0,025	0,80	0,80	0,025	0,002	24,0 - 26,0	6,5 - 8,0	3,0 - 4,0	0,23 - 0,33	1,20 - 2,00	W = 0,8 - 1,2	39-46
Hiperduplex														
S32707	1.4658	2707HD	0,030	1,50	0,50	0,035	0,010	26,0 - 29,0	5,5 - 9,5	4,0 - 5,0	0,30 - 0,50	1,0	Co = 0,5 - 2,0	44-54
S33207	-	3207HD	0,030	1,50	0,80	0,035	0,010	29,0 - 33,0	6,0 - 9,0	3,0 - 5,0	0,40 - 0,60	1,0	-	45-59

Fonte: Elaboração própria, 2015. Adaptada a partir das especificações de produto mais comuns da ASTM para aços inoxidáveis duplex (A240, A276, A314, A479, A554, A580, A789 e A790).

O *PREN* é usado para uma comparação geral da resistência a pites entre materiais diferentes. Outro fator importante a ser considerado é a temperatura. Existe uma temperatura limite acima da qual o crescimento de pites estáveis é favorecido; é o que se denomina temperatura crítica de pite (*CPT*).

A *CPT* é a temperatura mínima necessária para nucleação e crescimento de pites estáveis. Quanto maior a *CPT*, mais o material é resistente à corrosão por pites.

Ao contrário do *PREN*, a *CPT* não depende somente da composição química, mas também da microestrutura. Fases secundárias como a fase sigma, causam empobrecimento localizado de Cr, o que contribui para a diminuição da resistência à corrosão por pites (LOPEZ *et al*, 1999; TAVARES *et al*, 2006).

Deve-se ressaltar que o *PREN* é calculado com base na composição total e não considera a partição de elementos de liga nas fases ferrita e austenita. Tendo em vista que a distribuição dos elementos de liga em cada fase pode ser diferente, uma liga com alto valor nominal de *PREN* pode produzir uma temperatura crítica de pites (*CPT*) inferior à outra com menor *PREN*, considerando que uma das fases esteja deficiente em Cr, Mo, W ou N. Isto é particularmente importante quando se trata de juntas soldadas, onde

naturalmente há redistribuição de elementos, principalmente nas ZTAs. Além disso, o *PREN* não distingue os materiais em relação à sua qualidade metalúrgica (tamanho de grão, distribuição de inclusões e possível precipitação de fases intermetálicas), à presença de soldas e de frestas, nem leva em consideração seu acabamento superficial, que tem uma forte influência na ruptura do filme passivo em ambientes salinos, como a água do mar.

NASCIMENTO *et al* (2008) trabalharam com aço UNS S32205 na condição solubilizada e verificaram *CPTs* entre 45°C e 50°C em solução de 0,6 M NaCl. DENG *et al* (2008) encontraram um valor médio de *CPT* de (59,6±0,5)°C para solução 1 M NaCl através da técnica de termometria cíclica. Segundo os autores, os valores foram consistentes com ensaios de polarização anódica.

Altos valores de *CPT* e altos valores de potencial de pites (potencial eletroquímico onde se inicia a formação de pites) determinado por testes de polarização potenciodinâmica indicam uma maior resistência à corrosão por pites do material (NASCIMENTO *et al*, 2008).

CANDERYD e PETTERSSON (2012) determinaram a temperatura crítica de pites (*CPT*) e temperatura crítica de frestas (*CCT*) em aços inoxidáveis austeníticos e duplex, conforme os métodos E e F da *ASTM G48*, bem como o *CPT* conforme a *ASTM G150*, os quais estão apresentados na Figura 2. A *CPT* do LDX 2404® (UNS S82441) é nitidamente superior ao 316L (UNS S31603) e aos *lean duplex* 2101 (UNS S32101) e 2304 (UNS S32304) e ligeiramente inferior ao 2205 (UNS S32205).

Figura 2 - *CPT* e *CCT* de alguns aços inoxidáveis, reportadas por CANDERYD e PETTERSSON (2012).

Existem técnicas potenciodinâmicas e potenciostáticas para determinação da *CPT*. Uma técnica bastante difundida é padronizada pela *ASTM G150*. Essa norma determina a aplicação de um potencial fixo ao eletrodo de trabalho (0,7 V), em solução de NaCl 1 M, acompanhando-se a densidade de corrente e controlando a variação de temperatura em 1°C/min. A *CPT* é a temperatura onde a densidade de corrente atinge 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e mantém esse valor por no mínimo 60 s.

3.1.3. Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis

Desde a descoberta dos aços inoxidáveis, no início do século XX, foram realizadas experiências com vários elementos de liga para analisar a influência dos mesmos na melhora ou piora das propriedades do aço inoxidável. Como resultado, tem-se hoje a adição de cerca de quinze diferentes elementos de liga, dando origem a uma enorme variedade de ligas, para as mais variadas aplicações.

Cabe ressaltar que os elementos de liga têm um peso significativo no valor econômico do aço inoxidável, sendo interessante para a indústria a obtenção das melhores propriedades através da combinação de elementos mais vantajosa economicamente.

A seguir uma breve descrição da influência dos principais elementos de liga que compõem os aços inoxidáveis, em especial os *DSS*.

- **Cromo (Cr):** é o principal elemento de liga dos aços inoxidáveis, pois promove a formação da camada passiva (Cr_2O_3). É importante salientar que com teores na faixa de 10,5% de Cr, a estabilidade da camada torna o aço inoxidável resistente apenas à corrosão atmosférica. A faixa de 17 a 20% usada nos aços inoxidáveis austeníticos ou a de 26 a 29% nos ferríticos, aumenta significativamente a estabilidade da camada passiva.

Eletroquimicamente falando a presença de Cr aumenta a faixa de passividade do material e reduz a taxa de corrosão generalizada (i_{pass}) (GUNN, 1997).

A presença de Cr na liga aumenta o potencial de pite (E_{pite}), a temperatura crítica de pite (*CPT*) e de frestas (*CCT*) e aumenta a estabilidade da camada passiva em ambientes ácidos com cloretos.

O aumento do teor de Cr pode ser prejudicial às propriedades mecânicas quando o material for utilizado em temperaturas altas, além de piorar a soldabilidade e a

conformabilidade. A tendência do Cr constituir carbeto é muito alta. A produção de carbeto do tipo Cr_{23}O_6 ao longo dos contornos de grão pode sensibilizar o aço e aumentar a susceptibilidade à corrosão intergranular.

- **Níquel (Ni):** segundo elemento mais importante dos aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos. Em teores acima de 8% em massa, estabiliza a microestrutura austenítica e melhora as propriedades mecânicas, a conformabilidade e a soldabilidade. Uma das características mais importantes do Ni é promover a repassivação da camada de óxido caso ela seja danificada, principalmente em ambientes redutores. De uma maneira geral sua presença incrementa a resistência à corrosão, movendo o potencial de pite a direções mais nobres, além de reduzir a corrente de passivação (i_{pass}) (GUNN, 1997).

Nos aços inoxidáveis duplex, a principal função do Ni é manter o balanço ferrita/austenita, incrementando assim a resistência à corrosão. Níveis baixos de níquel podem aumentar a proporção de ferrita, diminuindo a tenacidade.

A adição de Ni retarda a formação de fases intermetálicas nos ASS, mas é muito menos eficaz que o N nos DSS (IMOA, 2009).

O preço do Ni é elevado, por isso nos *lean* duplex é total ou parcialmente substituído por outros elementos de liga, como o Mn e o N.

- **Carbono (C):** contribui com o aumento da resistência mecânica dos aços e é um elemento altamente austenitizante (cerca de 30 vezes mais que o Ni, porém sua presença traz dois efeitos nocivos relevantes: pode acarretar a precipitação de carbeto ao reagir com o Cr (sensibilização) e pode reduzir a tenacidade do material. Permite o endurecimento do aço através de tratamento térmico (a partir de 0,15% de C, os aços inoxidáveis passam a ser temperáveis), que é a base dos aços martensíticos, além de promover aumento da resistência mecânica em alta temperatura.

Na maioria dos aços inoxidáveis duplex o C é limitado a 0,030% de forma a minimizar o risco de formação de carbeto ricos em cromo e, assim, reduzir a susceptibilidade à corrosão intergranular (GUNN, 1997).

- **Molibdênio (Mo):** combinado ao Cr é muito efetivo em estabilizar a camada passiva na presença de cloretos. O Mo é muito efetivo em aumentar a resistência à corrosão generalizada, galvânica, por pites e por frestas (IMOA, 2009). Sua presença melhora as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis a altas temperaturas. Embora seja benéfico na maioria dos ambientes, em ambientes fortemente oxidantes, aços contendo Mo são menos resistentes que aços sem Mo.

A adição de Mo não deve exceder 5%, a fim de não tornar o aço susceptível à precipitação de fases intermetálicas como a sigma, chi e Laves (FOLKHARD, 1988, GUNN, 1997).

Similarmente ao Cr, a presença de Mo aumenta a região passiva do material e reduz a densidade de corrente de corrosão (i_{max}) na região ativa (GUNN, 1997). Como é um elemento caro, seu teor é limitado ou ausente nos aços *lean duplex*.

- **Manganês (Mn):** é um estabilizante da austenita, promovendo efeitos próximos aos do Ni em quantidades moderadas, a um custo muito inferior. Reduz o risco de precipitação de nitretos na fase sólida e formação de poros na fase líquida durante fundição e soldagem.

O problema do Mn é que ele reage com o S nos aços inoxidáveis, formando sulfetos, os quais podem diminuir a resistência à corrosão por pites, agindo como sítios para nucleação dos mesmos (GUNN, 1997), devido à sua maior reatividade química comparado à matriz, o que leva à sua dissolução preferencial. Além disso, na interface formada entre a matriz e a inclusão de MnS pode ocorrer a formação de fresta durante um processo de resfriamento, já que o coeficiente de expansão térmica do MnS é maior do que o da matriz (ALONSO-FALLEIROS, 1992). Por isso o teor do mesmo é limitado a 2%, no máximo.

O efeito mais importante do Mn nos aços inoxidáveis *lean duplex* é aumentar a solubilidade do N, o que traz uma influência fortemente benéfica à resistência à corrosão por pites (CHANCE *et al*, 1982; GUNN, 1997).

- **Nitrogênio (N):** é um elemento essencial nos aços inoxidáveis duplex por favorecer a formação de austenita e aumentar consideravelmente a resistência à corrosão por pites, além da resistência mecânica e tenacidade dos aços. Sua presença reduz

a possibilidade de precipitação de carbeto de cromo. O N tem efeito na resistência a pites similar ao Cr e Mo, aumentando o E_{pite} e a faixa de passividade do material (GUNN, 1997).

O N se concentra na interface entre o metal e a camada passiva. Durante a exposição prolongada de aços inoxidáveis em soluções ácidas ocorre o enriquecimento de N na superfície, o que explica como o mesmo pode influenciar a repassivação (GUNN, 1997). Vale ressaltar que a camada é bastante resistente, fazendo com que a densidade de corrente anódica seja muito alta para quebrar a camada passiva (GUNN, 1997).

Outra importante propriedade do nitrogênio é sua habilidade de estabilizar os aços duplex contra a precipitação de fases intermetálicas como sigma e chi, reduzindo o particionamento de Cr (GUNN, 1997; MCGUIRE, 2008).

Embora pareça contraditório, também é reportado que altos níveis de nitrogênio podem reduzir o risco de formação de nitretos. Isso se deve a maior formação de austenita e redução da distância entre as ilhas de austenita na matriz ferrítica (GUNN, 1997).

- **Cobre (Cu):** Cu é um formador moderado de austenita, porém previne a formação de martensita e diminui a tendência de precipitação de fase sigma. Tem influência favorável com o aumento da resistência à corrosão em meios ácidos. Melhora a trabalhabilidade a frio e tenacidade ao impacto em nos aços inoxidáveis. Por outro lado, há um risco de precipitação em teores elevados desse elemento, que normalmente é limitado a 1,0%.

Silício (Si): o Si é usado como desoxidante na fabricação do aço e existe como resíduo da fabricação do aço em pelo menos 0,1%. É um forte formador de ferrita e participa da estabilização da estrutura duplex. É benéfico para o serviço em ácido nítrico concentrado e também aumenta a resistência à oxidação a altas temperaturas.

Pode reduzir a solubilidade do N em teores elevados e como pode induzir a formação de fase sigma, seu teor é limitado à no máximo 1,0% (GUNN, 1997).

- **Tungstênio (W):** é adicionado para aumentar a resistência mecânica e tenacidade dos aços. Sua adição nos aços inoxidáveis comerciais complementa o Mo na melhora da resistência à corrosão, porém o W pode promover a formação de fases intermetálicas e causar fragilização mais rapidamente que o Mo.
- **Enxofre (S) e fósforo (P):** considerados impurezas, devem ser mantidos em teores residuais. Podem incrementar a usinabilidade do material, porém formam precipitados que podem nuclear a formação de pites no material, bem como fragilizar a matriz.

Atualmente, os níveis de C e S podem ser controlados pelos modernos processos de fabricação de aço, como *AOD* e *VOD* e o teor de fósforo pode ser reduzido utilizando boas práticas de fusão (GUNN, 1997).

Na Tabela 2 está sintetizada uma relação dos principais elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis e sua influência na estabilização da ferrita e da austenita.

Tabela 2 - Elementos formadores da ferrita e da austenita.

Elementos alfa-gênicos (ferritizantes)	Elementos gama-gênicos (austenitizantes)
Cromo	Carbono
Molibdênio	Níquel
Nióbio	Nitrogênio
Silício	Manganês
Tungstênio	Cobre
Vanádio	Cobalto
Alumínio	
Titânio	

Fonte: PADILHA e PLAUT, 2009.

3.1.4. Fases intermetálicas e precipitados

Além da austenita e da ferrita, um grande número de fases intermetálicas podem se formar nos *DSS* na faixa de temperatura de 300°C a 1.050°C, como consequência da

instabilidade termodinâmica da ferrita (IACOVIELLO *et al*, 2005). Existe uma grande preocupação sobre a influência de fases intermetálicas e precipitados nos DSS, devido ao efeito prejudicial que acarretam nas propriedades do material, como a resistência à corrosão e propriedades mecânicas.

Os DSS apresentam boa soldabilidade. Entretanto, quando soldados por fusão sofrem alterações na sua microestrutura. Estas mudanças microestruturais causam diminuição da tenacidade e de resistência à corrosão na junta soldada (OLSON *et al*, 1993; SATO e KOKAWA, 1999; LIPPOLD e KOTECKI, 2005). A presença de uma matriz predominantemente ferrítica nos DSS, os deixam susceptíveis à fragilização e perda das propriedades mecânicas devido à precipitação de fases intermetálicas como σ , χ e γ_2 , oriundas de exposição a temperaturas altas (OLSON *et al*, 1993; BRANDI e RAMIREZ, 1997; DUPREZ *et al*, 2000; CHEN *et al*, 2002). Em aços inoxidáveis com elementos estabilizantes de ferrita, tais como Mo, há aumento tanto na faixa de precipitação quanto da cinética de formação da fase sigma (SORENSEN e NELSON, 2005).

Algumas das fases que podem ser observadas nos DSS bem como algumas de suas características estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Fases observadas em aços inoxidáveis duplex.

Fases observadas em DSS	Fórmula química aproximada	Faixa de temperaturas de formação (°C)	Parâmetros de rede (nm)
Ferrita (δ ou α)	-	-	a=0,286-0,288
Austenita (γ)	-	< 1250	a=0,358-0,362
Austenita secundária (γ_2)	-	< 650 650 - 800 700 - 900	a=3,539
Ferrita alfa linha (α')	-	350 - 750	a=0,287-0,289
Sigma (σ)	Fe-Cr-Mo	600 - 1.000	a=0,879 c=0,454
Nitreto de cromo	Cr ₂ N	700 - 950	a=0,4795 c=0,4469
Nitreto de cromo	CrN	700 - 950	a=0,413-0,447
Chi (χ)	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀ (Fe,Ni) ₃₆ Cr ₁₈ Mo ₄	700 - 900	a=0,892
Laves (R)	Fe ₂ Mo	550 - 650	a=1,0903 c=1,934
Carbeto (M ₇ C ₃)	(Cr,Fe) ₇ C ₃	950 - 1.050	a=0,452 b=0,699 c=1,211
Carbeto (M ₂₃ C ₆)	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆ ; (Cr ₁₆ Fe ₅ Mo ₂)C ₆	650 - 950	a=1,056-1,065

Fonte: GUNN, 1997; VORONENKO, 1997; ALVARES-ARMAS e DEGALLAIX-MOREUIL, 2009.

a) Fase sigma (σ)

Ocorre quando o *DSS* é exposto a temperaturas na faixa de 600°C a 1.000°C, sendo que a faixa mais crítica depende da composição química da liga e do tempo de permanência na temperatura. É a fase intermetálica mais investigada e provavelmente a mais indesejável nos *DSS*, porque compromete a resistência à corrosão devido à retirada de Cr e Mo da matriz metálica. Por ser uma fase muito dura e frágil, compromete a tenacidade ao impacto. Esta fase possui uma estrutura cristalina tetragonal, composta pela associação $(Cr, Mo)_x(Ni, Fe)_y$, onde o Cr e o Mo, em determinadas temperaturas são mais estáveis do que em solução sólida substitucional.

Há três principais mecanismos pelos quais a ocorre a formação da fase sigma na estrutura dos aços inoxidáveis (SANTOS et al, 2013a):

- a partir da ferrita, formando sigma e ferrita secundária empobrecida em Cr e Mo ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Dependendo do empobrecimento em Cr e Mo dessa ferrita secundária e de seu enriquecimento em Ni, a mesma pode se transformar em austenita secundária ($\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$);
- a partir da decomposição eutetóide da ferrita, formando sigma e austenita secundária, empobrecida em Cr e Mo ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$); e
- a partir da austenita, após o consumo total da ferrita da estrutura ($\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$).

A presença de cerca de 1% de fase σ pode reduzir a tenacidade ao impacto, enquanto cerca de 10% pode causar a completa fragilização do *DSS*.

CHEN e YANG (2001) mostraram a dependência da precipitação de σ com a temperatura de encharque e da taxa de resfriamento para o *DSS* UNS S31803. Em tratamento térmico a 1.020°C, 1.080°C e 1.200°C por 3 minutos e resfriamentos com taxas controladas de 0,1, 0,25, 0,5, e 1,0°C/s, os autores mostraram que para as temperaturas de encharque de 1.020°C e 1.080°C, a precipitação de fase σ começa a ocorrer para taxas iguais ou inferiores a 0,25°C/s. Sendo que para temperatura de 1.200°C não houve formação de sigma para qualquer das taxas acima mencionadas.

A faixa de temperaturas de 800 a 1.200°C é recorrente durante o processo de soldagem por atrito de materiais com alta temperatura de fusão. Na soldagem por fusão, a fase sigma somente aparece depois de exposição por longos tempos a altas

temperaturas. Na FSW tem-se exposição a altas temperaturas por curtos períodos de tempo. Soldagem de aços S32205 e S32750 não têm evidenciado a precipitação da fase sigma ou qualquer outra (SATO e KOKAWA, 1999; STEEL *et al*, 2004; SAEID *et al*, 2008; SANTOS *et al*, 2010b), enquanto PARK *et al* (2003) e SORENSEN e NELSON (2005) observaram a precipitação de fase sigma para aços inoxidáveis austeníticos 304, 309, 316 e 317.

b) **Austenita secundária (γ_2)**

A austenita secundária (γ_2) pode se precipitar:

- via decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), na faixa de temperaturas de 700°C a 900°C;
- na forma de austenita Widmanstätten, em temperaturas entre 650°C a 800°C; ou
- isotermicamente, em temperaturas inferiores a 650°C, em uma transformação sem difusão semelhante à formação martensítica.

A γ_2 interfásica é empobrecida em Cr e pode promover a corrosão localizada e intergranular (GUNN, 1997; VORONENKO, 1997). Devido à rápida cinética dessa decomposição eutetóide, a fragilização pode ocorrer durante processos de forjamento ou soldagem (TAVARES *et al*, 2000).

c) **Fase α' (Fragilização a 475°C)**

A precipitação da fase alfa linha (α'), ocorre na faixa de temperatura entre 300°C e 550°C, comprometendo tanto a resistência mecânica quanto a resistência a corrosão do aço. Sua formação dentro da ferrita pode ocorrer por dois mecanismos: por nucleação e crescimento ou por decomposição espinodal, na qual a ferrita forma uma fase rica em cromo (α') e uma rica em ferro.

Este fenômeno ocorre mais pronunciadamente na temperatura de 475°C, por isso é conhecido como fragilização a 475°C (VORONENKO, 1997; TERADA, 2003), mas pode ocorrer em temperaturas tão baixas quanto 300°C, durante longos períodos de exposição.

d) **Nitretos de cromo (Cr_2N e CrN)**

A baixa solubilidade de determinados elementos na ferrita à temperatura ambiente, como é o caso do N, faz com que ocorra o aparecimento de nitretos. Acima da

temperatura de recozimento (1.040°C) a solubilidade do N na ferrita é elevada, porém no resfriamento a solubilidade cai e a ferrita fica supersaturada de N, levando à precipitação do nitreto de cromo (Cr_2N).

Em alguns materiais o N é adicionado nas porcentagens de 0,1 a 0,16%, pois em solução sólida auxilia na estabilização da austenita, resistência a corrosão e resistência mecânica. Porém, com esta porcentagem pode ocorrer precipitação de Cr_2N na fase sólida abaixo de 800°C.

