

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO POR PITES EM AÇOS DUPLEX SAF 2304 E SAF 2507 SOLDADOS PELO PROCESSO GTAW

Raillan de Lucas Arruda de Oliveira (Universidade Federal do Pará) E-mail: raillanlucas17@hotmail.com
Daniel D. Baía G. de Souza (Universidade Federal de Uberlândia) E-mail: danieldomnices@hotmail.com
Douglas Neves Garcia (Universidade Federal do Pará) E-mail: dgarcia@ufpa.br

Resumo: Este trabalho objetiva analisar a resistência à corrosão por pites, de acordo como método A da norma ASTM G48, dos aços inoxidáveis lean duplex SAF 2304 e super duplex SAF 2507 soldados em diferentes condições pelo processo GTAW (Gas Tungsten Arc Welding), considerando a adição de 2,25% de N₂ no gás de proteção, soldagem autógena e com metal de adição de maior teor de níquel, e a influência do rea aquecimento do primeiro passe, mantendo o aporte térmico constante de 0,8 kJ/mm. Para todas as condições de soldagem observou-se uma redução da fração volumétrica da austenita no metal de solda (MS) e zona termicamente afetada (ZTA) em relação ao metal de base (MB). Com a sobreposição de passes, assim como a adição de nitrogênio no gás de proteção, detectou-se o aumento da fração volumétrica de austenita no MS e na ZTA. O aço inoxidável SAF 2507 soldado com dois passes e adição de N₂ no gás de proteção apresentou maior resistência à corrosão por pites em relação às demais condições de soldagem analisadas, resistindo até a temperatura de 50 ± 2 °C, enquanto o aço inoxidável SAF 2304 se limitou a temperatura ambiente de 23 ± 2 °C para o ensaio.

Palavras-chave: Super duplex, Lean Duplex, Elementos austenitizantes, ASTM G48.

CORROSION RESISTANCE ASSESSMENT BY PITES IN STAINLESS STEEL DUPLEX SAF 2304 AND SAF 2507 SOLDIERS BY THE GTAW PROCESS

Abstract: This work aims to study the pitting corrosion resistance behavior according to ASTM G48 standard, A method, on lean duplex SAF 2304 and super duplex SAF 2507 stainless steels welded under different conditions by GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) process, considering an addition of 2.25% N₂ in shielding gas, autogenous and higher nickel filler metal welding, and the influence of the reheating on the first pass, maintaining a constant heat input of 0,8 kJ / mm. For all welding conditions, an austenite volume fraction reduction in weld metal (MS) and ZTA was observed in relation to the base metal (MB). With the overlapping, as well as the nitrogen addition on the shielding gas, an austenite volume fraction increase was detected in the MS and ZTA. SAF 2507 stainless steel welded with two passes and N₂ addition in the shielding gas showed higher pitting corrosion resistance than the other welding conditions, resisting up to 50 ± 2 ° C, while SAF 2304 stainless steel was limited to 23 ± 2 ° C in the ambient temperature.

Keywords: Super duplex, Lean Duplex, Austenitizing elements, ASTM G48.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são aços ferríticos-austeníticos que apresentam uma microestrutura formada por aproximadamente 50% da fase ferrita (α) e 50% da fase austenita (γ). Essas ligas são caracterizadas pela solidificação inicialmente de ferrita, e posteriormente a austenita começa a nuclear e crescer no estado sólido. Além do alto teor cromo pode ser adicionados nitrogênio e molibdênio para melhorar a resistência à corrosão (LIPPOLD E KOTECKI, 2005; LIMA et al., 2015; SICUPIRA et. al., 2016).

Melhorias significativas ocorreram tanto na soldabilidade quanto na resistência à corrosão dessas ligas, devido principalmente à redução do teor de carbono com a adição do nitrogênio como elemento de liga.

O elevado custo do níquel levou ao desenvolvimento de aços duplex com menores teores desse elemento químico, chamados de Lean Duplex, onde o Ni é parcialmente substituído por Mn e N, com um teor reduzido de molibdênio (WESTIN et al, 2008). Entretanto, a uma classe de aços duplex que possui maiores teores de Ni e Mo quando comparado ao aço duplex tradicional, o super duplex, essa família de AID apresenta uma maior resistência à corrosão e boa soldabilidade (PAULRAJ e GARG, 2016).

A principal limitação no emprego dos aços duplex é a exposição a altas temperaturas, por exemplo, durante a soldagem, que pode ocasionar alterações microestruturais, que alteram suas propriedades mecânicas e de corrosão. O desbalanceamento das fases pode ocasionar a formação em excesso da fase de ferrita e precipitação de fases secundárias, como nitretos de cromo, austenita secundária (γ_2), sigma (σ), chi (χ), e etc (HOSSEINI e KARLSSON, 2019).

Uma das maiores preocupações no emprego do AID é a corrosão por pites. A distribuição de elementos de liga entre austenita e ferrita altera seu número equivalente de resistência a pites (PREN), dado pela Eq. (1), e usado para classificar graus de aços inoxidáveis duplex (GUNN, 2003).

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (1)$$

Este trabalho objetiva analisar a resistência à corrosão por pites, de acordo com o método A da norma ASTM G48, em chapas de aço inoxidável lean duplex SAF 2304 e super duplex SAF 2507 soldadas em diferentes condições pelo processo GTAW.

2. Materiais e Métodos

Foram depositados cordões de solda isolados e com dois cordões com sobreposição de 50% sobre chapas de aços duplex SAF 2304 (Lean Duplex) e SAF 2507 (Super Duplex), com 10 mm de espessura. A solda foi realizada utilizando o processo Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) com aporte térmico de 0,8 kJ/mm, com e sem metal de adição, e com os gases Ar e Ar + 2,25% N₂. A Tab. 1 apresenta a composição química dos metais de base e do metal de adição ER2209L.

Tabela 1: Composição química do metal de base e metal de adição.

	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)
SAF 2304	≤0,03	≤1,0	≤2,0	22,5	4,5	0,3	0,1
SAF 2507	≤0,03	≤0,8	≤1,2	25,0	7,0	4,0	0,3
AWS ER2209L	≤0,02	0,5	1,6	23,0	9,0	3,2	0,16

Fonte: Autores

A metodologia empregada no presente trabalho teve o intuito de investigar os efeitos do N e dos ciclos térmicos resultantes da sobreposição dos cordões de solda, na formação da fase austenita no metal de solda e na ZTA, e correlacionar com a resistência à corrosão por pites (PREN). Outra abordagem foi soldar o aço duplex 2304 com o metal de adição ER 2209L, rico em Ni, de maneira a avaliar como o aumento do teor de Ni no metal de solda contribui para a formação da fase austenita nessa região (MS) e na ZTA. A Tab. 2 apresenta as condições de soldagem empregadas.

Tabela 2 - Condições de soldagem do SAF 2304 e SAF 2507.

CORPO DE PROVA	METAL DE BASE	GÁS DE PROTEÇÃO	Nº CORDÕES	METAL DE ADIÇÃO