A precipitação de Cr_2N ocorre em faixas de temperaturas de 700°C a 900°C predominantemente no interior dos grãos e a altas taxas de resfriamento, diminuindo as propriedades (mecânica e de corrosão) destes aços (TERADA, 2003). Sob condições isotérmicas, o Cr_2N forma um precipitado intergranular. Além do Cr_2N , que é um nitreto hexagonal, o nitreto cúbico do tipo CrN tem sido observado na zona soldada de aços UNS S31803. Ao contrário do Cr_2N , o CrN não afeta a tenacidade e a resistência à corrosão.

e) **Fase chi (χ)**

Embora menos estudada que a fase σ , esta fase é tão indesejável quanto aquela, pois produz alta fragilidade no *DSS*. Sua precipitação ocorre normalmente na faixa de temperatura entre 700°C e 900°C, dependendo da composição química do aço.

É muito mais rica em Mo que a fase sigma (RUSSEL e LUNDIN, 2005) e é considerada sua precursora, podendo atuar como núcleo para que se inicie a precipitação da fase sigma. A fase chi é termodinamicamente instável, e quando a fase sigma inicia sua precipitação, a chi se solubiliza lentamente na estrutura de sigma. POHL, STORZ e GLOGOWSKI (2007) notaram que durante a precipitação de sigma, constata-se a presença de fase chi parcialmente solubilizada em sigma e o restante nas regiões próximas aos contornos de grãos. THORVALDSSON *et al* (1985) encontraram uma composição química para a fase χ de, aproximadamente, 50% de Fe, 25% de Cr e 20% de Mo (o restante sendo Mn e Ni). Portanto, *DSS* com maiores teores de Mo, apresentam a fase χ contendo mais Cr e mais Mo. Devido ao elevado consumo de Mo pela fase χ , há redução considerável na resistência à corrosão do *DSS* devido ao empobrecimento desse elemento nas adjacências dos precipitados (JOSEFSSON *et al*, 1991).

f) **Carbetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$)**

Os carbetos do tipo M_7C_3 normalmente precipitam na faixa de temperaturas de 950°C a 1050°C, ao passo que os carbetos do tipo $M_{23}C_6$ precipitam na faixa de 600°C a 950°C. Ambos os tipos de carbetos precipitam predominantemente nas interfaces α/γ , podendo também aparecer nos contornos de grãos da ferrita.

Nos *DSS* atuais, onde o teor de C é extremamente baixo, não há formação relevante de carbetos quanto ocorria no passado (GUNN, 1997).

g) **Fase de Laves (R)**

A fase de Laves é uma fase intermetálica do tipo $(Fe,Cr)_2(Mo,Ti,Nb)$, ou seja, formada por elementos adicionados à liga a fim de melhorar a resistência à corrosão.

Nos *DSS*, essa fase ocorrerá preferencialmente na estrutura ferrítica, pois a difusão desses elementos é duas vezes maior que na austenítica (FOLKHARD, 1988). Normalmente precipita entre 550 e 650°C.

3.2. Soldagem por atrito com pino não-consumível (*FSW*)

A soldagem por atrito com pino não-consumível (*FSW*) é um processo de união no estado sólido, desenvolvido pelo *The Welding Institute (TWI)* em dezembro de 1991, por Wayne Thomas (THOMAS et al, 1995). Esse processo atua através da deformação plástica dos materiais a serem unidos, sem que os mesmos atinjam o ponto de fusão.

Essa técnica é derivada do conceito da soldagem convencional por atrito e foi inicialmente concebida para suprir a necessidade de obter juntas soldadas de alumínio com propriedades mecânicas superiores (MISHRA, 2008 e ARBEGAST, 2006).

Desde então, a pesquisa e desenvolvimento em *FSW* e tecnologias correlatas têm crescido com extrema velocidade, com muitas empresas, institutos de pesquisas e universidades investindo largamente no processo, e conferências internacionais dedicadas ao tema. No fim de 2007 a *TWI* concedeu 200 licenças para utilização do processo e foram registradas 1.900 patentes ligadas à *FSW*. O número de publicações tem crescido exponencialmente (THREADGILL et al, 2009).

No original em inglês, esse processo é denominado *Friction Stir Welding* e no presente trabalho adotaremos a designação “soldagem por atrito com pino não-consumível”, porém na literatura técnica brasileira não há consenso sobre a nomenclatura

a ser adotada, sendo encontrados sinônimos como “soldagem por atrito linear com mistura” (POETSCHER, 2009), “soldagem por agitação e atrito” e “soldagem por agitação e fricção” (GENICOLO, 2007), “soldagem por fricção e mistura mecânica” (BARBOSA, 2014), “soldagem por fricção linear” (BONOME *et al*, 2006; BUZATTI, 2011) e “soldagem por fricção linear com mistura” (BERTONCELLO, 2014), entre outros.

Inicialmente, o processo *FSW* era aplicado para a união de ligas leves como alumínio e magnésio, porém passou a ser utilizado também em ligas de cobre; em aços-carbono, ligados e inoxidáveis; em ligas de níquel; em ligas de titânio e mesmo em juntas de materiais dissimilares.

Como no *FSW* a união dos materiais ocorre no estado sólido, muitos dos problemas de soldabilidade associados às técnicas tradicionais de soldagem por fusão são evitados, possibilitando nesses casos que as juntas obtidas tenham qualidade superior às obtidas por processos convencionais.

3.2.1. Aplicações industriais

Atualmente a adequação do processo *FSW* para a união de uma variedade de materiais é estudada por diversas empresas, institutos de pesquisa e universidades. Dentre estes materiais podemos relacionar:

- a) **Ligas de alumínio:** primariamente o foco do *FSW* era a soldagem de ligas de Al, de longe as mais estudadas nesse processo. A própria técnica foi concebida pela *TWI* para superar as limitações de soldabilidade de algumas dessas ligas (BONOME *et al*, 2006; THREADGILL *et al*, 2009; TIWARI *et al*, 2013).

Na indústria automobilística, a necessidade de produção de veículos mais leves, mais seguros, mais eficientes e menos poluentes é um dos principais desafios, demandando a utilização de novos materiais e/ou o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de manufatura.

Em termos de materiais leves, já é consolidada a utilização das ligas de Al em substituição ao aço e ferro fundido, o que proporciona uma redução de 40 a 50% no peso do veículo, sem comprometer as propriedades mecânicas e resistência à corrosão do produto final.

Embora a utilização das ligas de Al seja uma alternativa viável na busca da redução de peso dos automóveis, características como o alto ponto de fusão da camada de óxido de alumínio, a alta solubilidade do hidrogênio gasoso no alumínio fundido, a alta refletividade e o coeficiente de expansão térmico limitam a utilização dos processos convencionais de soldagem por fusão para a união das chapas.

O processo *FSW* é adotado pela indústria aeronáutica para união de ligas de alumínio da série 2xxx e 7xxx, utilizadas nas estruturas de aeronaves, cuja soldabilidade é limitada em processos a arco, visto que ligas de alumínio endurecíveis por precipitação sofrem uma degradação nas propriedades mecânicas na região de solda, devido ao ciclo térmico a que esta região é submetida (DAVIS, 1994; GENICOLO, 2007; SINKA, 2014).

Esse processo é indicado para produções seriadas, permitindo maior velocidade de produção. Além disso, a adoção do processo permite uma redução no peso final das aeronaves, reduzindo o consumo de combustíveis e consequentemente os custos operacionais.

Do ponto de vista técnico, o processo *FSW* introduz melhorias na resistência mecânica, e resistência à corrosão das regiões de junção em comparação à junção com rebites. Considerando a vida à fadiga, chapas de alumínio submetidas à *FSW* tem resistência superior a placas rebitadas ou submetidas ao processo *MIG* e próximas ao metal de base (MENDEZ e EAGAR, 2001).

Entre as empresas brasileiras do setor aeronáutico, tem-se a brasileira EMBRAER que estuda e aplica a soldagem por atrito com pino não-consumível em uniões de ligas de alumínio, sendo que os avanços nesta área por parte desta empresa são bastante significativos. Outras como a BOEING e a AIRBUS também investem pesadamente na pesquisa e aplicação deste processo (JOHNSEN, 1999).

O Eclipse-500 foi o primeiro jato comercial a obter a autorização pela *Federal Aviation Administration (FAA)* para utilização do *FSW*. Segundo a *Eclipse Aerospace*, fabricante do jato, cerca de 60% dos rebites foram substituídos pela união com *FSW*, reduzindo o tempo de fabricação em cerca de dez vezes, bem como os custos da montagem. Além disso, houve uma redução no peso final do jato, pela ausência do peso dos rebites (TWI, 2003).

O processo *FSW* também tem grande potencial de aplicação na indústria aeroespacial. Em 2001 a *NASA* incluiu o *FSW* em seu processo de fabricação dos tanques externos de hidrogênio e oxigênio dos ônibus espaciais, sendo que em 2009 ocorreu o primeiro lançamento com esta tecnologia (*NASA*, 2012; PRATER, 2014).

b) **Ligas de magnésio:** componentes de liga de Mg são atraentes para a indústria de transporte (automobilística e aeronáutica) devido a sua baixa densidade e excelente resistência e rigidez à temperatura ambiente. Estas têm-se mostrado adequadas quando submetidas ao processo *FSW*, devido à ausência de problemas de solidificação a que estariam sujeitas em processos convencionais a arco, conforme estudos de ESPARZA *et al* (2003); WANG *et al* (2006); RAJAKUMAR *et al* (2013); TUZ *et al* (2013); CARLONE e PALAZZO (2015).

c) **Ligas de cobre:** o Cu e suas ligas, embora caros, têm larga utilização na indústria, devido à sua elevada condutibilidade elétrica e térmica, além de sua elevada resistência à corrosão e combinação apropriada de resistência mecânica e ductilidade.

Porém, há dificuldades na soldagem desse material por fusão, devido à presença de óxidos aderentes na superfície do cobre, que atrapalham a soldagem convencional; à alta difusividade térmica desse material (de 10 a 100 vezes superior aos aços); à alta condutividade térmica e expansão térmica do cobre, que podem resultar em distorções em maior intensidade que nos aços; há necessidade de um alto aporte térmico necessário para a obtenção de juntas livre de defeitos, e por fim pode haver a emissão de fumos tóxicos na solda por fusão, decorrentes da presença de alguns elementos como o Zn, o que torna necessário uma ventilação adequada.

Face a isso, a adoção do *FSW* é uma opção promissora para a união desse material, embora as investigações sobre o *FSW* do Cu e suas ligas ainda são bastante limitadas (AVULA *et al*, 2011; KHODAVERDIZADEH *et al*, 2012, SUN *et al*, 2012; GALVÃO *et al*, 2013). Uma das poucas aplicações da união do Cu por *FSW* é a fabricação de recipientes de contenção dos resíduos nucleares (CEDERQVIST, 2005; AVULA *et al*, 2011).

- d) **Ligas de titânio:** somente recentemente o *FSW* está sendo estudado como opção para a união de ligas de Ti, visto que esse processo é significativamente mais difícil em materiais de alta resistência do que em ligas de Al e Mg, face a dificuldades como disponibilidade de ferramentas adequadas (BUFFA *et al*, 2012). Apesar disso, a indústria aeroespacial aposta que esse processo poderá desempenhar um papel importante na próxima geração de técnicas de fabricação (EDWARDS *et al*, 2010). O crescimento de estudos indica que a técnica pode ser promissora para esses materiais (RAMIREZ e JUHAS, 2003; LEE, 2005; MIRONOV *et al*, 2009; FRATINI *et al*, 2010; SANDERS *et al*, 2010).
- e) **Ligas de níquel:** sofrem as mesmas dificuldades na soldagem por *FSW* que outros materiais de alta resistência e alto ponto de fusão. SORENSEN e NELSON (2007) reportam algumas situações onde essa solda foi realizada com ferramentas de nitreto cúbico de boro policristalino (*PCBN*).
- f) **Aços:** diversos estudos estão em andamento, face os aços serem os materiais com a maior diversidade de ligas na indústria (THOMAS *et al*, 1999b; KONKOL *et al*, 2003; POSADA *et al*, 2001 & 2003; REYNOLDS *et al*, 2001 & 2003; JOHNSON *et al*, 2003; LIENERT *et al*, 2003; STERLING *et al*, 2003; OZEKCIN *et al*, 2004; FENG *et al*, 2005; CUI *et al*, 2007; GHOSH *et al*, 2011; WEI e NELSON, 2011; CHO *et al*, 2012). Sabe-se que são obtidas soldas de qualidade, porém a reduzida vida útil da ferramenta em metros de solda devido ao desgaste têm-se mostrado um revés a ser considerado. As indústrias de petróleo e gás em específico têm investido em pesquisa e desenvolvimento da soldagem de aços por *FSW*, visando a futura utilização deste processo na produção, reparo e montagem eficiente de equipamentos, plataformas, e dutos relacionados com a cadeia de exploração, produção e transporte de petróleo, gás e biocombustíveis.
- A PETROBRAS e seus parceiros vêm estudando e aplicando o processo *FSW* na instalação e reparo de tubulações para transporte de petróleo, gás e derivados, tanto em ambiente marítimo (*offshore*) quanto terrestre (*onshore*). Estudos do *FSW* em aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) API 5L X70 (CARVALHO *et al*, 2012) e

X80 (BENATI *et al*, 2010; SANTOS *et al*, 2010a; ÁVILA *et al*, 2015) têm chegado a resultados satisfatórios.

Outros estudos sobre *FSW* em aços envolvem a soldagem de aços inoxidáveis duplex (FONSECA *et al*, 2012; FONSECA, 2013; MAGNANI *et al*, 2014; SANTOS *et al*, 2010b, 2013b e 2014), aços inoxidáveis *lean* duplex (GARZON *et al*, 2007) e aços inoxidáveis superduplex (SANTOS *et al*, 2011).

- g) **Juntas de materiais dissimilares:** há uma grande variedade de referências da soldagem dissimilar de ligas leves, como diferentes ligas de alumínio (PARK *et al*, 2010) ou alumínio/magnésio (SATO *et al*, 2004). Um dos sistemas dissimilares mais amplamente estudado é a junção alumínio/aço, pela importância que este representa para as indústrias automotiva, aeronáutica e naval (JIANG e KOVACEVIC, 2004; UZUN *et al*, 2005; LEE *et al*, 2006; WATANABE *et al*, 2006; TORRES e RAMIREZ, 2011 e 2013; TORRES, 2012). Outros sistemas envolvendo a junção de metais com alto ponto fusão estão em desenvolvimento, sendo o principal limitante a vida útil da ferramenta, como aço/ligas de níquel (FERNANDEZ, 2013; RODRIGUEZ e RAMIREZ, 2014).

3.2.2. Vantagens e desvantagens do *FSW*

As principais vantagens do processo *FSW* em relação aos processos de soldagem por fusão estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Vantagens do processo FSW em relação aos processos de soldagem por fusão.

Aspectos metalúrgicos	Aspectos ambientais	Aspectos operacionais
a) Ausência de fusão.	a) Sem necessidade de gases de proteção.	a) Processo automatizado.
b) Processo autógeno.	b) Sem necessidade de consumíveis (fluxo ou metais de adição).	b) Menor necessidade de treinamento (como o processo é mecanizado, não depende das habilidades de soldagem do operador).
c) Baixas distorções.	c) Mínima limpeza superficial requerida.	c) A solda pode ser conduzida em todas as posições, incluindo vertical e sobrecabeça.
d) Boa estabilidade dimensional.	d) Sem necessidade de solventes para desengraxamento da junta.	d) Por ser realizado sob a água.
e) Sem perda de elementos de liga, como N.	e) Sem produção de respingos ou fagulhas.	e) Boa reprodutibilidade das juntas.
f) Excelentes propriedades mecânicas na junta.	f) Não há emissão de ozônio ou radiação ultravioleta.	
g) Ausência de trincas de solidificação.	g) Menor emissão de fumos tóxicos.	
h) Menor aporte térmico e temperatura máxima associada ao processo.		
i) Aplicável a materiais de difícil soldagem, como as ligas de Al 2xxx, 7xxx e 8xxx.		
j) Menor quantidade de defeitos.		
k) Adequada para união de materiais dissimilares.		

Fonte: adaptado de MISHRA e MAHONEY, 2007; DEFALCO, 2006

Também existem desvantagens nesse processo, algumas até mesmo consideradas como vantagens acima, mas tratadas como desvantagens quando apreciadas por outro foco, tais como:

- a) A ausência de metais de adição, por exemplo, dificulta o preenchimento de soldas de filete.
- b) O fato do processo ser mecanizado impede sua utilização em locais de difícil acesso ou em peças de geometria complexa.
- c) Há presença de um furo no fim da solda.
- d) As peças precisam ser rigidamente fixadas então eventualmente há impossibilidade para fixação para peças de geometria complexa.

- e) Eventualmente há necessidade do uso de placas de apoio (*backing bar*) na fixação.
- f) Velocidade moderadamente inferior a alguns processos de fusão.
- g) Custos de licenciamento da tecnologia.
- h) Custo elevado para aquisição do equipamento.
- i) Ferramentas com custo/benefício elevado quando utilizadas em materiais com temperatura de fusão elevada.
- j) Atualmente, grande parte dos estudos relativos ao processo se encontram distantes de qualquer aplicação industrial, se mostrando mais acadêmicos do que propriamente técnicos.

3.2.3. Visão geral do processo

Este processo de soldagem utiliza uma ferramenta não-consumível, constituída de um pino de pequeno diâmetro e um ombro de diâmetro maior, que trabalha alinhado ao mesmo plano dos materiais a serem unidos e restringe a região deformada às dimensões dos materiais de base, impedindo a expulsão de material.

Essa ferramenta produz calor ao mesmo tempo em que gera deformação plástica severa do material, resultando na mistura mecânica do material plastificado (MISHRA e MA, 2005; NANDAN *et al*, 2008). Na Figura 3 são apresentados alguns tipos de ferramentas.

Figura 3 - Exemplos de ferramentas: (a) ferramenta convencional, (b) pino tipo Whorl™ e (c) pino MX Triflute™, desenvolvidas pelo TWI (THOMAS *et al*, 1999a).

A ferramenta penetra na junta entre as peças a serem unidas a uma determinada velocidade de rotação e avança ao longo da junta a ser soldada. O calor de atrito oriundo da rotação e deslocamento da ferramenta faz com que uma zona plastificada seja formada em torno da ferramenta. Por fim, a união ocorre pela mistura do material ocasionada pelo intenso trabalho mecânico e pelas condições de contato íntimo entre as duas peças.

Na Figura 4 é destacada a sequência da soldagem por atrito com pino não-consumível. Em (a) as peças a serem unidas já estão preparadas e a ferramenta gira com dada velocidade de rotação; em (b) há a introdução da ferramenta na junta com uma força axial pré-determinada. O atrito do pino com as chapas gera calor suficiente para amolecer o material na vizinhança da região de contato. Em (c) a ferramenta continua a ser pressionada contra a junta até o ombro da mesma entrar em contato com a superfície da junta, de modo que a quantidade de calor gerada por deformação e atrito é suficiente para plastificar o material ao seu redor. Em materiais com alta capacidade de encruamento, a deformação é um mecanismo de geração de calor importante. Em (d) a ferramenta continua a ser rotacionada e começa a ser deslocada ao longo da junta. Como a ferramenta desloca o material na direção de avanço para um dos lados, o processo não é simétrico e as temperaturas alcançadas no lado de avanço e no lado de retrocesso são distintas.

Figura 4 - Figura esquemática da sequência do processo de soldagem por atrito com pino não-consumível (TAVARES *et al*, 2006).

A junta soldada produzida mediante *FSW* apresenta regiões com diferentes histórias termomecânicas as quais podem ser identificadas ao longo de uma seção transversal da junta, como mostra na Figura 5, baseada no modelo de THREADGILL, um dos primeiros modelos sugeridos para a morfologia das regiões afetadas pela *FSW*.

- **zona misturada (ZM):** do inglês *stir zone*, também conhecida na literatura técnica como região recristalizada dinamicamente e, ainda, *weld nugget* ou simplesmente *nugget*. É a região de mais intensa mistura mecânica devido ao escoamento do material causado pela rotação da ferramenta. Apresenta refinamento de grão, devido aos altos níveis de deformação em temperatura elevada. Tem como característica a ocorrência de anéis concêntricos denominados *onion rings*.
- **zona termomecanicamente afetada (ZTMA):** ocorre em ambos os lados da zona misturada. É uma região que experimenta contribuições do calor e da deformação em proporção menor que na ZM. Consequentemente, os efeitos da soldagem em sua microestrutura são menores, permitindo sua distinção em relação à ZM. No caso do aço LDX 2404® (UNS S82441), usado neste estudo, a ZTMA é observada na região circunvizinha à ZM, pela deformação das ilhas de austenita.
- **zona termicamente afetada (ZTA):** é comum a todos os processos de soldagem. Conforme sugerido pelo nome, esta região está sujeita a um ciclo térmico, mas não é deformada durante a soldagem. É caracterizada por uma mudança na microestrutura ou em propriedades em função da variação da temperatura. Uma vez que os aços inoxidáveis duplex não sofrem alterações significativas, mesmo em altas temperaturas, não é possível observar claramente a ZTA (SAEID *et al*, 2008; ESMAILZADEH *et al*, 2013).
- **metal de base (MB):** permanece inalterado, sem sofrer deformação ou ser afetado pelo calor em termos de mudanças detectáveis na sua microestrutura ou propriedades.

Conforme descrito anteriormente, o processo de FSW não é simétrico com relação à linha central da junta, devido às diferentes velocidades relativas alcançadas nas duas interfaces laterais da ferramenta e o material soldado. O lado no qual o deslocamento da ferramenta e o fluxo de material permanecem no mesmo sentido é denominado lado de avanço (LA), enquanto o lado onde o deslocamento da ferramenta é contrário ao fluxo do material (e, consequentemente, a velocidade relativa é menor) é denominado lado de retrocesso (LR).

Figura 5 - Macrorregiões observadas na junta soldada utilizando o processo de atrito com pino. É ressaltada a assimetria da junta devido à geração diferenciada de calor e ao fluxo de material plastificado (THEODORO *et al*, 2012).

Como inicialmente o processo era voltado para ligas leves, com baixo ponto de fusão, as primeiras ferramentas supriam perfeitamente as necessidades do processo. Porém a soldagem de ligas de ponto de fusão mais elevado depende da obtenção de ferramentas que mantenham sua resistência a temperaturas superiores a 1.000°C, sejam resistentes à fadiga, tenacidade à fratura a alta temperatura, desgaste e tenha baixa reatividade química com o ambiente e com os materiais a serem unidos (SORENSEN e NELSON, 2007).

As pesquisas permitiram o desenvolvimento de materiais mais adequados para este fim, como as ligas metálicas e compostos baseados em metais refratários do tipo WC-Co ou W-Re, e compostos duros como o nitreto cúbico de boro policristalino (PCBN) (THREADGILL e JOHNSON, 2004).

Apesar dos estudos de SORENSEN *et al* (2003) demonstrarem que o uso de ferramentas de PCBN permitia a obtenção de juntas soldadas consolidadas de até 80 m em aço ASTM A36, ou 30 m em aço inoxidável AISI 304L, antes do término de sua vida útil, BHADSHIA e DEBROY (2009) se mostram pessimistas. Segundo estes autores, a atual geração de ferramentas para a FSW de aços e metais de alto ponto de fusão é inapropriada, já que seu custo efetivo torna o processo inviável. Há a necessidade do desenvolvimento de processos híbridos de soldagem, onde fontes de calor adicionais ajudariam a reduzir as exigências sobre as ferramentas, aumentando assim sua durabilidade.

3.2.4. Parâmetros do processo

A qualidade da solda obtida por *FSW* é decorrente de um conjunto de parâmetros (ou variáveis) empregados durante o processo. De acordo com CAPELARI (2006), esses parâmetros exercem influência significativa no escoamento do material e distribuição de temperatura durante o processo, influenciando a qualidade final da solda obtida.

Os parâmetros que afetam a qualidade das uniões submetidas à *FSW* são os seguintes:

- a) **Geometria da ferramenta:** é o parâmetro de maior influência no processo *FSW*, sendo responsável por promover o aquecimento e escoamento do material ao redor do pino, sendo extensamente pesquisada na atualidade (XU *et al*, 2013; YUQING *et al*, 2014; TRIMBLE *et al*, 2015; TRUEBA JR. *et al*, 2015). A maior parte do calor produzido no *FSW* é originada do atrito entre o ombro e a junta. O ombro também é responsável por restringir a expulsão do material na região soldada e também por favorecer o escoamento do material ao redor do pino.
Já o pino, apesar de contribuir em pequena monta na geração do calor total, é o responsável pela deformação mecânica a que o material é submetido.
- b) **Velocidade de rotação da ferramenta (rpm):** está ligada de forma diretamente proporcional à geração de calor durante a soldagem. Quanto maior a velocidade, maior a temperatura, devido ao aumento do aquecimento por atrito. O aumento de temperatura proporciona uma movimentação mais intensa do material plastificado, o que favorece a mistura (MISHRA e MAHONEY, 2007). Cabe mencionar que esse aumento é proporcional até um dado momento. Ao se atingir uma dada rotação, dependendo de cada material, há uma modificação no coeficiente de atrito desse material, então cessa-se o incremento da temperatura. Além disso, é interessante limitar a elevação da temperatura, de acordo com a natureza do material a ser soldado.
- c) **Velocidade de avanço da ferramenta (velocidade de soldagem) (mm/min):** está diretamente relacionada ao aporte térmico (*heat input*) durante o processo. Esse aporte térmico é puramente mecânico e inclui força, rotação e fricção. Baixas

velocidades contribuem para um maior aporte térmico e temperaturas mais elevadas; altas velocidades conduzem a um menor aporte.

O tamanho da zona misturada, bem como as propriedades mecânicas, microestrutura e tensão residual são consequência da velocidade de avanço escolhida (PEEL *et al*, 2003; RENCK, 2005).

d) **Inclinação da ferramenta:** a ferramenta é utilizada em um determinado ângulo de inclinação em relação ao plano da junta. Essa inclinação auxilia na movimentação do material plastificado ao redor do pino durante sua passagem e na consolidação do mesmo após esta passagem. A definição desse ângulo influi na aparência da solda.

e) **Força axial aplicada (profundidade de penetração do pino):** a força é função do comprimento do pino e da inclinação da ferramenta e define a pressão exercida pelo ombro sobre o material.

Se o pino é muito longo, o ombro pode não entrar adequadamente em contato com a junta. Se isso ocorrer haverá redução na pressão aplicada pelo ombro e conseqüentemente menor temperatura de soldagem, o que pode se traduzir em soldas defeituosas. Se o pino for muito curto, a pressão do ombro será excessiva e poderá haver formação de rebarba.

f) **Ponto de fusão do material:** materiais com alto ponto de fusão podem demandar pré-aquecimento; os com baixo ponto de fusão podem demandar refrigeração (MISHRA e MA, 2005).

Em específico, para os materiais com alto ponto de fusão, como os aços, ligas de níquel e de titânio, o pré-aquecimento do material pode também ser necessário, pois o calor produzido pelo atrito e deformação durante o FSW pode ser insuficiente para amolecer e misturar o material ao redor do pino. Sendo assim, torna-se difícil produzir soldas livres de defeitos. A aplicação de pré-aquecimento usando fonte de calor externa, como indução, pode facilitar o escoamento do material e ampliar as janelas de processo (BROOKER *et al*, 2000; PRADO *et al*, 2003).

3.2.5. A aplicação do processo FSW nos aços inoxidáveis duplex

A comunidade científica investiga há algum tempo o comportamento dos DSS submetidos a processos de soldagem convencionais (ATAMERT e KING, 1991; BORSATO, 2001; KORDATOS *et al*, 2001; BONOLLO *et al*, 2009; NUNES *et al*, 2011; SOUZA *et al*, 2013a; ALVAREZ *et al*, 2014), mas ainda há poucos estudos do comportamento desses aços quando submetidos a processos de soldagem no estado sólido, como a FSW (THREADGILL e JOHNSON, 2004; ASIF. M *et al*, 2016).

A tecnologia de soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW) apresenta algumas vantagens para a soldagem dos DSS. Dentre elas, pode-se ressaltar que a união no estado sólido exclui os problemas decorrentes da solidificação.

Em trabalho publicado por MAGNANI *et al* (2014) foi observado que o aço inoxidável duplex UNS S32101 submetido ao processo FSW apresentou diminuição da resistência à corrosão na zona misturada, enquanto foi constatado aumento da resistência à corrosão na liga UNS S32205.

SAIED *et al* (2008) obtiveram juntas sem defeitos do DSS S32205 por FSW. Os autores usaram uma ferramenta de WC para soldar chapas de 2 mm de espessura. A velocidade de avanço da ferramenta variou de 50 a 250 mm/min e a velocidade rotacional permaneceu em 600 rpm. Defeito tipo V foi reportado para a condição de 250 mm/min e 600 rpm e os autores relacionaram o defeito ao aporte térmico insuficiente. A microestrutura da ZM foi de grãos equiaxiais de α e γ . A resistência mecânica e a dureza aumentaram com o acréscimo da velocidade de soldagem e diminuição do aporte térmico, devido ao refinamento de grão.

SATO e KOKAWA (1999) produziram juntas soldadas por FSW de aço UNS S32750 e encontraram juntas com melhor resistência mecânica que a do metal-base. Os autores atribuíram o aumento de resistência mecânica da junta soldada ao refinamento de grão na zona misturada. Os autores encontraram uma distribuição mais fina de ilhas de austenita no lado de avanço na ZM.

Estudos de FSW têm mostrado resultados promissores para manter a proporção de ferrita/austenita na junta soldada. Na soldagem por fusão, ASPRINO *et al* (2008) trabalhando com o processo GTAW para o aço S32205 mostraram que o metal de solda apresentou uma quantidade de 45% de ferrita com aporte térmico 0,9 KJ/mm e 39% para aporte térmico de 1,6 KJ/mm. A nucleação da austenita é mais fácil com tempos de

resfriamento mais lentos (maior aporte térmico). Cálculos através do diagrama de Schaeffler mostraram quantidades de 66 e 65% de ferrita para os aportes de 0,9 e 1,6 kJ/mm, respectivamente. YOUNG *et al* (2005), trabalhando com soldagem a laser utilizando o gás He e Ar mostraram que a fração volumétrica de ferrita foi de aproximadamente 70 e 60%, respectivamente, na zona fundida (ZF) para o aço UNS S32205. TAVARES *et al* (2000) trabalhando com a soldagem *GMAW* e *SMAW* do aço UNS S32750 encontraram fração volumétrica de austenita de $(34,2 \pm 2,8)\%$ para o passe de raiz e $(46,7 \pm 3,3)\%$ no passe de preenchimento.

LINTON *et al* (2004) fizeram estudos de soldagem do aço UNS S32750 por *FSW*. A ZTA deste aço apresentou grãos grandes de ferrita com austenita secundária para uma condição de aporte térmico de 1,6 kJ/mm. Segundo os autores uma pequena quantidade de terceira fase de aproximadamente 2% foi evidenciada na ZTA e no metal de solda. O MB apresentou CPT na faixa de 70-75°C em solução 1 M de NaCl. DENG *et al* (2008) encontraram um valor médio de CPT de $(87,6 \pm 0,4)^\circ\text{C}$ através da técnica de termometria cíclica, a qual consiste na investigar a corrente de um sistema onde é aplicado um potencial constante em função da temperatura. Soldas circunferenciais e longitudinais com aparecimento da fase sigma diminuíram a CPT para a faixa entre 50-60°C. Para soldas *SMAW* com aporte térmico de 1,6 kJ/mm, o metal de solda apresentou CPT entre 40-50°C (LINTON *et al*, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material em estudo

O estudo foi conduzido em chapas de aço inoxidável duplex LDX 2404® (UNS S82441), doado pelo Laboratório de Nanotecnologia (LNNano) do *Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)* e oriunda da OutoKumpu com 350 mm de comprimento x 70 mm de largura x 8 mm de espessura.

A composição química da liga foi determinada por espectrometria de emissão óptica pela PROAQT Empreendimentos Tecnológicos Ltda., com o auxílio de um espectrômetro marca ARL, modelo 3460. A composição química analisada, bem como os valores típicos dessa liga, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do aço inoxidável duplex em estudo.

Liga		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Fe
UNS S82441 (LDX 2404®)	Teores típicos (%)	0,030 (máx.)	0,7 (máx.)	2,5 - 4,0	0,035 (máx.)	0,005 (máx.)	23,0 - 25,0	3,0 - 4,5	1,0 - 2,0	0,20 - 0,30	0,10 - 0,80	Balanço
	Teores encontrados (%)	0,020	0,341	2,705	0,019	0,002	24,034	3,459	1,550	0,234	0,305	

4.2. Execução das juntas soldadas

A soldagem foi realizada nas instalações do LNNano, em uma máquina dedicada ao processo *FSW*, marca *Manufacturing Technology, Inc.*, modelo RM1, mostrada na Figura 6, empregando uma ferramenta de compósito de nitreto de boro cúbico policristalino (*PCBN*) com matriz metálica e 40% em volume de liga de W-Re (25% Re) com diâmetro de ombro de 25 mm e comprimento de pino de 5,7 mm (Figura 7). O pino, em geral, tem comprimento ligeiramente inferior à espessura da peça a ser soldada (CARVALHO, 2012).

Figura 6 - Máquina para soldagem por atrito com pino não-consumível usada neste trabalho. Imagem cedida pelo LNNano.

A velocidade de rotação do pino era 200 rpm, a velocidade de avanço da ferramenta era de 100 mm/min e a força axial entre 40-50 kN. A máquina possui um sistema para medição da temperatura nas proximidades do pino não-consumível, sendo que a temperatura máxima alcançada no processo foi inferior a 720°C.

Figura 7 - Pino não-consumível usado neste trabalho: (a) vista lateral, (b) vista superior. Imagem cedida pelo LNNano.

A fixação das amostras à máquina, de forma a evitar sua separação/movimentação, foi feita mecanicamente, conforme pode ser observado na Figura 8. A soldagem foi executada na direção paralela à laminação da chapa (sentido longitudinal).

Figura 8 - Demonstração da fixação das chapas. Imagem cedida pelo LNNano.

4.3. Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram retirados do topo da junta, de quatro regiões distintas, cortados em serra de precisão da marca Buehler, modelo IsoMet 4000, indicadas na Figura 9.

Figura 9 - Local de retirada dos corpos-de-prova

Essas regiões correspondem a:

- (1) Região do metal de base (MB). Permanece inalterada, não sofrendo deformação nem sendo afetada pelo calor da soldagem, de forma que sua microestrutura e propriedades servirão como referência.
- (2) Região de transição compreendendo as zonas afetadas pelo calor (ZTMA e ZTA), no lado de retrocesso (LR), podendo englobar também parte do metal de base, à sua esquerda e parte da zona misturada, à sua direita. Devido às suas dimensões, é difícil segregar as diferentes zonas para preparação dos corpos-de-prova. Doravante será identificada neste trabalho como ZTMA-LR.

(3) Zona misturada (ZM).

(4) Região de transição compreendendo as zonas afetadas pelo calor (ZTMA e ZTA), no lado de avanço (LA). Pode englobar parte da zona misturada, à sua esquerda e parte do metal de base, à sua direita. Também é difícil segregar as diferentes zonas. Será tratada neste trabalho como ZTMA-LA.

Foi feito o embutimento dos corpos-de-prova em resina termofixa de cura a quente (baquelite) para posterior lixamento e polimento. Foram empregadas lixas de carbetto de silício de granulometria 240, 360, 400 e 600. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm , utilizando álcool etílico absoluto como lubrificante durante o polimento.

Foi ainda executado um furo no fundo de cada corpo-de-prova, de forma a permitir o contato elétrico, tanto para a realização de ataque eletrolítico quanto para a realização dos ensaios eletroquímicos.

Por fim foram realizados os seguintes ataques (químico e eletrolítico) nas superfícies dos corpos-de-prova.

Tabela 6 - Soluções para ataque químico e eletrolítico.

Reagente	Especificações	Função
NaOH 40%-vol.	Ataque eletrolítico com 1,5 V de diferença de potencial. Duração do ataque: 60s	Revelar os contornos de grão e delinear a interface entre as fases α e γ , além de permitir a visualização de fases deletérias presentes.
Beraha modificado	20 mL de HCl + 80 mL de H ₂ O + 1g de K ₂ S ₂ O ₃ . Adicionar 2 g de NH ₄ HF ₂ antes do uso. Duração do ataque: 10 a 60s	Colorir a α de azul escuro e a γ de bege, facilitando a distinção entre as fases.

4.4. Caracterização microestrutural

4.4.1. Microscopia óptica (MO)

O equipamento utilizado para microscopia óptica era um microscópio da marca Olympus modelo GX51.

A microscopia óptica foi empregada neste trabalho com os seguintes intuitos:

- visualização da microestrutura das diferentes regiões das amostras e confirmação da ausência ou presença de fases deletérias, de acordo com a fração volumétrica e tamanho dessas fases, atendendo a ASTM A923. Foi empregado ataque eletrolítico com solução de NaOH 40%-vol., conforme Tabela 6.
- visualização do estado geral da superfície das amostras após os ensaios eletroquímicos e localização da possível ocorrência de pites (ferrita, austenita, contorno de grão etc.). Foi empregado ataque químico com a solução de Beraha modificada, conforme Tabela 6.

Na Figura 10 são apresentadas as micrografias presentes na ASTM A923 (2014), adotadas como referência comparativa de microestruturas com fases deletérias presentes.

Figura 10 - Padrões micrográficos extraídos do método A da ASTM A923, obtidos a partir da seção longitudinal do aço duplex UNS S31803: (a) estrutura não-afetada, (b) estrutura possivelmente afetada e (c) estrutura afetada. As estruturas (b) e (c) são consideradas inaceitáveis. Aumento: 500x.

4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização microestrutural também foi feita por meio da utilização de microscópio eletrônico de varredura marca Leica, modelo Stereoscan 440, associado a um detector marca Oxford, modelo Inca x-act, para complementar a caracterização microestrutural feita por MO, quando necessário. Os parâmetros utilizados foram: linha K, *dead time* de 35%, ângulo de *take-off* de 35° e distância de trabalho de 25 mm.

As imagens na microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por elétrons secundários (contraste de relevo) e retroespalhados (contraste de massa ou número atômico) (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 2004).

Os elétrons secundários são de baixa energia e sua emissão depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra. Apresentam imagens com maior resolução que os retroespalhados.

Os elétrons retroespalhados são de alta energia, provenientes de um diâmetro mais amplo que o do feixe incidente. Como consequência disso temos uma imagem derivada da composição do volume analisado, visto que a intensidade do retroespalhamento cresce com a massa atômica do elemento. Regiões com elementos pesados geram um sinal mais intenso (mais claras) que as regiões com elementos leves (mais escuras) (MALISKA, 2004; ASTM, 2012).

Além disso, foi realizada análise semi-quantitativa por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) das fases ferrita e austenita, graças a um detector de EDS acoplado ao MEV. A tensão empregada foi de 20 kV, com contagem >300.000 e os elementos químicos analisados foram: Fe, Cr, Ni, Mo, Mn, Si e Cu. O elemento N não pôde ser quantificado por essa técnica devido à limitação de análise de elementos com $Z \leq 11$ (ASTM, 2012).

O teor de N é essencial para o cálculo do *PREN*. A indisponibilidade desse valor é contornada na literatura, assumindo o valor de saturação do N na ferrita, de 0,05%, como o teor dessa fase e o restante do teor encontrado na liga é atribuído à fase austenita (GARFIAS-MESIAS *et al*, 1996; GARFIAS-MESIAS, 2015; ZHANG *et al*, 2016).

4.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento e pequenas partículas de outras fases (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 2004). O equipamento utilizado é um microscópio eletrônico de transmissão marca Philips, modelo CM200 Super Twin, disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Protocolos em Nanotecnologia (CCDPN) do Instituto de química da UNESP.

Especificamente para MET foram preparados corpos-de-prova constituídos por lâminas finas de 3 mm de diâmetro, retiradas de cada região. O afinamento inicial se deu por desgaste abrasivo em lixas de carbetto de silício de granulometria 1.200 e o afinamento final se deu por eletropolimento utilizando a técnica de jato duplo. O eletrólito empregado foi 100 mL de HClO_4 + 200 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ + 700 mL de CH_3OH . Os parâmetros utilizados para o afinamento foram 30 V, 1,5 A e -27°C .

4.4.4. Quantificação da fração volumétrica das fases

a) Indução magnética

A fração volumétrica de ferrita ($\%\alpha$) pelo método magnético foi medida com o auxílio de um ferritoscópio marca FISCHER modelo FMP30. Foram realizadas dez medições em cada uma das amostras.

O princípio de funcionamento deste equipamento é apresentado na Figura 11: um campo magnético de baixa frequência gerado por uma bobina primária interage com as fases magnéticas da amostra. As mudanças no campo magnético quando a sonda é colocada em contato com a amostra induzem uma voltagem proporcional ao teor das fases magnéticas em uma bobina secundária. Essa voltagem de saída é então avaliada. O sinal de leitura do ferritoscópio é proporcional ao teor das fases magnéticas da amostra.

Figura 11 - Princípio de funcionamento do ferritoscópio.
Fonte: adaptado de FISCHER, 2016b

b) Metalografia quantitativa

A medição das fases também foi realizada por metalografia quantitativa, através da análise de imagem em micrografias obtidas por microscopia óptica com o auxílio do software *ImageJ* v1.50i, feita pela diferença de coloração entre as fases.

O principal problema na análise por imagem é o ajuste adequado do contraste. Quanto melhor o contraste, mais acurados são os resultados. A fase mais escura, a ferrita, é preenchida pela cor vermelha, previamente definida pelo software.

A determinação das porcentagens por região foi feita com base na média das medições feitas em dez micrografias diferentes obtidas de uma mesma região.

c) Difração de raios X (DRX)

Este ensaio, realizado no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciências de Tecnologia dos Materiais (CCTM) do IPEN, também foi adotada para a determinação da fração volumétrica das fases em cada região da amostra. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, modelo DMAX, operado segundo os parâmetros de radiação Cu-K α , ângulo de varredura de 40° a 110°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 15 s.

A captação do eixo difratado no equipamento é feita por meio de um detector segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano.

O feixe difratado é expresso por meio de picos (ou linhas de difração) registrados num espectro de intensidade vs. o ângulo 2θ , constituindo o difratograma.

Cada fase apresenta um padrão difratométrico específico, permitindo sua identificação por meio das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. A identificação dessas fases (estruturas cristalinas) é feita através da comparação do difratograma com os padrões difratométricos disponibilizados no banco de dados *PDF-2* do *ICDD (International Center for Diffraction Data)*, antigo *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*, com a utilização do software *Crystallographica Search-Match v2.1.1.1*.

A quantificação das fases identificadas foi realizada por meio do refinamento de Rietveld, mediante a utilização do software *GSAS (General Structure and Analysis System) v1.80*.

4.4.5. Determinação da presença de microdeformações

A difração de raios X também foi utilizada para mensurar o efeito da deformação nas diferentes regiões. Segundo PADILHA e AMBROZIO FILHO (2004) o encruamento normalmente acarreta tanto alargamento quanto deslocamento dos máximos de difração em comparação com um material recozido. Esses efeitos possibilitam estudos como os de determinação de tensões internas decorrentes de deformações e até de determinações da energia de defeito de empilhamento por difração de raios X.

O difratômetro foi configurado para a geometria de Bragg-Brentano com um foco de linha e um monocromador de grafite. As medições dos parâmetros de rede, o teor de fases e o refinamento de pico foram realizados utilizando o método de Rietveld com o software *GSAS v1.80*. No presente estudo, a função pseudo-Voigt (pV) foi utilizada para a definição do pico. Este é considerado o melhor método na análise de materiais com sobreposição de picos.

Cada pico do difratograma é constituído por uma convolução de picos, que por sua vez são derivados da influência do instrumento, do tamanho médio do cristalito (TMC) e da microdeformação, conforme equação abaixo:

$$\beta = \beta_{instrumento} * \beta_{TMC} * \beta_{\mu\epsilon}$$

O efeito instrumental foi previamente medido e inserido no software que o considera automaticamente no refinamento. Segundo Williamson-Hall a convolução pode ser aproximada para uma soma, consequentemente temos:

$$\beta = \beta_{TMC} + \beta_{\mu\epsilon}$$

A influência do TMC e da microdeformação são dadas respectivamente por:

$$\beta_{TMC} = \frac{k \times \lambda}{TMC \times \cos\theta}$$

$$\beta_{\mu\epsilon} = 4\epsilon \times \operatorname{tg}\theta$$

Onde,

β é a largura integral do pico, em radianos;

β_{TMC} é a largura a meia altura do pico relativo ao TMC, em radianos;

$\beta_{\mu\epsilon}$ é a largura a meia altura do pico relativo à microdeformação, em radianos;

k é a constante de Scherrer, equivalente ao valor aproximado de 0,9;

λ é o comprimento de onda da radiação incidente, equivalente a 1.54 Å;

TMC é o tamanho médio do cristalito, em Å;

θ é o ângulo de difração de cada pico, em °;

ϵ é o percentual de deformação em relação ao material não-deformado.

Temos então,

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{TMC \times \cos\theta} + 4\epsilon \times \operatorname{tg}\theta$$

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{TMC \times \cos\theta} + 4\epsilon \times \frac{\operatorname{sen}\theta}{\cos\theta}$$

$$\beta \times \cos\theta = \frac{k \times \lambda}{TMC} + 4\epsilon \times \operatorname{sen}\theta$$

Por fim, são feitas as seguintes substituições:

$$\beta \times \cos\theta = y$$

$$\frac{k \times \lambda}{TMC} = b$$

$$4\varepsilon = a$$

$$\sin\theta = x$$

E com isso temos:

$$y = ax + b$$

Com a equação acima obtemos os gráficos de Williamson-Hall, gerados para cada amostra. A partir dos gráficos de W-H, obtemos os valores de deformação, conforme equação abaixo, os quais plotamos no gráfico apresentado na Figura 31.

$$\varepsilon = \frac{a}{4}$$

4.4.6. Medição de microdureza

O perfil de microdureza *Vickers* (HV) da liga foi traçado na seção extraída do topo da junta para detectar possíveis gradientes e/ou variações locais de dureza ocasionados na soldagem.

As indentações foram executadas ao longo da amostra, iniciando do metal de base, passando pelas zonas afetadas pelo calor da soldagem e encerrando no metal de base. Visualmente era possível distinguir apenas a ZM do MB.

O equipamento utilizado foi um microdurômetro da marca LECO modelo LM-100AT. A carga aplicada foi de 0,2 kgf e tempo de 15 s.

Este equipamento também foi utilizado com essas mesmas configurações para o mapeamento automatizado da microdureza *Vickers* (HV) em amostra extraída da seção transversal da junta.

4.5. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos nas juntas soldadas foram realizados para avaliar a resistência à corrosão por pites em meio contendo cloreto. Para simular esse meio, foi adotada solução de 3,5% (0,6 M) de NaCl como eletrólito para medição do *OCP* e nos ensaios de polarização potenciodinâmica e solução de 1 M de NaCl para determinação da temperatura crítica de pite (*CPT*).

O equipamento utilizado nos ensaios foi um potenciostato marca Autolab, modelo PGSTAT302N. Num microcomputador PC conectado ao potenciostato fez-se o controle dos ensaios e registro dos resultados utilizando o software NOVA, fornecido pelo mesmo fabricante do potenciostato.

Uma foto da montagem experimental é mostrada na Figura 12 (a) com célula eletroquímica utilizada composta de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho (ET): o qual corresponde a cada corpo-de-prova a ser ensaiado. O eletrodo de trabalho foi preparado a partir de amostras de 1 cm² para a ZM e a MB e de 0,3 cm² para as zonas afetadas pelo calor da soldagem, extraídas do topo da junta soldada, lixadas e polidas imediatamente antes da realização dos ensaios.
- Eletrodo de calomelano saturado (ECS): é o eletrodo de referência de uso mais difundido nos ensaios laboratoriais e consiste de mercúrio coberto por uma pasta de Hg₂Cl₂, imerso em um eletrólito saturado de íons cloreto, geralmente o KCl. Seu potencial em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio à 25°C é igual à +0,2225 V (WOLYNEC, 2003).
- Contra-eletrodo (eletrodo auxiliar): um fio de platina (Pt).

A Figura 12 apresenta a célula utilizada para o ensaio de polarização cíclica.

Figura 12 - Montagem experimental da célula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas.

a) Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) vs. tempo de imersão

As medidas de potencial de circuito aberto (OCP), também designado potencial de corrosão (E_{corr}) são um método útil para indicar se está ocorrendo crescimento ou ataque do filme passivo no meio corrosivo e se este comportamento está estável.

b) Ensaios de polarização cíclica

As curvas de polarização potenciodinâmicas possibilitam a determinação de parâmetros importantes no estudo do comportamento anódico/catódico de um metal. Neste método, é aplicado um potencial no eletrodo de trabalho enquanto são medidas as variações de corrente. Através dos resultados, é possível determinar a taxa de corrosão, a capacidade de proteção da camada passiva, as regiões de ativação e passivação e, até mesmo, a presença de precipitados na amostra (WOLYNEC, 2003).

Os ensaios foram iniciados imediatamente após o preparo dos eletrodos de trabalho, com 300 s de imersão na solução antes do início da aplicação de potencial. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s, com potencial inicial de -0,5 V_{ECS}, reversão da direção de varredura a uma densidade de corrente de 1 mA/cm² ou no potencial de +1,4 V_{ECS}, finalizando o ensaio em -0,5 V_{ECS}.

A avaliação da susceptibilidade do material à iniciação da corrosão localizada pode ser avaliada pelo E_{pite} (potencial de pite), onde a corrente anódica cresce rapidamente, sendo o material mais nobre e menos suscetível a iniciação de pites quanto maior for este potencial. Outra forma de avaliar a resistência à corrosão localizada é pelo E_{prot} (potencial de repassivação ou de proteção), onde o *loop* de histerese é completo (as curvas de varredura direta e reversa se cruzam) ou a corrente na varredura catódica atinge um valor de corrente referente ao estágio passivo. Quanto mais nobre for o E_{prot} , mais nobre o material, pois mais facilmente pites sofrerão repassivação. Sendo assim, quanto mais alto os potenciais E_{prot} e E_{pite} , melhor o desempenho da liga no meio (BABOIAN, 2005).

Todos os ensaios foram repetidos no mínimo cinco vezes e, após cada ensaio, os corpos-de-prova foram observados em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários e retroespalhados. A observação foi realizada inicialmente na superfície sem ataque e posteriormente na superfície atacada com Beraha. O objetivo do ataque foi permitir a identificação da região de formação de pite, quando aplicável.

c) Determinação da temperatura crítica de pite (CPT)

A resistência à corrosão por pite das amostras foi avaliada a partir da determinação experimental da temperatura crítica de pite (CPT), adaptada a partir da norma ASTM G150, onde se define temperatura crítica de pite (CPT) como sendo a menor temperatura na qual pites estáveis começam a se propagar sobre a superfície da amostra, indicada por um brusco aumento da densidade de corrente anódica.

Segundo ARNVIG e BISGARD (1996) este método tem precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$. A única distinção do procedimento adotado em relação à ASTM G150 é que não houve o borbulhamento de N_2 descrito na norma, o que não é essencial para os fins desse ensaio (ARNVIG e BISGARD, 1996).

A amostra foi imersa no eletrólito e polarizada catodicamente à $-0,6\text{ V}$ durante 300 s, a fim de uniformizar as condições superficiais das diferentes amostras. Após um período de estabilização da temperatura, o eletrólito foi aquecido na taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, conforme configurada no banho termostático modelo Quimis, marca Q215S2-BS.

Cerca de 60 s antes da varredura de temperatura, a amostra foi polarizada anodicamente em um potencial fixo de $+0,7\text{ V}_{\text{ECS}}$. A corrente foi monitorada durante a

medição de temperatura e a *CPT* foi alcançada quando a densidade de corrente excedeu $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 60 s.

A presença de pite foi confirmada visualmente nas amostras e por meio de microscopia óptica e registrada em microscópio eletrônico de varredura, após ataque com solução de Beraha modificada.

A montagem da célula utilizada para determinação da *CPT* está apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Montagem experimental da célula eletroquímica utilizada na determinação da *CPT*.

Outra técnica para determinação do *CPT*, não utilizada neste trabalho, é o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas em diferentes temperaturas e posterior análise gráfica dos potenciais quando a densidade de corrente atinge $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A *CPT* corresponde à temperatura em que ocorre a inflexão com queda brusca de potencial (SAWCZEN, 2014).

d) Ensaios de polarização potenciodinâmica anódica

As curvas de polarização anódicas foram obtidas após a realização dos ensaios eletroquímicos anteriores, utilizando-se uma célula eletroquímica com área de $0,035 \text{ cm}^2$. Esta área foi utilizada a fim de restringir o ensaio à região desejada e assim observar o comportamento isolado de cada zona afetada pelo calor da soldagem formada na liga, o que não pôde ser observado com os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de polarização cíclica, com área de cerca de $0,3 \text{ cm}^2$.

Na polarização anódica os ensaios foram realizados na ZM, na ZM-LA, ZM-LR, ZTMA-LA, ZTMA-LR e no MB. Foi adotada uma velocidade de varredura de 1 mV/s , com potencial inicial de $-0,02 V_{\text{OCP}}$ e potencial final de $+1,4 V_{\text{ECS}}$.

A montagem da microcélula utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas está apresentada na Figura 14.

Figura 14 - Montagem experimental da microcélula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas.

5. RESULTADOS

5.1. Quantificação da fração volumétrica de fases

a) Indução magnética

Os valores médios de 10 medições com o auxílio do ferritoscópio e seus respectivos desvios-padrão estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Teor de ferrita da amostra.

Região	Teor de ferrita (%)
MB	47,9±1,3
ZM	50,2±1,1
ZTMA-LA	47,0±0,4
ZTMA-LR	46,9±0,9

A medição do teor de ferrita por indução magnética é o método que apresenta maior praticidade e facilidade de realização em campo, já sendo aceito pela indústria de uma forma geral, inclusive pela PETROBRAS, que passou a adotá-la também em suas normas e especificações internas de soldagem como a I-ET-3010.90-1200-955-PPC-002 e a N-133. Cabe, no entanto, alguns pontos a considerar:

- A sonda do ferritoscópio tem um volume de interação bastante grande em comparação com o tamanho das ZTMAs, por isso provavelmente os valores medidos nessas regiões sofrem influência do MB e/ou da ZM.
- São esperadas diferenças entre os valores obtidos por meio da medição com ferritoscópio a outros métodos, atribuídas ao tamanho de grão, forma e orientação da ferrita, fatores que afetam as medições feitas com base na permeabilidade magnética do material (BREWER e MOMENT, 1976; PARDAL *et al*, 2010). Para melhoria na precisão e exatidão da medição o ferritoscópio deve ser calibrado com padrões com composição química e microestrutura similares à amostra e isentos de fases deletérias (BREWER e MOMENT, 1976; SOUZA *et al*, 2013b; FISCHER, 2016a; CARVALHO, 2016). Os valores das frações volumétricas de ferrita desses padrões devem ser mensurados por meio de outras técnicas como metalografia quantitativa

ou DRX. Usualmente os padrões dos fabricantes são feitos com aços-carbono revestidos de cobre, com um *flash* de cromo.

- As medidas do teor de ferrita podem ser influenciadas pela espessura da amostra, distância do local de medição em relação à borda e rugosidade superficial. A influência dessa última é relevante em teores acima de 10% de ferrita e, embora não possa ser devidamente quantificada, é reduzida com um número significativo de medidas (HELMUT FISCHER, 2008).

b) Metalografia quantitativa

A Figura 15 apresentam as micrografias representativas obtidas de cada região, conforme registradas e após processamento no software *ImageJ*. A Tabela 8 mostra a fração volumétrica de ferrita quantificada pelo software nessas regiões.

Figura 15 - Micrografias obtidas a partir do MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR estão apresentadas em (a), (b), (c) e (d), respectivamente. As mesmas micrografias, processadas para análise, com ajuste de contraste, estão apresentadas em (e), (f), (g) e (h). Ataque: Beraha modificado.

Tabela 8 - Fração volumétrica de ferrita medida por metalografia quantitativa nas diferentes regiões da amostra após ataque com Beraha.

Região	Teor de ferrita (%)
MB	49,1±0,9
ZM	51,1±1,7
ZTMA-LA	44,3±1,4
ZTMA-LR	44,6±1,1

Na metalografia quantitativa só foram observadas duas fases: a ferrita (fase escura) e a austenita (fase clara), não sendo observadas fases deletérias como a sigma.

A metalografia quantitativa é a técnica mais adotada para quantificação do teor de ferrita, porém não é um método prático para realização em campo. Normalmente consome tempo e é destrutivo, como no presente caso, uma vez que é necessária a retirada de uma seção da amostra. A análise da micrografia obtida a partir de um corpo-de-prova ou de uma réplica metalográfica atualmente é realizada com o auxílio de softwares, muitos deles gratuitos.

A precisão deste método é influenciada por fatores como:

- homogeneidade do material;
- qualidade da preparação da amostra (lixamento, polimento e ataque);
- aumento adequado;
- perícia do técnico (tanto na preparação da amostra, quanto na operação do microscópio e no domínio do software).

Foi utilizada um aumento maior na ZM em relação às outras regiões para melhor definição de contraste, devido ao intenso refinamento de grão característico dessa região.

c) Difração de raios X

A Figura 16 apresenta os difratogramas relativos a cada região e a Tabela 9 apresenta os valores da fração volumétrica das fases detectadas nas diferentes regiões da amostra (ferrita e austenita).

Figura 16 - Difrátogramas referentes às quatro regiões: MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA

Tabela 9 - Fração volumétrica das fases detectadas nas diferentes regiões da amostra por DRX(*).

Região	Teor de ferrita (%)	Teor de austenita (%)
MB	51,5±0,8	48,5±0,7
ZM	48,9±0,7	51,1±0,8
ZTMA-LA	46,9±0,7	53,1±0,8
ZTMA-LR	46,6±0,7	53,4±0,8

(*) O erro estimado é de $\pm 1,5\%$.

As frações volumétricas de ferrita medidas pelos três métodos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Fração volumétrica de ferrita nas diferentes regiões da amostra.

Região	Teor de ferrita (%)		
	Indução magnética	Metalografia quantitativa	Difração de raios X
MB	47,9±1,3	49,1±0,9	51,5±0,8
ZM	50,2±1,1	51,1±1,7	48,9±0,7
ZTMA-LA	47,0±0,4	44,3±1,4	46,9±0,7
ZTMA-LR	46,9±0,9	44,6±1,1	46,6±0,7

A medição com ferritoscópio e a metalografia quantitativa visavam apenas determinar o teor de ferrita.

A difração de raios X visava identificar e quantificar quaisquer fases presentes, porém foi detectada apenas a presença de ferrita e de austenita. Não foi detectada a presença de fases deletérias como a sigma, comumente encontrada em aços inoxidáveis soldados por processos por fusão. Se existente, a fase sigma deve estar presente em teor inferior ao limite de detecção da técnica, de 5% (SAEID *et al*, 2008). Não obstante, estudos demonstraram que na microestrutura dos aços duplex obtida pelo processo de FSW não ocorre a precipitação de fases intermetálicas (SANTOS *et al*, 2011, 2012 e 2013b; ESMAILZADEH *et al*, 2013).

Embora as três técnicas tenham apresentado resultados diferentes entre si, fato já observado por outros autores (BRANDI, 1992; RAMIREZ, 1997; FORGAS JÚNIOR *et al*, 2016), pôde-se observar que o processo FSW não altera significativamente o balanço ferrita/austenita no aço LDX 2404® (UNS S82441) em relação ao MB, pois o teor de ferrita medido em todas as zonas geradas pelo FSW se manteve muito próximo ao MB, conforme pode ser observado na Tabela 10.

. Uma comparação dos resultados deste trabalho com resultados reportados na literatura (ALVAREZ *et al*, 2014; BORSATO, 2001; KORDATOS *et al*, 2001; NUNES *et al*, 2011; SOUZA *et al*, 2013a) para processos de soldagem por fusão indica que o processo FSW mantém uma melhor distribuição das fases ferrita/austenita em relação àqueles processos.

Um dos problemas básicos nos processos convencionais de soldagem por fusão é o desbalanceamento entre as fases ferrita e austenita e a precipitação de fases deletérias na

zona fundida e na ZTA. Isto acarreta diminuição na resistência à corrosão e na tenacidade da junta soldada, decorrente do aquecimento e evolução microestrutural durante o resfriamento (BONOLLO *et al*, 2009).

Nos processos à fusão, os aços inoxidáveis duplex apresentam estrutura totalmente ferrítica quando a temperatura excede 1.250°C, com o teor final de ferrita variando conforme a taxa de resfriamento. Caso o resfriamento seja lento, pode haver excessivo aumento de tamanho dos grãos e precipitação de fases intermetálicas. Caso seja muito rápido, haverá um desbalanceamento de fases com predominância da ferrita, fatos que reduzem a tenacidade e a resistência à corrosão da junta soldada (MUTHUPANDI *et al*, 2003; TAVARES *et al*, 2007; KOLENIC *et al*, 2011; ESMAILZADEH *et al*, 2013).

O desequilíbrio no particionamento de fases pode fazer com que a ferrita assuma o papel de anodo e a austenita de catodo em um par galvânico. Quanto menor a razão entre as áreas do anodo e do catodo, mais susceptível à corrosão galvânica a fase ativa será (CRAMER e COMINO, 2003).

O resfriamento rápido que ocorre no processo FSW inibe a difusão e faz com que o particionamento da austenita e ferrita seja homogêneo, com valores próximos a 1:1 (BONOLLO *et al*, 2009).

A ZTMA tipicamente mostra características microestruturais diferentes no lado de avanço (LA) e no lado de retrocesso (LR), pois o processo FSW produz uma distribuição assimétrica de atrito e de deformação nas juntas soldadas (MISHRA, 2007). Porém foi constatado que essa característica da ZTMA não se traduziu em alterações no balanço ferrita/austenita. Os teores de ferrita são próximos entre si na ZTMA-LA e ZTMA-LR em todas as amostras e não apresentaram diferença significativa em relação ao MB.

5.2. Composição química das fases

Os teores dos elementos de liga presentes nas fases ferrita e austenita de cada uma das amostras foram quantificados por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As médias de 10 medições e seus respectivos desvios-padrão das medidas estão apresentados na Tabela 11.

Conforme observado na revisão bibliográfica, o *PREN* de cada fase pode variar, tornando uma das fases menos resistente à corrosão do que a outra. Dessa forma, a literatura indica que a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex é

determinada pelo valor do *PREN* da fase mais susceptível ao pite (GARFIAS-MESIAS et al, 1996; PERREN et al, 2001).

Conforme mencionado anteriormente, o elemento N não pode ser quantificado por *EDS*. Visto que o teor de N é essencial para a estimativa do *PREN* de cada uma das fases, assumiu-se o valor de saturação do nitrogênio na ferrita, de 0,05%, como o teor efetivo do elemento nesta fase. O restante do teor encontrado na liga por meio de emissão óptica foi atribuído à fase austenita, de acordo com a metodologia de GARFIAS-MESIAS (2015) e de ZHANG *et al* (2016) para determinação do *PREN* de cada fase.

Tabela 11 - Distribuição dos elementos de liga presentes nas fases ferrita e austenita do aço inoxidável duplex em estudo.

Região	Fase	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	PREN
MB	γ	23,9 $\pm$ 1,0	3,9 $\pm$ 0,6	1,6 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,1	0,3 $\pm$ 0,0	0,4 $\pm$ 0,1	0,184	30-34
	α	25,4 $\pm$ 0,3	2,8 $\pm$ 0,1	2,5 $\pm$ 0,2	2,8 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,0	0,4 $\pm$ 0,0	0,05	33-35
ZM	γ	23,6 $\pm$ 0,2	4,3 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,0	0,3 $\pm$ 0,0	0,4 $\pm$ 0,2	0,184	30-32
	α	24,9 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,1	2,4 $\pm$ 0,2	2,9 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,3 $\pm$ 0,1	0,05	32-34
ZTMA-LR	γ	23,7 $\pm$ 0,2	4,3 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,184	30-32
	α	25,6 $\pm$ 0,2	2,9 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,2	2,8 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,0	0,3 $\pm$ 0,1	0,05	32-34
ZTMA-LA	γ	23,5 $\pm$ 0,2	4,4 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,1	3,2 $\pm$ 0,1	0,3 $\pm$ 0,0	0,4 $\pm$ 0,1	0,184	29-31
	α	25,3 $\pm$ 0,5	2,9 $\pm$ 0,3	2,1 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,0	0,3 $\pm$ 0,2	0,05	31-33

Com base nos resultados do *EDS* podemos observar que o *PREN* da austenita é inferior ao da ferrita em todas as regiões.

Outro ponto que cabe mencionar é que o processo *FSW* praticamente não alterou a distribuição dos elementos de liga na ZM e nas zonas afetadas pelo calor, o que ocorre nos processos convencionais de soldagem à fusão.

O *EDS* também tinha o intuito de verificar se havia uma possível contaminação da junta por fragmentos da ferramenta não-consumível, porém não foram detectados picos característicos dos elementos W ou Re. Segundo SANTOS (2012), picos característicos desses elementos apareceriam na região em torno da energia de 2,4 keV.

5.3. Medição de microdureza *Vickers*

Na Tabela 12 foi apresentada a microdureza medida na região da zona misturada (ZM) e das zonas termomecanicamente afetadas (ZTMAs). Como não é possível distinguir a ZTA do MB não foram atribuídos valores para essas regiões.

Tabela 12 - Microdureza medida nas diferentes regiões da amostra.

Região	Microdureza (HV)
ZM	301±10
ZTMA-LA	312±7
ZTMA-LR	291±14

A deformação mecânica inerente ao processo FSW diminui o tamanho de grão na região da ZM, o que justifica o aumento de dureza. Além disso, GUNN (1997) já havia observado na soldagem por fusão que a dureza das zonas fundidas e nas zonas afetadas pelo calor de juntas de aços duplex frequentemente são maiores que o metal de base, graças à tensão induzida pelo ciclo de aquecimento e resfriamento.

O mapa de microdureza da junta soldada está apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Mapa de microdureza da seção transversal da junta.

Observa-se claramente que a ZM apresenta durezas maiores que o MB, associadas à intensidade de refinamento de grão nesta região, característico do processo *FSW*.

Este refinamento está relacionado ao maior grau de deformação sofrido pela ZM. Destaca-se, em particular, a região da raiz da ZM-LA, a qual apresentou as maiores durezas na junta soldada. O processo *FSW* é assimétrico e são esperados gradientes de temperaturas e deformações, favorecendo a recristalização dinâmica em algumas regiões.

Neste caso, a raiz na ZM-LA, apresentou os maiores níveis de deformação e, possivelmente, temperaturas mais elevadas.

SANTOS *et al* (2016) apresentaram em seu trabalho quatro mecanismos de endurecimento dos metais, baseados na restrição ao deslocamento das discordâncias: por solução sólida, por partículas de segunda fase, por encruamento e por refinamento do grão.

A solução sólida não é aplicável, pois na FSW não há mudança de composição na ZM. No caso dos DSS, não há formação de precipitados que dificultem o avanço das discordâncias, similar ao que acontece nas ligas de alumínio, eliminando assim, a hipótese de endurecimento por partículas de segunda fase.

O encruamento pode ser uma causa do aumento da resistência na junta, devido ao aumento na densidade de discordâncias durante a deformação, suscitando sua interação e bloqueio, por outro lado, durante a recristalização há eliminação de discordâncias, o que permite rescindir o encruamento. Na ZM os efeitos do encruamento desaparecem com a recristalização, apesar de que a ZTMA apresenta recristalização parcial do metal deformado, mantendo-se a alta densidade de discordâncias que responderiam pelo encruamento do metal nessa região.

A respeito da redução do tamanho de grão, esta foi verificada na ZM, como consequência da recristalização dinâmica de ambas as fases, ferrita e austenita, ocasionada pelo efeito combinado de deformação severa e temperatura elevada durante o processo FSW. Assim, como a quantidade de ferrita e austenita se altera muito pouco durante o processo, considera-se que o aumento da dureza em toda a junta soldada foi principalmente pelo mecanismo de redução do tamanho de grão, também conhecido como Hall-Petch.

Os mapas de dureza, além de confirmar o aumento significativo da resistência na região soldada, com relação ao MB, revelam as mudanças nas propriedades entre o LA e o LR. Esta diferença corresponde exatamente à mudança do tamanho de grão médio presente em ambas as regiões, devido ao tempo de permanência a alta temperatura dos grãos recristalizados desde o momento de sua formação até seu deslocamento para o lado contrário da junta. SU *et al* (2003), sugerem que o passo do metal perto da ferramenta promove a formação de novos grãos pelo mecanismo de recristalização, devido à deformação heterogênea induzida pela ferramenta sob a estrutura recristalizada e que

após o surgimento dos novos grãos, inicia-se a fase de crescimento, ainda sob os efeitos termomecânicos da ferramenta (SANTOS *et al*, 2016).

5.4. Caracterização microestrutural

O processo *FSW* envolve grandes níveis de deformação que ocorrem em alta temperatura, devido à energia térmica gerada a partir do atrito das partes envolvidas. Em razão da alta condutividade térmica dos aços, criam-se gradientes térmicos que resultam em variação microestrutural, originando as diferentes zonas, discutidas em 3.2.3.

Na Figura 18 a 21 temos as micrografias obtidas por microscopia óptica nas quatro regiões (MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR) retiradas do topo da junta. A austenita apresenta coloração clara e a ferrita, escura.

Figura 18 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região do metal de base (MB). Notam-se as ilhas de austenita (fase clara) em matriz ferrítica (fase escura). Ataque: NaOH 40%-vol.

Figura 19 - Micrografia obtida por microscopia óptica na zona misturada (ZM). É caracterizada pelo intenso refinamento de grão devido à ocorrência de recristalização durante o processo FSW. Ataque: NaOH 40%-vol.

Figura 20 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região de transição entre a zona misturada (ZM) à esquerda e a ZTMA-LA à direita. A interface apresenta-se bem definida, com a ZM mais refinada. Ataque: NaOH 40%-vol.

Figura 21 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região de transição entre a zona misturada (ZM) à direita e a ZTMA-LR à esquerda. Ataque: NaOH 40%-vol.

Do ponto de vista microestrutural, podemos observar que o *FSW* causou alteração na forma, tamanho e orientação dos grãos das regiões afetadas pelo processo, em relação ao MB. Podemos constatar o intenso refinamento de grão na ZM, devido aos altos níveis de deformação em temperatura elevada (Figura 19).

Também podemos constatar a assimetria inerente ao processo das ZTMAs: na Figura 21 observamos que a transição da ZM para a ZTMA-LR até o MB é gradativa, enquanto a transição da ZM para a ZTMA-LA é brusca (Figura 20). Segundo SANTOS (2012), o lado de avanço é submetido a maiores níveis de deformação que o lado retrocesso, formando regiões com diferentes níveis de refinamento de grão.

Uma observação minuciosa no microscópio óptico nas quatro regiões retiradas da seção longitudinal do aço LDX 2404® (UNS S82441) (MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR) constatou a ausência de quaisquer fases deletérias.

PARK et al (2004) e CHEN et al (2012) já apontavam a redução ou ausência de fases deletérias em aços inoxidáveis austeníticos submetidos à *FSW* e estudos de SATO et al (2005), SAEID et al (2008), SANTOS et al (2010b), ESMAILZADEH et al (2013) e MAGNANI et

al (2014) indicam que também não há formação de fase sigma ou quaisquer outras fases deletérias em aços inoxidáveis duplex submetidos a esse processo.

Embora a precipitação de fases secundárias seja termodinamicamente favorável, temos que considerar os seguintes fatores que contribuem com a ausência dessas fases:

- tempo reduzido de permanência na faixa de temperatura de formação de fases deletérias (FONSECA, 2013);
- resfriamento excepcionalmente rápido característico do processo *FSW*;
- teor reduzido de Mo na liga, visto que este é um dos principais constituintes da fase sigma e chi;
- teor reduzido de C da liga;e
- teores consideráveis de N e de Cu, que diminuem a probabilidade de formação dessa fase.

As micrografias apresentadas a seguir (Figura 22 a 29), obtidas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) reiteram a ausência de precipitados e fases secundárias.

Figura 22 - Micrografia obtida na região do MB por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se a presença intensa de maclas de deformação. Não é observada a formação de precipitados.

Figura 23 - Micrografia obtida na região da ZM por microscopia eletrônica de transmissão. Não é observada a presença de maclas ou precipitados.

Figura 24 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LA por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se contornos de macla com menos intensidade comparado ao MB. Não é observada a formação de precipitados.

Figura 25 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LR por microscopia eletrônica de transmissão. Não é observada a presença de maclas nem de precipitados.

Figura 26 - Micrografia obtida na região do MB por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.

Figura 27 - Micrografia obtida na região da ZM por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.

Figura 28 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LA por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.

Figura 29 - Micrografia obtida na região do ZTMA-LR por microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível observar a precipitação de fases deletérias.

5.5. Determinação da presença de microdeformações

A Figura 30 mostra os gráficos de W-H obtidos utilizando os picos difração de raios X para amostras do MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA. Em vermelho está indicado como obter o componente “a” para o cálculo de microdeformação, necessário para plotagem do gráfico presente na Figura 31, segundo a equação:

$$\varepsilon = \frac{a}{4}$$

Pode-se inferir a partir da comparação dos valores que a microdeformação em ambas as fases, austenita e ferrita, é reduzida em relação ao MB na ZTMAs, mas principalmente na ZM. Pode-se supor que o processo FSW teve um efeito benéfico na redução de microdeformações, provavelmente devido à recristalização dinâmica associada à ZM e aos efeitos do aquecimento sobre as tensões residuais associadas à liga conforme recebida (representada pelo MB) nas ZTMAs. Os resultados também mostraram que a austenita apresenta maior microdeformação em comparação à ferrita.

Os resultados são apoiados pela literatura (ÖRNEK e ENGELBERG, 2016). Esses autores estudaram o efeito do modo de deformação, seja por dobramento, laminação ou deformação por tensão, sobre a susceptibilidade a CST do aço inoxidável duplex UNS S31803 por difração de raios X (DRX) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Eles concluíram que a localização da deformação ocorre principalmente no austenita,

independente no modo de deformação aplicada. Além disso, a fase austenita tornou-se mais propensa a CST, mas a ferrita foi mais propensa à dissolução seletiva.

Figura 30 - Gráfico de Williamson-Hall do MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA relativo à: (a) austenita e (b) ferrita.

Figura 31 - Deformação da ferrita e austenita relativa ao MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA.

Inversamente ao esperado, as maiores microdeformações foram constatadas no MB em relação às demais áreas. Isto é consequência do processo de laminação a frio a que a chapa foi submetida que introduz deformações que aparentemente foram reduzidas pelo calor/movimento mecânico proveniente da ferramenta utilizada no processo *FSW*.

5.6. Medidas de potencial de circuito aberto (*OCP*) vs. tempo de imersão

Esta técnica foi empregada ao longo de 20 horas, tempo no qual todas as amostras atingiram um estado de estabilização. A Figura 32 apresenta as curvas de *OCP* vs. tempo de imersão, obtidas para as amostras em estudo. A observação no microscópio óptico após esses ensaios mostrou que não houve qualquer alteração superficial, mesmo após as 20 h de imersão.

Figura 32 - Potencial de circuito aberto vs. tempo de imersão em solução de NaCl a 3,5%, na temperatura ambiente. Regiões: MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR.

Observou-se um aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) imediatamente após a imersão, até se atingir a região de estabilização do potencial em todas as amostras, indicando a formação de filme passivo sobre a superfície metálica. Nota-se o aumento do potencial de ao longo do tempo de imersão, o que se deve ao crescimento dessa camada passiva, influenciada pela microestrutura e composição de cada região.

A única exceção, onde inicialmente ocorreu uma queda do potencial de corrosão, foi a amostra da ZTMA-LR, porém mesmo nessa amostra houve o subsequente aumento do potencial de ao longo do tempo.

Pode-se notar que a qualidade do filme passivo da ZM é muito próxima ao do MB. Muito provavelmente a recristalização e o intenso refinamento a que a ZM foi submetida

tornou seu comportamento próximo ao do MB, apesar das diferenças microestruturais entre ambas.

As ZTMAs por estarem submetidas à ação de deformação e calor do processo *FSW* de forma menos intensa que a ZM apresentaram um filme mais instável que esta. A diferença de potencial das ZTMAs em relação ao MB e à ZM após a estabilização pode estar associada a defeitos estruturais que não foram eliminados pela *FSW*. Inclusive o fato do E_{corr} da ZTMA-LR ser bem menor, pode se dever à assimetria do processo *FSW* e ao fato da velocidade relativa da soldagem ser menor nessa região.

Em geral, o comportamento do material é um indicativo de sua boa resistência à corrosão e grande estabilidade em meios agressivos.

5.7. Ensaios de polarização cíclica

A resistência à corrosão do aço duplex foi investigada pela técnica de polarização cíclica. Em uma curva de polarização, a formação e crescimento e/ou multiplicação de pites gera um grande aumento na densidade de corrente muito rapidamente. O potencial onde ocorre este aumento é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto maior este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão (MAGNABOSCO, 2001).

Atingida a densidade de corrente e/ou o potencial de reversão pré-estabelecidas, a varredura é revertida, caminhando para potenciais catódicos. Dois valores são relevantes no que concerne à repassivação do material: o primeiro é o valor no qual a curva de retorno cruza a curva original, abaixo do qual não existe a possibilidade de quebra da camada passiva, estando o material imune a ocorrência de pites. O segundo é o potencial de proteção no qual ocorre a reversão de corrente para valores catódicos (MAGNABOSCO, 2001).

A Figura 33 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das amostras.

Figura 33 - Curvas de polarização cíclica obtidas das quatro regiões: MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR. Solução: 0,6 M NaCl; Temperatura ambiente; Aeração natural.

Foi observado aumento da densidade de corrente para as quatro zonas da liga testadas, MB, ZM, ZTMA-LA e ZTMA-LR, em potenciais de aproximadamente 1,2 VECS. Para avaliar se o aumento de corrente de fato ocorreu por ataque localizado do filme passivo ou pela reação de evolução de oxigênio, foi realizada observação visual da superfície da amostra. A observação foi realizada imediatamente após os ensaios, na superfície das amostras sem ataque e posteriormente atacada com a solução de Beraha modificada, indicada na Tabela 6. O intuito do ataque foi possibilitar que, na ocorrência de pites, fosse possível determinar a região preferencial dessa ocorrência.

Não foram observados pites, nem a vista desarmada, nem com o auxílio de microscópio óptico (Figura 34), o que sugere que o aumento da densidade de corrente deve ter sido causado pela evolução de oxigênio e não pela formação de pites. Estes resultados mostram elevada resistência à corrosão localizada de todas as zonas ensaiadas. A evolução de oxigênio é um fenômeno típico de ocorrência em aços inoxidáveis austeníticos e duplex em meios contendo cloreto. A literatura indica que o oxigênio pode começar a se desprender em potenciais na ordem de 1 V_{ECS} em solução de 0,6 M NaCl, sendo este

fenômeno responsável por este aumento de corrente (DE MICHELI, 1994; GAVIOLI, 2001; PEREIRA, 2010).

Segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986) apud ALONSO-FALLEIROS (1992) as camadas passivas formadas em metais como Al, Ta, Zr e Nb ao serem polarizadas anodicamente sofrem espessamento e aumentam consideravelmente sua resistência elétrica. Isso se traduz em baixa condutividade elétrica, o que impede a evolução do oxigênio. Já o Fe e Cr desenvolvem camadas de elevada condutividade elétrica, que crescem com o aumento de potencial anódico até um certo valor limite, quando ocorre a evolução de oxigênio ou tem início outra reação anódica (ALONSO-FALLEIROS, 1992). Teoricamente, a evolução do oxigênio começa para potenciais anódicos superiores a 1,23 V_{EH} , com pH=0. Na prática, entretanto, são necessários potenciais de 1,5 a 2,0 V_{EH} (ALONSO-FALLEIROS, 1992).

A evolução do oxigênio ocorre nos aços inoxidáveis devido à alta condutividade da camada passiva, que permite a passagem de elétrons em potenciais mais elevados. Dessa forma, o consumo de elétrons com a evolução do oxigênio impede o crescimento da camada.

Considerando que não ocorreu quebra do filme passivo, os potenciais onde ocorre o cruzamento entre a região passiva e a curva reversa não serão considerados potenciais de repassivação.

Cabe mencionar que também não foi detectada a presença de frestas na superfície dos corpos-de-prova, nem tampouco entre os corpos-de-prova e a baquelite.

Figura 34 - Aspecto visual da região do MB após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.

Figura 35 - Aspecto visual da ZM após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.

Figura 36 - Aspecto visual da ZTMA-LA após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.

Figura 37 - Aspecto visual da ZTMA-LR após ensaio de polarização cíclica. Não são observados pites. Ataque: Beraha modificado.

5.8. Determinação da temperatura crítica de pite (CPT)

Como pôde ser observado, a determinação do potencial de pite à temperatura ambiente não foi um parâmetro conclusivo para caracterizar e, principalmente, para diferenciar a resistência à corrosão localizada das diferentes zonas ensaiadas, face à ausência de pites após ensaio em solução de 0,6 M NaCl. Considerando que a formação de pite é altamente dependente da temperatura (EBRAHIMI *et al*, 2012), a determinação da temperatura crítica de pite foi realizada, uma vez que este teste pode ser mais elucidativo na distinção do comportamento quanto à resistência à corrosão das diferentes regiões da amostra. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 13 e na Figura 38.

Figura 38 - Temperatura crítica de pite (CPT) das quatro regiões da amostra: MB, ZM, ZTMA-LR e ZTMA-LA. Solução: 1,0 M NaCl; Aeração natural.

Tabela 13 - Temperatura crítica de pite (CPT)(*)

Região	Temperatura (°C)
MB	51,3±1,2
ZM	50,0±1,7
ZTMA-LA	42,7±1,2
ZTMA-LR	43,0±1,7

(*) Média de 3 medidas

Para fins comparativos, será utilizada a fórmula encontrada em HEYN *et al* (2004) e DONG *et al* (2011) para estimativa teórica da *CPT*, estabelecida com base na influência do Cr, Mo e N, sem considerar os efeitos das condições microestruturais do material:

$$CPT (^{\circ}C) = 2,5 \times \%Cr + 7,6 \times \%Mo + 31,9 \times \%N - 41$$

Considerando a composição apresentada na Tabela 5, a *CPT* teórica estimada para o aço duplex usado neste trabalho é 38 °C.

Conforme apresentado na Figura 2, CANDERYD e PETTERSSON (2012) chegaram a *CPT* na ordem de 40°C para aços LDX 2404® (UNS S82441). TIGERSTRAND (2016) obteve um valor de *CPT* de (43±3)°C para essa mesma liga. Comparando-se com os dados da Tabela 13 nota-se que os valores obtidos para o MB e ZM do aço ensaiado neste trabalho foram superiores aos publicados na literatura. Os valores de *CPT* para as ZTMAs, seja no lado de avanço ou de retrocesso, são similares aos de CANDERYD e PETTERSSON (2012) e TIGERSTRAND (2016).

Esses resultados indicam que a suscetibilidade à corrosão por pites do material ensaiado neste trabalho, mesmo nas zonas afetadas pelo calor, é da ordem de aços similares e não soldados.

Após a determinação da *CPT*, a superfície ensaiada dos corpos-de-prova foi observada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (Figura 39).

Figura 39 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na região do MB após determinação da CPT. Ataque: Beraha modificado.

Figura 40 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZM após determinação da CPT. Ataque: Beraha modificado.

Figura 41 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LA após determinação da *CPT*. Ataque: Beraha modificado.

Figura 42 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LR após determinação da *CPT*. Ataque: Beraha modificado.

As micrografias apresentadas na Figura 39, obtidas após a determinação da *CPT*, quando a densidade de corrente excedeu $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 60 s, mostram que não foi possível determinar a fase onde os pites iniciaram. Para a determinação desse local, os testes foram repetidos em outras amostras e interrompidos tão logo a densidade de corrente atingiu $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. As superfícies ensaiadas após esses novos testes foram observadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e estas são apresentadas na Figura 43.

Figura 43 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na região do MB após a densidade de corrente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ter sido atingida. Observam-se pequenos pites formados na ferrita e na interface ferrita/austenita. Ataque: Beraha modificado.

Figura 44 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZM após a densidade de corrente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ter sido atingida. Observa-se um pite formado na matriz ferrítica. Ataque: Beraha modificado.

Figura 45 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LA após a densidade de corrente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ter sido atingida. Observa-se um pite formado na interface ferrita/austenita. Ataque: Beraha modificado.

Figura 46 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na ZTMA-LR após a densidade de corrente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ter sido atingida. Observam-se pequenos pites formados na ferrita. Ataque: Beraha modificado.

Os pites observados ocorreram na interface entre a ferrita/austenita e na matriz ferrítica. Não foram detectados pites nas ilhas de austenita. Vale ainda ressaltar que as ZTMAs, tanto no lado de avanço quanto no de retrocesso, foram as mais suscetíveis ao pite, apresentando menores valores de *CPT*.

GARFIAS-MESIAS (2015) observou a formação de pites na fase ferrita do aço duplex UNS S32550 após a determinação da *CPT*, mesmo com a fase austenita apresentando *PREN* inferior à fase ferrita.

TAN et al (2011) constataram a formação de pites na ferrita e nos contornos de grão ferrita-austenita após *CPT*, em aços UNS S32304 submetidos à soldagem por arco de plasma (*PAW*). Os teores de Cr e Mo medidos por *EDS* neste trabalho também indicaram *PREN* maior para a fase ferrita em relação à austenita.

GAVIOLI (2001) observou que a formação de pite ocorria na região de interface ferrita/austenita, preferencialmente na fase ferrita após a polarização cíclica à 35°C em

aços duplex UNS S32304, à 50°C em aços duplex UNS S31803 e à 75°C em aços duplex UNS S32550, UNS S32750 e UNS32760.

HA *et al* (2014) investigaram a resistência à corrosão de aços UNS S31803 em ensaios de polarização potencioestática a 60°C em solução de 4 M NaCl + 0,001 M HCl e em ensaios de polarização potenciodinâmicas à 70°C em dois eletrólitos (4 M NaCl e 3,5 M KCl). Constataram em todos os casos que os pites se iniciam na fase ferrítica adjacente à fase austenítica, se propagando preferencialmente na ferrita, apesar do PREN da ferrita ser superior ao da austenita.

Segundo GARCIA (2012) *apud* SRIDHAR e KOLTS (1987), após estudos de dois aços inoxidáveis duplex de composições químicas similares, um com alto teor de N e outro com baixo teor de N, pôde-se concluir que o DSS que possuía baixo teor de N, sofria corrosão preferencial da austenita em qualquer meio utilizado. Já o DSS com alto teor de N tinha duplo comportamento: quando imerso em HCl ou em meios oxidantes contendo cloreto, tal como FeCl₃, a corrosão preferencial ocorria na ferrita; quando em outros meios como H₂SO₄ e H₃PO₄, era a austenita que sofria corrosão preferencial.

5.9. Ensaios de polarização anódica

Os resultados dos ensaios de polarização cíclica não permitiram detectar diferença significativa na resistência à corrosão localizada das diferentes regiões da amostra, visto que em nenhuma das zonas testadas ocorreu quebra do filme passivo.

Nos ensaios com área exposta de 0,3 cm², como é o caso da ZTMA-LA e ZTMA-LR, a exposição de mais de um tipo de zona ocorre durante o ensaio. A fim de determinar se havia maior susceptibilidade à formação de pite nas regiões afetadas pelo calor gerado no processo FSW, foram levantadas curvas de polarização anódicas, utilizando-se uma célula eletroquímica com área de 0,035 cm², a fim de restringir a exposição apenas à zona desejada e assim observar o comportamento isolado de cada região. As curvas obtidas estão apresentadas nas Figura 47.

Figura 47 - Curvas de polarização anódica extraída das seis regiões: MB, ZM (centro), ZM-LA, ZM-LR, ZTMA-LA e ZTMA-LR. Solução: 0,6 M NaCl; Temperatura ambiente; Aeração natural.

Também não foram observados pites após a polarização anódica, nem à vista desarmada, nem com o auxílio de microscópio óptico, tanto na superfície sem ataque quanto na superfície atacada com a solução de Beraha modificada (Figura 48). Tampouco foi detectada a presença de frestas na superfície dos corpos-de-prova.

Pode-se observar que as curvas estão muito parecidas, sendo que o aumento de densidade de corrente em todas as regiões ocorreu em potenciais semelhantes. A ausência de pites nesses casos corrobora a hipótese da reação de evolução de O_2 ter ocorrido também nesses ensaios.

O potencial de corrosão da ZM é praticamente idêntico ao da MB tal qual nos testes anteriores. A restrição de área permitiu observar melhor o comportamento das regiões isoladamente: o potencial de corrosão da ZTMA-LR está bem próximo do da MB, muito provavelmente pelo fato da microestrutura sofrer menos a ação da deformação e calor do processo *FSW* em comparação às outras zonas afetadas pelo calor quando comparadas ao

MB. Como o refinamento da ZTMA-LR é gradual até a ZM-LR (Figura 22c), fica explicado seu potencial de corrosão estar próximo ao deste, apesar do potencial da ZM-LR ser menos nobre.

Os potenciais de corrosão da ZTMA-LA e ZM-LA são respectivamente o mais nobre e o menos nobre. Esse fato só pôde ser observado porque as áreas puderam ser consideradas isoladamente. Na *OCP* o potencial da ZTMA-LA era menos nobre que a ZM e MB, mas superior ao da ZTMA-LR, mas na polarização cíclica seu potencial era o mais nobre. Muito provavelmente os corpos-de-prova anteriores devido à suas áreas maiores, tinham contribuições em diferentes proporções da ZTMA-LA e da ZM-LA.

O fato das ZMs, LA e LR, apresentarem potenciais menos nobres pode se dever ao fato da estrutura não estar totalmente recristalizada tal qual o centro da ZM, mas o fato de permanecerem no trecho ativo por mais tempo sem sofrerem elevação da densidade de corrente é um indicativo que não estão tão deformadas quanto as ZTMAs.

Figura 48 - Aspecto visual do MB após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.

Figura 49 - Aspecto visual da ZM (centro) após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.

Figura 50 - Aspecto visual da ZM-LA após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.

Figura 51 - Aspecto visual da ZM-LR após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.

Figura 52 - Aspecto visual da ZTMA-LA após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.

Figura 53 - Aspecto visual da ZTMA-LR após ensaio de polarização anódica. Ataque: Beraha modificado.

Com base nos ensaios realizados, foram observadas mudanças microestruturais decorrentes do processo *FSW*, no que se refere à forma e tamanho de grão, sem ser detectada formação de fases deletérias, como a sigma.

6. DISCUSSÃO

O processo *FSW* não altera o balanceamento das fases ferrita/austenita em relação ao metal na condição solubilizada, diferente dos processos convencionais de soldagem por fusão, embora seja detectada uma diminuição do teor de ferrita, principalmente nas zonas termomecanicamente afetadas. Essas mudanças, porém, não causaram diminuição da resistência à corrosão localizada detectável na polarização potenciodinâmica cíclica ou anódica, visto que em nenhuma das zonas testadas ocorreu nucleação de pites.

Foi observada, porém, uma temperatura crítica de pite inferior à do metal de base nas zonas termomecanicamente afetadas. Porém, cabe salientar que mesmo essas medidas estavam compatíveis às *CPTs* encontradas para esta liga em outros estudos (CANDERYD et al, 2011; CANDERYD e PETTERSSON, 2012).

Os pites formados após o ensaio para determinação da *CPT* sempre foram observados na fase ferrita ou na interface entre a ferrita/austenita, estes, porém na matriz ferrítica, indicando uma maior suscetibilidade desta fase à corrosão por pites. Embora estes resultados estejam apoiados pela literatura, eles contradizem a adoção do *PREN* como uma estimativa confiável para a resistência à corrosão por pites, visto que de acordo com o *PREN* o pite deveria se formar na fase austenítica (*PREN* menor).

Isso se deve ao fato do *PREN* se basear apenas na composição química, negligenciando fatores como pH do meio, tamanho de grão, acabamento superficial, temperatura, balanço de fases e presença de inclusões e precipitados no material, fatores que certamente influenciam a resistência à corrosão por pites (GARFIAS-MESIAS, 2015; SICUPIRA, 2015).

Mesmo se baseando na composição química, o *PREN* considera apenas os teores presentes de Cr, Mo e N isoladamente, mas ignora os efeitos dos teores de elementos deletérios como o P e S e o particionamento de outros elementos-chave para os aços duplex, como o Ni (GARFIAS-MESIAS, 2015). Ignora também o efeito sinérgico de alguns elementos que, quando associados, melhoram a resistência à corrosão por pites como Mn e N (GUNN, 1997), Mo e N (LU, 1993; GARFIAS-MESIAS et al, 1996 e 1996b) e Cu e N (GARFIAS-MESIAS et al, 1996b).

Apesar da importância de outros fatores além da composição química, como a microestrutura do material, fases presentes e estado de deformação, a influência de alguns

elementos químicos na composição do aço é de grande importância, como o teor de N. Uma das possíveis causas da maior resistência à corrosão por pites da fase austenita é a presença de maior teor de N nesta fase em resultado da maior solubilidade deste elemento na austenita em comparação com a fase ferrita. Vale ressaltar que o aço duplex deste estudo é um aço com teor relativamente elevado de N., A fase austenita, portanto, contém teores relativamente elevados deste elemento, que tem sido associado com aumento na resistência à corrosão por pite. A natureza inibidora do N foi observada em diversos estudos, embora esses mecanismos de promoção da resistência à corrosão sejam distintos.

ASSIS (2011) salientou que quando o aço contém elevados teores de N, o mesmo se apresenta em maiores quantidades na austenita, garantindo que a resistência à formação de pite será maior nessa fase. Por outro lado, em aços com teores de N baixos ou inexistentes, a ferrita apresentará maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de Cr e Mo.

DOHNKE *et al* (1991) investigaram a influência de altos teores de N na resistência à corrosão por pites do aço UNS S31803, nas condições soldadas e não-soldadas. Amostras com diferentes teores de N (0,15%, 0,18%, 0,25% e 0,33%) foram com eletrodo revestido (processo *SMAW*) e sujeitas à determinação da *CPT*, sendo constatados efeitos positivos do N na resistência à corrosão do material, mesmo nas ZTAs. No MB dos aços contendo 0,15 e 0,18% foi medida uma *CPT* de 40°C. No teor mais alto de N a *CPT* subiu para 55°C. A *CPT* também subiu consideravelmente nas ZTAs com o aumento do teor de N, de 30°C com 0,15% de N para 45°C com 0,33% desse elemento. Segundo os autores, com 0,15% de N a resistência à corrosão por pites decai nas ZTAs devido à ferritização dessa região. Um maior teor de N favorece o aumento do teor de austenita, equilibra o balanço de fases e contribui para uma camada passiva mais homogênea.

OGAWA e KOSEKI (1989) constataram que o particionamento de Cr, Ni e Mo entre a ferrita e a austenita não é significativo nas soldas, enquanto o N difunde muito mais rápido que esses elementos, se concentrando na fase austenita. Consequentemente a ferrita se torna mais propensa à corrosão localizada que a austenita. Segundo OGAWA e KOSEKI (1989), em regiões soldadas ricas em N, a austenita impede a propagação de pites que se originaram na ferrita, enquanto com baixo N, a austenita é o sítio preferencial de formação de pites.

MIURA *et al* (1989) investigaram o efeito dos teores de Ni e N sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex 22% Cr-3% Mo submetidos à soldagem *TIG*, nos quais os teores de Ni e N variaram independentemente. O metal de base e o metal de adição foram submetidos a testes de corrosão por pite em FeCl_3 a 6%. A CPT foi avaliada e observou-se o local de iniciação do pite. Os autores constataram que a resistência à corrosão por pite da fase austenítica era predominante no metal de base e que o aumento de N na liga provocou o aumento de N na austenita, melhorando a resistência à corrosão do aço inoxidável.

LOTHONGKUM *et al* (2006) estudaram o efeito de N sobre o comportamento quanto à corrosão do aço inoxidável duplex 28Cr-7Ni com teores de N variando de 0% a 0,34% em soluções saturadas com ar e com diferentes pHs por método potenciodinâmico. As frações volumétricas de austenita dos aços testados estavam entre 35% e 64%. Com pH 2, a taxa de corrosão diminuiu com o teor de N e o E_{pite} aumentou em todos os pH testados. Os autores propuseram que, ou o N compôs a camada passiva, ou estava envolvido na reação de formação dessa camada. Constatou-se a formação de amônio e o enriquecimento de N na interface metal/camada passiva pelo mecanismo de adsorção. A presença de N na interface metal/camada passiva resultou em aumento do E_{pite} . Os autores observaram a superfície do aço duplex após testes de polarização e verificaram que para o aço sem N a estrutura corroída correspondia a austenita, enquanto naqueles com N era a ferrita, embora a mesma tivesse maior teor de Cr do que a austenita. Eles propuseram que o maior teor de N dissolvido na austenita comparado à ferrita seria a razão para sua maior resistência à corrosão.

BABA *et al* (2002) comprovaram que o N presente em aços austeníticos aumenta a resistência à corrosão por pites e em frestas por meio dos seguintes mecanismos: (a) o N em solução sólida é dissolvido e produz NH_4^+ , inibindo a oxidação dentro do pite ao impedir a redução do pH local; (b) o N em solução sólida facilita a repassivação; (c) o N em solução sólida aumenta o potencial de pite com o aumento do teor de N. O trabalho destes autores também levantou a hipótese de que a presença de N concentrado na camada passiva/superfície da liga estabiliza o filme, prevenindo o ataque dos ânions Cl^- e que o N produz íons nitrato que aumentam a resistência à corrosão por pites.

OLSSON (1995), confirmou que a presença de íon NH_4^+ é decisiva para prevenir a iniciação de pites em aços duplex UNS S31803. A formação de NH_4^+ próximo à interface

metal/camada passiva causa um aumento local no pH. Em seu trabalho, o autor confirmou a presença dos íons NH_4^+ na superfície da fase austenita, contribuindo com a estabilização da camada passiva e, paralelamente, detectou baixos níveis de N na ferrita, ou seja, em uma ordem de grandeza que não influenciava a resistência à corrosão nesta fase.

A presença de Mn aumenta a solubilidade do N no aço (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Como o teor de Mn na amostra em estudo é maior na austenita, maior é a presença de N em solução sólida nesta fase e evidenciando os efeitos do N na resistência à corrosão dessa fase.

GARFIAS-MESIAS et al (1996) ainda observaram que a presença do Cu em aços duplex move o E_{pite} para valores mais nobres e que, em ambientes ácidos e contendo cloretos, a formação de pites ocorre preferencialmente na ferrita e, ocasionalmente, na região dos contornos de grão no lado ferrítico.

Por fim cabe relatar que não foram detectadas fases deletérias em nenhuma das diferentes regiões na observação por MO, MEV ou MET. A caracterização por DRX também não encontrou evidências de outras fases que não ferrita ou austenita. Os ensaios eletroquímicos também reforçam essa ausência visto que as regiões de contorno de fases secundárias são sítios preferenciais para nucleação de pites e estes sequer ocorreram durante os ensaios de polarização.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a soldagem por atrito com pino não-consumível não levou à formação de fases deletérias como a sigma no aço inoxidável duplex LDX 2404® (UNS S82441), evidenciada pela observação em MO, MEV e MET, nem teve efeito significativa na susceptibilidade à corrosão por pite, quando comparado a processos convencionais por fusão. Todas as regiões estavam passivas no potencial de corrosão e mostraram alta resistência à corrosão por pites na temperatura ambiente.

Foi constatada uma menor temperatura crítica de pite nas ZTMAs de ambos os lados da junta soldada, demonstrando que as mesmas são mais susceptíveis à corrosão por pites que o MB ou a ZM. Ambos os lados, de avanço ou retrocesso, mostraram comportamento bastante similar entre si. As ZTMAs apresentaram *CPT* próximos aos da liga LDX 2404® (UNS S82441) sem solda, conforme reportado na literatura.

Pôde-se observar uma menor susceptibilidade à corrosão por pite na austenita em comparação à ferrita, embora o *PREN* da austenita fosse inferior ao da ferrita. Esse resultado mostra que por si só, o *PREN* não pode ser utilizado como um parâmetro definitivo para determinar a resistência à corrosão por pites. Foi concluído que o alto teor de N na austenita é o responsável por sua maior resistência à corrosão por pites em comparação à ferrita.

O processo *FSW* não prejudicou o balanceamento das fases ferrita e austenita nas zonas afetadas pelo calor e mostrou indícios de que não causa partição significativa de elementos como Cr, Mo e Ni entre as estas fases ferrita e austenita.

Houve aumento de dureza nas zonas afetadas pelo calor, causadas pelo refinamento de grão inerente ao *FSW*, graças à deformação causada pela mistura mecânica e ao calor.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o teor de N nas fases ferrita e austenita por EPMA-WDS.
- Simular nos programas de cálculo termodinâmico Thermo-Calc e Dictra as fases possivelmente presentes nas condições de equilíbrio termodinâmico até as temperaturas máximas atingidas no processo *FSW* (720°C), com base na composição química do material.
- Investigar os efeitos de envelhecimento da liga soldada na resistência à corrosão localizada da liga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO-FALLEIROS, N. **Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite**. São Paulo: USP, 1992. 195 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- ALVAREZ, T. R.; PAVARINO, M. R. C.; SOUZA, G. C.; PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FERREIRA, M. L. R.; CARDOTE FILHO, I. Influência da temperatura interpassa nas propriedades do aço inoxidável duplex durante a soldagem pelo processo a arco submerso. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, n. 2, p. 114-124, 2014.
- ALVAREZ-ARMAS, I. *Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys*. **Recent Patents on Mechanical Engineering 2008**, n. 1, p. 51-57, 2008.
- ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex stainless steels**. London: ISTE Ltd, 2009. 437 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A182/A182M**: *Standard specification for forged or rolled alloy and stainless steel pipe flanges, forged fittings, and valves and parts for high-temperature service*. West Conshohocken: 2016. 15 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A240/A240M**: *Standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications*. West Conshohocken: 2016. 14 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A276/A276M**: *Standard specification for stainless steel bars and shapes*. West Conshohocken: 2016. 8 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A314**: *Standard specification for stainless steel billets and bars for forging*. West Conshohocken: 2015. 3 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A473**: *Standard specification for stainless steel forgings*. West Conshohocken: 2016. 5 p.

- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A479/A479M**: Standard specification for stainless steel bars and shapes for use in boilers and other pressure vessels. West Conshohocken: 2016. 8 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A554**: Standard specification for welded stainless steel mechanical tubing. West Conshohocken: 2016. 8 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A580/580M**: Standard specification for stainless steel wire. West Conshohocken: 2016. 5 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A789/A789M**: Standard specification for seamless and welded ferritic/austenitic stainless steel tubing for general service. West Conshohocken: 2016. 6 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A790/A790M**: Standard specification for seamless and welded ferritic/austenitic stainless steel pipe. West Conshohocken: 2016. 9 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A815/A815M**: Standard specification for wrought ferritic, ferritic-austenitic, and martensitic stainless steel piping fittings. West Conshohocken: 2014. 8 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A923**: Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in duplex austenitic-ferritic stainless steels. West Conshohocken: 2014. 9 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A1049/A1049M**: Standard specification for forged or rolled alloy and stainless steel pipe flanges, forged fittings, and valves and parts for high-temperature service. West Conshohocken: 2015. 4 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **A1082/A1082M**: Standard specification for high strength precipitation hardening and duplex stainless steel bolting for special purpose applications. West Conshohocken: 2016. 6 p.*
- *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E1508**: Standard guide for quantitative analysis by energy-dispersive spectroscopy. West Conshohocken: 2012. 9 p.*

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **G150**: *Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels*. West Conshohocken: 2013. 14 p.
- ARAÚJO, L. A. **Manual de siderurgia, volume 1: produção**. 2. Ed. São Paulo: Arte e Ciência Editora, 2005. 470 p.
- ARBEGAST, W. J. *Friction stir welding after a decade of development it's not just welding anymore*. **Welding Journal**, v. 85, n. 3, p. 28-35, 2006.
- ARNVIG, P.-E.; BISGARD, A. D. **Determining the potential independent critical pitting temperature (CPT) by a potentiostatic method using the Avesta cell**. Trabalho apresentado ao CORROSION 1996 Conference & Expo, Denver, mar. 24-29, 1996. 17 p.
- ASIF, M. M.; SHRIKRISHNA, K. A.; SATHIYA, P. *Effects of post weld heat treatment on friction welded duplex stainless steel joints*. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 21, p. 196-200, 2016.
- ASPRINO, M. C. P.; EVANS, R.W.; LIU, S. *Prediction of percentage of ferrite as a function of heat input in gas metal arc welding of duplex stainless steel SAF2205 weldments*. **Soldagem & Inspeção**, v. 13, n. 2, p. 150-159, 2008.
- ASSIS, K. S. **Aspectos metalúrgicos e susceptibilidade à corrosão localizada do aço inoxidável superduplex UNS S32760**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2011. 130 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- ATAMERT, S.; KING, J. E. *Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal*. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 39, n. 3, p. 273-285, 1991.
- ÁVILA, J. A.; RUCHERT, C. O. F. T.; MEI, P. R.; MARINHO, R. R.; PAES, M. T. P.; RAMIREZ, A. J. *Fracture toughness assessment at different temperatures and regions within a friction stirred API 5L X80 steel welded plates*. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 147, p. 176-186, 2015.
- AVULA, D.; SINGH, R. K. R.; DWIVEDI, D. K.; MEHTA, N. K. *Effect of friction stir welding on microstructural and mechanical properties of copper alloy*. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 5, p. 174-182, 2011.

- BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. *Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels*. **Corrosion Science**, v.44, n. 10, p. 2393-2407, 2002.
- BABOIAN, R. **Corrosion tests and standards: application and interpretation**. 2. ed. West Conshohocken: ASTM International, 2005. 886 p.
- BARBOSA, C. Os setores que irão impulsionar o consumo de aço inox no Brasil: gás e petróleo. **Inox**, v. 35, p. 13, 2010.
- BARBOSA, L. M. **Influência da taxa de aquecimento no tratamento térmico de solubilização da liga Al 7075**. Itajubá: UNIFEI, 2014. 83 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.
- BAROUX, B. *Further insights on the pitting corrosion of stainless steels*. In: MARCUS, P. **Corrosion mechanisms in theory and practice**. 3. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2012. p. 419-446.
- BENATI, D. ; SANTOS, T. F. A. ; AFONSO, C.R.M. ; MARINHO, R. R. ; PAES, M. T. P.; RAMIREZ, A. J. Evolução microestrutural de juntas soldadas por atrito com pino não consumível (SAPNC) de aços de alta resistência ISO 3138 X80M. In: *65th ABM International Congress*, 2010, Rio de Janeiro. **Proceedings**. São Paulo: ABM, 2010. p. 3114-3124.
- BERTONCELLO, J. C. B. **Avaliação da corrosão da junta dissimilar sobreposta das ligas AA7050-T76511 e AA2024-T3 soldadas por fricção linear com mistura**. Porto Alegre: UFRGS, 2014. 93 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- BHADESHIA, H. K. D. H.; DEBROY, T. *Critical assessment: friction stir welding of steels*. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 14, n. 3, p. 193-196, 2009.
- BONOLLO, F.; TIZIANI, A.; FERRO, P. *Welding processes, microstructural evolution and final properties of duplex and superduplex stainless steels*. In: ALVARES-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. **Duplex Stainless Steels**. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2009. p. 141-159.

- BONOME, E. C.; CARLETTI, C.B.; ALCANTARA, N. G.; SANTOS, J. Soldagem por fricção linear FSW aplicada em *tailored blanks*. **Soldagem & Inspeção**, v. 11, n. 2, p. 79-84, 2006.
- BORSATO, K. S. **Caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas de chapas espessas de aço inoxidável duplex UNS 31803, submetido a ciclos térmicos de soldagem**. Florianópolis: UFSC, 2001. 153 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- BRANDI, S. D. **Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803)**. São Paulo: USP, 1992. 265 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- BRANDI, S. D.; RAMIREZ, A. J. *Precipitation of intermetallic phases and chromium nitride in simulated multipass HAZ of duplex and superduplex stainless steels*. In: Duplex Stainless Steels '97 - 5th World Conference. Maastricht, 1997. **Proceedings**. Zutphen: KCI Publishing, 1997, p. 405-410.
- BREWER, A.W.; MOMENT, R.L. *Techniques and standards for measuring ferrite in austenitic stainless steel welds*. **Welding Journal**, v. 55, n. 6, p. 159s-164s, 1976.
- BRYTAN, Z.; NIAGAJ, J. *Microstructural characterization of lean duplex stainless steel UNS S32101 welded joints using electron backscatter diffraction*. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 40, n. 5, p. 923-937, 2013.
- BROOKER, M.J.; VAN DEUDEKOM, A.J.M.; KALLEE, S.W.; SKETCHLEY, P.D. **Applying friction stir welding to the Ariane 5 main motor thrust frame**. 2000. Trabalho apresentado ao 2nd International Symposium on Friction Stir Welding (session 9), Göteborg, jun. 26-28.
- BUFFA, G.; FRATINI, L.; MICARI, F.; SETTINERI, L. (2012). **On the choice of tool material in friction stir welding of titanium alloys**. 2012. Trabalho apresentado ao North American Manufacturing Research Conference, Notre Dame, jun. 4-8.
- BUZATTI, J. T. **Aquisição de temperatura e análise da microestrutura com a variação de parâmetros na solda por fricção com pino consumível**. Porto Alegre: UFRGS, 2011. 71 p.

- CANDERYD, C.; PETTERSSON, R. **UNS S82441 - A new duplex stainless steel grade for the process industries**. Trabalho apresentado ao CORROSION 2012 Conference & Expo, Salt Lake City, mar. 11-15, 2012. 10 p.
- CANDERYD, C.; PETTERSSON, R.; JOHANSSON, M. **Properties of the new duplex grade LDX 2404®**. Trabalho apresentado ao *Stainless Steel World Conference & Expo* 2011, Maastricht, 2011. 13 p.
- CAPELARI, T. V. **Avaliação da geometria de ferramenta e parâmetros do processo FSW na soldagem da liga de alumínio AA 5052**. Porto Alegre: UFRGS, 2006. 79 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- CARLONE, P.; PALAZZO, G. S. *Characterization of TIG and FSW weldings in cast ZE41A magnesium alloy*. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 215, p. 87-94, 2015.
- CARVALHO, L. G. **Um estudo cinético da precipitação de compostos intermetálicos e da reversão da martensita em aços maraging 300 e 350**. São Paulo: USP, 2016. 187 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- CARVALHO, L. P.; MARINHO, R. R.; ACUÑA, A.; FREITAS, J. C. **Aplicação do processo FSW para soldagem de dutos terrestres**. 2012. Trabalho apresentado ao 3º Seminário Técnico-Gerencial da Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- CARVALHO, J. M. **Análise estática e de fadiga de uniões soldadas por friction stir welding**. Campinas: UNICAMP, 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- CEDERQVIST, L. *A weld that lasts for 100,000 years. Friction stir welding to seal 5 cm thick copper canisters containing Sweden's nuclear waste*. **Svetsaren**, n. 2, p. 31-33, 2005.
- CHANCE, J.; COOP, W.; GRADWELL, K. J. *Structure property relationships in a 25Cr-7Ni-2Mo duplex stainless steel casting alloy*. In: *Conference Duplex Stainless Steels '82*, St. Louis, 1982. **Proceedings**. Ohio: ASM, 1983, p. 371-398.

- CHATER, J. *Mount Everest in the sea: how duplex stainless steels are transforming the offshore industry*. ***Stainless Steel World***, p. 47-53, jun. 2007a.
- CHATER, J. *The irresistible rise of duplex*. ***Stainless Steel World***, p. 49-51, dez. 2007b.
- CHEN, L.; TAN, H.; WANG, Z.; LI, J.; JIANG, Y. *Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels*. ***Corrosion Science***, v. 58, p. 168-174, 2012.
- CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. *The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel*. ***Materials Science and Engineering: A***, v. 338, p. 259-270, 2002.
- CHEN, T. H.; YANG, J. R. *Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel*. ***Materials Science and Engineering: A***, v. 311, p. 28-41, 2001.
- CHEN, Y. C.; FUJII, H.; TSUMURA, T.; KITAGAWA, Y.; NAKATA, K.; IKEUCHI, K.; MATSUBAYASHI, K.; MICHISHITA, Y.; FUJIYA, Y.; KATOH, J. *Banded structure and its distribution in friction stir processing of 316L austenitic stainless steel*. ***Journal of Nuclear Materials***, v. 420, n. 1-3, p. 497-500, 2012.
- CHO, H.H.; KANG, S.H.; KIM, S.H.; OH, K.H.; KIM, H.J.; CHANG, W.S.; HAN, H.N. *Microstructural Evolution in Friction Stir Welding of High-Strength Linepipe Steel*. ***Materials & Design***, v. 34, p. 258-267, 2012.
- COBB, H. M. ***The History of Stainless Steel***. Materials Park: ASM International, 2010. 359 p.
- CRAMER, S. D.; COVINO, B. S. ***ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection***. Materials Park: ASM International, 2003. 1135 p.
- CUI, L.; FUJII, H.; TSUJI, N.; NOGI, K. *Transformation in Stir Zone of Friction Stir Welded Carbon Steels with Different Carbon Contents*. ***ISIJ International***, v. 47, n. 2, p. 299-306, 2007.
- DAVIS, J. R. *Welding*. In: ***Aluminium and Aluminium Alloys***. Materials Park: ASM International, 1994, p. 376-419.

- DE MICHELI, L. **Estudo comparativo da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis austeníticos 254, 316 e 304 em meios de cloreto**. São Paulo: USP, 1994. 124 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências - Área: Físico-Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- DEFALCO, J. *Friction stir welding vs. fusion welding*. **Welding Journal**, v. 85, n. 3, p. 42-44, 2006.
- DENG, B.; JIANG, Y.; GONG, J.; ZHONG, C.; GAO, J.; LI, J. *Critical pitting and repassivation temperatures of duplex stainless steel in chloride solutions*. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5220-5225, 2008.
- DONG, C.; LUO, H.; XIAO, K.; SUN, T.; LIU, Q.; LI, X. *Effect of temperature and Cl-concentration on pitting of 2205 duplex stainless steel*. *Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition*, v. 26, n. 4, p. 641-647, 2011.
- DOHNKE, R.; GILLESSEN, C.; LADWEIN, T.; REICHEL, U. *Microstructural simulation of friction stir welding in UNS S32205 duplex stainless steel*. In: *1st International Offshore and Polar Engineering Conference*, Edinburgh, 1991. **Proceedings**. Mountain View: ISOPE, 1991. p. 233-237.
- DUPREZ, L.; COOMAN, B. D.; AKDUT, N. *Microstructure evolution during isothermal annealing of a standard duplex stainless steel type 1.4462*. **Steel Research**, v. 71, n. 10, p. 417-422, 2000.
- EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M. H. *A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques*. **Corrosion Science**, n. 59, p. 96-102, 2012.
- ECKSTEIN, C. B. **Aços Inoxidáveis - Apostila do CENPES/EB/EEQ**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2005. 31 p.
- EDWARDS, P. D.; SANDERS, D. G.; RAMULU, M. *Simulation of tensile behavior in friction stir welded and superplastically formed-titanium 6Al-4V alloy*. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 19, n. 4, p. 510-514, 2010.
- ESMAILZADEH, M.; SHAMANIAN, M.; KERMANPUR, A.; SAEID, T. *Microstructure and mechanical properties of friction stir welded lean duplex stainless steel*. **Materials Science & Engineering A**, v. 561, p. 486-491, 2013.

- ESPARZA, J. A.; DAVIS, W. C.; TRILLO, E. A.; MURR, L. E. *Friction-stir welding of magnesium alloy AZ31B*. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 12, p. 917-920, 2003.
- FALKLAND, M.-L.; GLAES, M.; LILJAS, M. *Duplex stainless steels*. In: REVIE, R. Winston. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. p. 695-706.
- FENG, Z.; STEEL, R.; PACKER, S.; DAVID, S. A. **Friction stir welding of API grade X65 steel pipes**. Trabalho apresentado a 86th Annual AWS Conference, Dallas, 2005. 22 p.
- FERNANDEZ, J. R. **Caracterização microestrutural de juntas de aço ASTM A516 - liga de Ni 625 soldadas por atrito com pino não consumível**. Campinas: UNICAMP, 2013. 183 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- FERNANDO, U. S.; DAVIDSON, Michelle; ROBERTS, Andrew; KIRTON, Peter; THOMPSON, Andrew; DODDS, Neville; KARABELAS, George. **Development of an Ultra-High Pressure Deep Water Riser/Flowline - Challenges and Progress**. 2014. Trabalho apresentado ao MCE Deepwater Development 2014, Madrid, 2014. 16 p.
- FERRO, F.; TEIXEIRA, P. **Os desafios do Pré-Sal**. Brasília: Edições Câmara, 2009. 78 p.
- FISCHER TECHNOLOGY INC. **FERITSCOPE® FMP30 Measurement of the Ferrite Content in Austenitic and Duplex Steel**. Disponível em: <http://www.fischer-technology.com/fileadmin/documents/broc/EN/BROC_FMP30_FERITSCOPE_902-039_en.pdf>. Acesso em: 13 novembro 2016.
- FISCHER TECHNOLOGY INC. **Ferrite content measurement**. Disponível em: <<http://www.fischergb.co.uk/en/united-kingdom/knowledge/methods/material-testing/ferrite-content-measurement/>>. Acesso em: 13 novembro 2016.
- FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels**. New York: Springer, 1988. 279 p.
- FONSECA, E. B.; SANTOS, T. F. A.; BUTTON, S. T.; RAMIREZ, A. J. *Microstructural simulation of friction stir welding in UNS S32205 duplex stainless steel*. In: *9th*

International Conference on Trends in Welding Research, Chicago, 2012. **Proceedings**. Materials Park: ASM International, 2012. p. 297-301.

- FONSECA, E. B. Simulação física do processo de soldagem por atrito com pino não consumível do aço inoxidável duplex UNS S32205. Campinas: UNICAMP, 2013. 92 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- FORGAS JÚNIOR, A.; OTUBO, J.; MAGNABOSCO, R. *Ferrite quantification methodologies for duplex stainless steel*. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v.8, n. 3, p.357-362, 2016.
- FRATINI, L.; MICARI, F.; BUFFA, G.; RUISI, V. F. *A new fixture for FSW processes of titanium alloys*. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 59, n. 1, p. 271-274, 2010.
- GALVÃO, I.; LEAL, R. M.; RODRIGUES, D. M.; LOUREIRO, A. *Influence of tool shoulder geometry on properties of friction stir welds in thin copper sheets*. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 2, p. 129-135, 2013.
- GARCIA, R. R. A. **Estudo da corrosão do aço superduplex UNS S32750 com diferentes proporções ferrita/austenita em soluções ácidas contendo cloreto**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2012. 124 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- GARFIAS-MESIAS, L. F. *Understanding why PREN alone cannot be used to select duplex stainless steels*. Trabalho apresentado ao CORROSION 2015 Conference & Expo, Dallas, mar. 15-19, 2015. 8 p.
- GARFIAS-MESIAS, L. F.; SYKES, J. M.; TUCK, C. D. S. *The influence of Cu on the pitting corrosion of duplex stainless steel UNS S32550*. Trabalho apresentado ao CORROSION 1996 Conference & Expo, Denver, mar., 1996. 16 p.
- GARFIAS-MESIAS, L. F.; SYKES, J. M.; TUCK, C. D. S. *The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions*. **Corrosion Science**, v. 38, n. 8, p. 1319-1330, 1996.
- GAVIOLI, J. V. C. **Estudo da precipitação da austenita secundária na zona afetada pelo calor de temperatura elevada de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 100 p.

Trabalho de conclusão de curso - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

- GENICOLO, M. A. C. **Estudo de viabilidade para implementação de uniões soldadas pelo método *friction stir welding* em estruturas aeronáutica**. São Paulo: USP, 2007. 62 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- GHOSH, M.; KUMAR, K.; MISHRA, R. S. *Friction stir lap welded advanced high strength steels: microstructure and mechanical properties*. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 28, p. 8111-8119, 2011.
- GUNN, R. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. Cambridge: Abington Publishing, 1997. 219 p.
- HA, H.-Y.; JANG, M.-H.; LEE, T.-H.; MOON, J. *Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel*. **Corrosion Science**, v. 89, p. 154–162, 2014.
- HELMUT FISCHER GMBH. **Operators Manual FERITSCOPE® FMP30**. v. 1.0. aug. 2008. 240 p.
- HEYN, A.; GOELLNER, J.; BURKERT, A. **Determination of critical pitting temperatures using electrochemical noise**. Trabalho apresentado ao *CORROSION 2004 Conference & Expo*, New Orleans, mar. 28-apr. 1, 2004. 15 p.
- IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. *Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance*. **Corrosion Science**, v. 47, n. 4, p. 909-922, 2005.
- INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION - IMOA. *Practical guidelines for fabrication of duplex stainless steel*. London: IMOA, 2009. 64p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 21457**: Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems. Geneva: 2010. 46 p.
- JIANG., W. H.; KOVACEVIC, R. *Feasibility study of friction stir welding of 6061-T6 aluminum alloy with AISI 1018 steel*. **Journal of Engineering Manufacture**, v. 218, n. 10, p. 1323-1331, 2004.

- JOHNSEN, M. R. *Friction stir welding takes off at Boeing*. **Welding Journal**, n. 2, p. 35-39, 1999.
- JOHNSON, R.; SANTOS, J.; MAGNASCO, M. **Mechanical properties of friction stir welded S355 C-Mn steel plates**. 2003. Trabalho apresentado ao 4th International Symposium on Friction Stir Welding, Park City, mai. 14-16.
- JOSEFSSON, B.; NILSSON, J.-O. and WILSON, A. *Phase transformations in duplex steels and relation between continuous cooling and isothermal heat treatment*. In: *Duplex Stainless Steels '91*, Beaune, out. 28-30, 1991. **Proceedings**. Les Ulis: Les Éditions de Physique, v. 1, 1991, p. 66-78.
- KANG, D. H.; LEE, H. W. *Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds*. **Corrosion Science**, v. 74, p. 396–407, 2013.
- KELLY, R. G. *Pitting*. In: BABOIAN, R. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**. 2. ed. Philadelphia: ASTM, 2005, p. 211-220.
- KHODAVERDIZADEH, H.; MAHMOUDI, A.; HEIDARZADEH, A.; NAZARI, E. *Effect of friction stir welding (FSW) parameters on strain hardening behavior of pure copper joints*. **Materials and Design**, v. 35, p. 330-334, 2012.
- KOBAYASHI, D. Y. **Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex**. São Paulo: USP, 1995. 189 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- KOLENIC, F.; KOVAC, L.; DRIMAL, D. *Effect of laser welding conditions on austenite/ferrite ratio in duplex stainless steel 2507 welds*. **Welding in the World**, v.55, n. 5, p. 19-25, 2011.
- KONKOL, P. J.; MATHERS, J. A.; JOHNSON, R.; PICKENS, J. R. *Friction stir welding of HSLA-65 steel for shipbuilding*, **Journal of Ship Production**, v. 19, n. 3, p. 159-164, 2003.
- KORDATOS, J. D.; FOURLARIS, G.; PAPADIMITRIOU, G. *The effect of cooling rate on the mechanical and corrosion properties of SAF 2205 (UNS 31803) duplex stainless steel welds*. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 3, p. 401-408, 2001.

- LEE, W.-B.; LEE, C.-Y.; CHANG, W.-S.; YEON, Y.-M.; JUNG, S.-B. *Microstructural investigation of friction stir welded pure titanium. **Materials Letters***, v. 59, n. 26, p. 3315-3318, 2005.
- LEE, W.-B.; SCHMUECKER, M.; MERCARDO, U.A.; BIALLAS, G.; JUNG, S.-B. *Interfacial reaction in steel–aluminum joints made by friction stir welding. **Scripta Materialia***. v. 55, n. 4, p. 355-358, 2006.
- LIENERT, T. J.; STELLWAG JR, W. L.; GRIMMETT, B. B.; WARKE, R. W. *Friction stir welding studies on mild steel. **Welding Journal***, v. 82, n. 1, p. 1-9, 2003.
- LILJAS, M. **80 years with duplex steels, a historic review and prospects for the future**. 2008. Trabalho apresentado ao 6th European Stainless Steel Conference : Science and Market, Helsinki, 2008. 6 p.
- LINTON, V.M.; LAYCOCK, N. J.; THOMSEN, S. J.; KLUMPERS, A. *Failure of a superduplex stainless steel reaction vessel. **Engineering Failure Analysis***, v. 11, n. 2, p. 243-256, 2004.
- LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, Hoboken: Wiley and Sons, 2005. 376 p.
- LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 41, n. 8, p. 1615-1631, 1999.
- LOTHONGKUM, G.; WONGPANYA, P.; MORITO, S.; FURUHARA, T.; MAKI, T. *Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. **Corrosion Science***, 2006, v. 48, n. 1, p.137-153, 2006.
- LU, Y. C. *Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science***, v. 35, n. 1-4, p. 89-96, 1993.
- MAGNANI, M.; TERADA, M.; LINO, A. O.; TALLO, V. P.; FONSECA, E. B.; SANTOS, T. F. A.; RAMIREZ, A. J. *Microstructural and electrochemical characterization of friction stir welded duplex stainless steels. **International Journal of Electrochemical Science***, v. 9, p. 2966-2977, 2014.
- MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. São Paulo: USP, 2001.

181 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

- MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Florianópolis: UFSC, 2004. 97 p.
- MCENERNEY, J. W. ***Experience manufacturing alloy 19D (UNS S32001) seam welded lean duplex stainless steel tubing for subsea umbilical applications***. Trabalho apresentado ao *Stainless Steel World Conference & Expo 2001*, The Hague, 2001. 34 p.
- MENDEZ, P. F.; EAGAR, T. W. *Welding process for Aeronautics*. ***Advanced Materials and Processes***, v. 159, n. 5, p. 39-43, 2001.
- MCGUIRE, M. ***Stainless steels for design engineers***, Materials Park: ASM International, 2008. p. 70.
- MIRONOV, S.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H. *Development of grain structure during friction stir welding of pure titanium*. ***Acta Materialia***, v. 57, n. 15, p. 27-30, 2009.
- MISHRA, R. S. & MAHONEY, M. W. ***Friction stir welding and processing***. Materials Park: ASM International, 2007. p. 1-5
- MISHRA, R. S. *Preface to the viewpoint set on friction stir processing*. ***Scripta Materialia***, v. 58, n. 5, p. 325-326, 2008.
- MISHRA, R.S., MA, Z.Y. *Friction stir welding and processing*. ***Materials Science and Engineering: R: Reports***, v. 50, n. 1-2, p. 1-78, 2005.
- MIURA, M.; KOSO, M.; KUDO, T.; TSUGE, H. *Effect of nickel and nitrogen on microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel weldment*. ***Quarterly Journal of the Japan Welding Society***, v. 7, n. 1, p. 94-100, 1989.
- MUTHUPANDI, V.; BALA SRINIVASAN, P.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S. *Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds*. ***Materials Science and Engineering: A***, v. 358, n. 1-2, p. 9-16, 2003.
- NANDAN, R.; DEBROY .T.; BHADOSHIA, H. K. D. H. *Recent advances in friction-stir welding - Process, weldment structure and properties*. ***Progress in Materials Science***, v. 53, n. 6, p. 980-1023, 2008.

- NASA. *Proven friction stir welding technology brings together reliability and affordability for NASA's space launch system*. may 18, 2012. Disponível em: <<http://www.nasa.gov/exploration/systems/sls/12-056.html#.ViCSM36rRdh>>. Acesso em: 16 outubro 2015.
- NASCIMENTO, A. M.; IERARDI, M. C. F.; KINA, A. Y.; TAVARES, S. S. M. *Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steel in 3.5% NaCl solution*. **Materials Characterization**, v. 59, n. 12, p. 1736-1740, 2008.
- NILSSON, J.-O. *Super duplex stainless steels*. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
- NORSOK STANDARDS. **M-001 - Rev.5**: Materials selection. Lysaker, 2014. 28 p.
- NUNES, E. B.; ALVES JUNIOR, F. N.; MIRANDA, H. C.; FARIAS, J. P.; ABREU, H. F. G.; SILVA, C. C.; MOTTA, M. F. Efeito da energia de soldagem sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da zona afetada pelo calor de juntas de aço inoxidável duplex. **Soldagem & Inspeção**, v. 16, n. 3, p. 223-231, 2011.
- OGAWA, T.; KOSEKI, T. *Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals*. **Welding Journal**, v. 68, n. 5, p. 181-191, 1989.
- OLSON, D. L.; SIEWERT, T. A.; LIU, S.; EDWARDS, G. R. **ASM Handbook, volume 6: welding, brazing, and soldering**. 10. ed. Materials Park: ASM International, 1993. 1299 p.
- OLSSON, C.-O. A. *The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS*. **Corrosion Science**, v. 37, n. 3, p. 467-479, 1995.
- ÖRNEK, C.; ENGELBERG, D. L. *Towards understanding the effect of deformation mode on stress corrosion cracking susceptibility of grade 2205 duplex stainless steel*. **Materials Science & Engineering: A**, v. 666, p.269-279, 2016.
- OZEKICIN, A.; JIN, H.W.; KOO, J.Y.; BANGARU N.V.; AYER, R.; VAUGHN, G.; STEEL, R.; PACKER, S. *A microstructural study of friction stir welded joints of carbon steels*. **International Journal of Offshore and Polar Engineering**, v. 14, n. 4, p. 105-109, 2004.

- PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 2004. 190 p.
- PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. *Phase transformation and microstructure*. In: ALVARES-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. **Duplex Stainless Steels**. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2009. p. 115-139.
- PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; SOUZA, J. A.; OLIVEIRA, T. R.; ABREU, H. F. G.; SILVA, M. R. Estudo da quantificação de fases deletérias utilizando medições magnéticas no aço inoxidável superduplex UNS S32750. **Revista ABENDI**, n. 38, p. 50-55, 2010.
- PARK, S. H. C.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; OKAMOTO, K.; HIRANO, S.; INAGAKI, M. *Corrosion resistance of friction stir welded 304 stainless steel*. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 2, p. 101-105, 2004.
- PARK, S. H. C.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; OKAMOTO, K.; HIRANO, S.; INAGAKI, M. *Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding*. **Scripta Materialia**, v. 49, p. 1175-1180, 2003.
- PARK, S.-K.; HONG, S.-T.; PARK, J.-H.; PARK, K.-Y.; KWON, Y.-J.; SON, H.-J. *Effect of material locations on properties of friction stir welding joints of dissimilar aluminium alloys*. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 15, n. 4, p. 331-336, 2010.
- PEEL, M.; STEUWER, A.; PREUSS, M.; WITHERS, P. J. *Microstructure, mechanical properties and residual stresses as a function of welding speed in aluminum AA5083 friction stir welds*. **Acta Materialia**, v. 51, n. 16, p. 4791-4801, 2003.
- PEREIRA, E. A. **Avaliação da resistência a corrosão por pites de aços inoxidáveis austeníticos e austeno-ferríticos em água do mar com diferentes concentrações de íons cloreto presença de CO₂ e temperaturas de 25 e 80°C**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. 153 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 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, n. 4, p. 707-726, 2001.

- PETROBRAS. **Atuação no Pré-Sal**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/pre-sal/>>. Acesso em: 19 dezembro 2014.
- POETSCHER, F. **Efeito do número de passes e do tratamento térmico pós-soldagem de ligas de alumínio AA6063 soldada por atrito linear com mistura (SAPNC)**. São Paulo: USP, 2009. 190 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- POHL M. *The Ferrite/Austenite Ratio of Duplex Stainless Steels*. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 86, n. 2, p. 97-102, 1995.
- POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. *Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel*. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65-71, 2007.
- POSADA, M.; DELOACH, J.; REYNOLDS, A. P.; FONDA, R.; HALPIN, J. P. **Evaluation of friction stir welded HSLA-65**. 2003. Trabalho apresentado ao *4th International Symposium on Friction Stir Welding*, Park City, mai. 14-16.
- POSADA, M.; DELOACH, J.; REYNOLDS, A. P.; SKINNER, M.; HALPIN, J. P. *Friction stir weld evaluation of DH-36 and stainless steel weldments*. In: **Friction stir welding and processing**. Warrendale: TMS, 2001, p. 159-171.
- PRADO, R. A.; MURR, L. E.; RIVERA, A. R.; SHINDO, D. J.; SOTO, K. F.; FERNANDEZ, G. J.; MCCLURE, J. C. *Tool wear and shape optimization in the friction-stir welding of aluminum metal-matrix composites*. In: *Friction Stir Welding and Processing II*, San Diego, 2003. **Proceedings**. Warrendale: TMS, 2003. p. 23-32.
- PRATER, T. *Friction stir welding of metal matrix composites for use in aerospace structures*, **Acta Astronautica**, v. 93, p. 366-373, 2014.
- RAJAKUMAR, S.; BALASUBRAMANIAN, V.; RAZALROSE, A. *Friction stir and pulsed current gas metal arc welding of AZ61A magnesium alloy: A comparative study*. **Materials and Design**, v. 49, p. 267-278, 2013.

- RAMIREZ, A. J. **Estudo da precipitação de CrN e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** São Paulo: USP, 1997. 155 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- RAMIREZ, A. J.; HERMENEGILDO, T. F. C.; PEREIRA, V. F.; AVILA, J. A.; SANTOS, T. F. A.; MEI, P. R.; CARVALHO, L. P.; MARINHO, R. R.; PAES, M. T. P. *Friction stir welding of steels for the oil and gas industry. In: 1st International Joint Symposium on Joining and Welding, Osaka, 2013. **Proceedings**.* Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p.75-79.
- RAMIREZ, A. J.; JUHAS, M. Microstructural evolution in Ti-6Al-4V friction stir welds. ***Materials Science Forum***, v. 432, p. 2999-3004, 2003.
- REYNOLDS, A. P.; TANG, W.; DELOACH, J.; SKINNER, M. J.; LIENERT, T. J. ***FSW of austenitic stainless steels***. 2001. Trabalho apresentado ao *3rd International Symposium on Friction Stir Welding*, Kobe, set. 27-28.
- REYNOLDS, A. P.; TANG, W.; GNAUPEL-HEROLD, T.; PRASK, H. *Structure, properties, and residual stress of 304L stainless steel friction stir welds*, ***Scripta Materialia***, v. 48, n. 9, p. 1289-1294, 2003.
- RENCK, T. **Estudo das propriedades mecânicas de juntas soldadas em alta velocidade pelo processo de fricção e mistura mecânica.** Porto Alegre: UFRGS, 2005. 84 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- RODRIGUEZ, J.; RAMIREZ, A. J. *Friction stir welding of mild steel to alloy 625 - development of welding parameters. **Science and Technology of Welding and Joining***, v. 19, n. 4, p. 343-349, 2014.
- RUSSEL, S. W.; LUNDIN, C. D. ***The development of qualification standards for cast duplex stainless steel - Final report, volume 2 of 5***. Knoxville: University of Tennessee, 2005. 166 p.

- SAEID, T.; ABDOLLAH-ZADEH, A.; ASSADI, H.; MALEK GHAINI, F. *Effect of friction stir welding speed on the microstructure and mechanical properties of a duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering***, v. 496, p. 262-268, 2008.
- SANDERS, D. G. RAMULU, M.; EDWARDS, P. D.; CANTRELL, A. *Effects on the surface texture, superplastic forming, and fatigue performance of titanium 6AL-4V friction stir welds. **Journal of Materials Engineering and Performance***, v. 19, n. 4, p. 503-509, 2010.
- SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R.; MOURA NETO, C. Estudo dos mecanismos e da cinética de formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 700°C. In: 68º Congresso Anual da ABM, 2013, Belo Horizonte. **Anais**. São Paulo: ABM, 2013b. p. 68-79.
- SANTOS, T. F. A. **Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex por atrito com pino não consumível**. Campinas: UNICAMP, 2012. 189 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- SANTOS, T. F. A.; LOPEZ, E. A. T.; RAMIREZ, A. J. Soldagem por atrito com pino não consumível de aços inoxidáveis duplex. **Soldagem & Inspeção**, v. 21, n. 1, p. 59-69, 2016.
- SANTOS, T. F. A.; MARINHO, R. R.; PAES, M. T. P.; RAMIREZ, A. J. **Microstructure evaluation of UNS S32205 duplex stainless steel friction stir welds**. Trabalho apresentado ao 10º Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - INOX 2010, Rio de Janeiro, set. 20-22, 2010b. 8 p.
- SANTOS, T. F. A. ; QUEIROZ, R. R. M. ; RAMIREZ, A. J. *Correlating Microstructure and Performance of UNS S32750 and S32760 Superduplex Stainless Steels Friction Stir Welds*. In: 21st International Offshore and Polar Engineering Conference, Maui, 2011. **Proceedings**. Mountain View: ISOPE, 2011. p. 534-540.
- SANTOS, T. F. A.; HERMENEGILDO, T. F. C.; AFONSO, C. R. M.; MARINHO, R. R.; PAES, M. T. P.; RAMIREZ, A. J. *Fracture toughness of ISO 3183 X80M (API 5L X80) steel friction stir welds. **Engineering Fracture Mechanics***, v. 77, n. 15, p. 2937-2945, 2010a.

- SANTOS, T. F. A.; MARINHO, R. R.; PAES, M. T. P.; RAMIREZ, A. J. *Microstructure evaluation of UNS S32205 duplex stainless steel friction stir welds*. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 2, p. 187-191, 2013b.
- SATO, Y. S.; KOKAWA, H. *Preferential precipitation site on sigma phase in duplex stainless steel weld metal*. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 6, p. 659-663, 1999.
- SATO, Y. S.; NELSON, T. W.; STERLING, C. J.; STEEL, R. J.; PETTERSSON, C.-O. *Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel*. **Materials Science and Engineering: A**, v. 397, n. 1, p. 376-384, 2005.
- SATO, Y. S.; PARK, S. H. C.; MICHUUCHI, M.; KOKAWA, H. *Constitutional liquation during dissimilar friction stir welding of Al and Mg alloys*. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 9, p. 1233-1236, 2004.
- SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**, 2. ed. Hoboken: Wiley and Sons, 1996. 464 p.
- SERRA, Flávio Augusto dos Santos. **Uso do aço inoxidável na área offshore**. Trabalho apresentado ao IV FEINOX - Feira de Tecnologia de Transformação do Aço Inoxidável, São Paulo, 2010. 84 p.
- SICUPIRA, D. C. **Evaluation of corrosion resistance of thick UNS S32304 lean duplex stainless steel plates welded by SMAW, GMAW and FCAW in corrosive environment of biodiesel industry**. Belo Horizonte: UFMG, 2015. 184 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- SINKA, V. *The present and future prospects of friction stir welding in aeronautics*. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 20, n. 3, p. 287-294, 2014.
- SORENSEN, C. D.; NELSON, T. W. *Friction stir welding of ferrous and nickel alloys*. In: MISHRA, R. S.; MAHONEY, M. W. **Friction Stir Welding and Processing**. 1. ed. Materials Park: ASM International, 2007. p.111-121.
- SORENSEN, C. D.; NELSON, T. W. *Sigma phase formation in friction stirring of iron-nickel-chromium alloys*. In: *7th International Conference on Trends in Welding Research*, Pine Mountain, 2005. **Proceedings**. Materials Park: ASM International, 2006. p. 441-446.

- SORENSEN, C.D.; NELSON, T.W.; PACKER, S.M.; STEEL, R. **Progress in polycrystalline cubic boron nitride FSW tooling**. Trabalho apresentado ao *4th International Friction Stir Welding Symposium*, Park City, may 14-16, 2003.
- SOUZA, C. S.; LINS, V. F. C.; SILVEIRA, D. M.; COSTA, C. G. F.; CARDOSO JR., R.; CAMPOS, F. R.; BRACARENSE, A. Q. Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis *lean duplex* UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW - Parte II: resistência à corrosão. **Soldagem & Inspeção**, v. 18, n. 3, p. 257-267, 2013a.
- SOUZA, G. C.; PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; MARTINS, J. L. F.; MOURA, E. P.; CARDOTE FILHO, I. Avaliação da proporção de fases em juntas soldadas de tubulações de aço inoxidável duplex mediante aplicação de ensaios não destrutivos. **Soldagem & Inspeção**, v. 18, n. 2, p. 158-168, 2013b.
- STEEL, R. J.; PETTERSSON, C. O.; PACKER, S. M.; SORENSEN, C. D.; SATO, Y. S.; NELSON, T. W.; STERLING, C. J. *Friction stir welding of SAF 2507 (UNS S32750) superduplex stainless steel*. **Stainless Steel World**, v. 16, p. 27-31, 2004.
- STERLING, C. J.; NELSON, T. W.; SORENSEN, C. D.; STEEL, R. J.; PACKER, S. M. *Friction stir welding of quenched and tempered C-Mn steel*. In: **Friction stir welding and processing II**. Materials Park: TMS, 2003, p. 165-171.
- SU, J.-Q.; NELSON, T. W.; MISHRA, R.; MAHONEY, M. *Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminium*. **Acta Materialia**, v. 51, n. 3, p. 713-729, 2003.
- SUN, Y.; XU, N.; MORISADA, Y.; FUJII, H. *Microstructure and mechanical properties of friction stir welded pure Cu plates*. **Transactions of JWRI**, v. 41, n. 1, p. 53-58, 2012.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting and Crevice Corrosion**. Houston: NACE International, 2005. 582 p.
- TAN, H.; WANG, Z.; JIANG, Y.; YANG, Y.; DENG, B.; SONG, H.; LI, J. *Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels*. **Corrosion Science**, v. 55, p. 368-377, 2012.
- TAVARES, S. S. M.; CASTRO, J. L. G.; CÔRTE, R. R. A.; SOUZA, V. M.; PARDAL, J. M. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na

resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **Engevista**, v. 8, n. 2, p. 77-82, 2006.

- TAVARES, S. S. M.; DA SILVA, M. R.; NETO, J. M. *Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 313, p. 168-173, 2000.
- TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; LIMA, L. D.; BASTOS, I. N.; NASCIMENTO, A. M.; SOUZA, J. A. *Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750*. **Materials Characterization**, v. 58, n. 7, p. 610-616, 2007.
- TERADA, M. **Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 (28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA 956 (20%Cr-5%Al-Ti-Y2O3)**. São Paulo: USP, 2003. 89 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- THEODORO, M. C.; FERRINHO, V. P.; MEI, P. R.; RAMIREZ, A.J. **União dissimilar de aços inoxidáveis austenítico UNS S31603 e superduplex UNS S32750 pela técnica de soldagem por atrito com pino não-consumível**. 2012. Trabalho apresentado ao 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, Joinville, 2012.
- THOMAS, W. M.; MUNNS, I.; SMITH, P. T. *Friction stir welding of an aluminium alloy - Effects of tool geometry*. **TWI Industrial Members Report**, n. 688, jan. 1999a.
- THOMAS, W. M.; NICHOLAS, E. D.; NEEDHAM, J. C.; MURCH, M. G.; TEMPLE-SMITH, P.; DAWES, C. J. **Friction welding**. US Pat. 5.460.317 A, 24 out. 1995. 19 p.
- THOMAS, W. M.; THREADGILL, P. L.; NICHOLAS, E. D. *Feasibility of friction stir welding steel*. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 4, n. 6, p. 365-372, 1999b.
- THORVALDSSON, T, ERIKSSON, H, KUTKA, J., SALWÉN, A. *Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel*. In: *Stainless Steels '84*, Göteborg, 1984. **Proceedings**. London: Institute of Metals, 1985, p.101-105.

- THREADGILL, P. L.; JOHNSON, R. ***The potential for friction stir welding in oil and gas applications***. Trabalho apresentado ao *The Fourteenth International Offshore and Polar Engineering Conference*, Toulon, may 23-28, 2004. 7 p.
- THREADGILL, P. L.; LEONARD, A. J.; SHERCLIFF, H. R.; WITHERS, P. J. *Friction stir welding of aluminium alloys*. ***International Materials Reviews***, v. 54, n. 2, p. 49-93, 2009.
- TIGERSTRAND, C. *Enhanced structural efficiency with duplex stainless steel in pressure vessels*. ***Advance - Outokumpu White Paper***, n. 1, p. 1-14, 2016.
- TIWARI, S. K.; SHUKLA, D. K.; CHANDRA, R. *Friction Stir welding of aluminum alloys: a review*. ***International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering***, v. 7, n. 12, p. 1326-1331, 2013.
- TORRES, E. A.; RAMIREZ, A. J. União de juntas dissimilares alumínio-aço de chapas finas pelo processo de soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC). ***Soldagem e Inspeção***, v. 16, n. 3, p. 265-273, 2011.
- TORRES, E. A. ***Soldagem por atrito com pino não consumível de chapas finas de aço e da liga de alumínio 6063-T5***. Campinas: UNICAMP, 2012. 184 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- TORRES, E. A.; RAMIREZ, A. J. Efeito dos parâmetros de processo na obtenção e na microestrutura de juntas alumínio-aço realizadas mediante soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC). ***Soldagem e Inspeção***, v. 18, p. 245-256, 2013.
- TRIMBLE, D.; O'DONNELL, G. E.; MONAGHAN, J. *Characterisation of tool shape and rotational speed for increased speed during friction stir welding of AA2024-T3*. ***Journal of Manufacturing Processes***, v. 17, p. 141-150, 2015.
- TRUEBA JR., L.; HEREDIA, G.; RYBICKI, D.; JOHANNES, L. *Effect of tool shoulder features on defects and tensile properties of friction stir welded aluminum 6061-T6*. ***Journal of Materials Processing Technology***, v. 219, p. 271-277, 2015.
- TSUGE H.; TARUTANI Y.; KUDO T. *The Effect of nitrogen on the localized corrosion resistance of duplex stainless steel simulated weldments*. ***Corrosion***, v. 44, p. 305-314, 1988.

- TUZ, L.; KOLODZIEJCZAK, P.; KOLASA, A. *Friction stir welding of AZ-91 and AMLite magnesium alloys*, **Welding International**, v. 27, n. 4, p. 265-267, 2011.
- TWI. **A flying success story for friction stir welding**. *Connect*, n. 122, jan/feb. 2003. Disponível em: <<http://www.twi-global.com/news-events/connect/2003/january-february-2003/a-flying-success-story-for-friction-stir-welding/>>. Acesso em: 19 dezembro 2014.
- TYSTAD, M. *Application of duplex stainless steel in the offshore industry*. In: Duplex Stainless Steels '97 - 5th World Conference. Maastricht, 1997. **Proceedings**. Zutphen: KCI Publishing, 1997, p. 95-100.
- UZUN, H.; DONNE, C. D.; ARGAGNOTTO, A.; GHIDINI, T.; GAMBARO, C. *Friction stir welding of dissimilar Al 6013-T4 to X5CrNi18-10 stainless steel*. **Materials & Design**, v. 26, n. 1, p. 41-46, 2005.
- VELUSSHAMI, S. K.; KAPOOR, S.; MISHRA, R. S. & RAI, R. **New materials and technologies for deepwater development of hydrocarbon production**. 2010. Trabalho apresentado ao Petrotech-2010, New Delhi, 2010. 6 p.
- VORONENKO, B. I. *Austenitic-ferritic stainless steels: a state-of-the-art review*. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 39, n. 10, p. 428-437, 1997.
- WANG, K.-S.; SHEN, Y.; YANG, X.-R.; WANG, X.-H.; XU, K.-W. *Evaluation of microstructure and mechanical property of FSW Welded MB3 magnesium alloy*. **Journal of Iron and Steel Research**, v. 13, n. 4, p. 75-78, 2006.
- WATANABE, T.; TAKAYAMA, H.; YANAGISAWA, A. *Joining of aluminum alloy to steel by friction stir welding*. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 178, n.1-3, p. 342-349, 2006.
- WEI, L.Y.; NELSON, T.W. *Correlation of microstructures and process variables in FSW HSLA-65 steel*. **Welding Journal**, v. 90, p. 95-101, 2011.
- WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2003. 166 p.
- XU, W.; LIU, J.; ZHU, H.; FU, L. *Influence of welding parameters and tool pin profile on microstructure and mechanical properties along the thickness in a friction stir welded aluminum alloy*. **Materials and Design**, v. 47, p. 599-606, 2013.

- YOUNG, M. C.; CHAN, S. L. I.; TSAY, L. W.; SHIN, C. S. *Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, n. 1, p. 21-27, 2005.*
- YUQING, M.; LIMING, K.; FENCHENG, L.; QIANG, L.; CHUNPING, H.; LI, X. *Effect of tool pin eccentricity on microstructure and mechanical properties in friction stir welded 7075 aluminum alloy thick plate. **Materials and Design**, v. 62, p. 334–343, 2014.*
- ZHANG, Z.; ZHANG, H.; ZHAO, H.; LI, J. *Effect of prolonged thermal cycles on the pitting corrosion resistance of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 103, p. 189-195, 2016.*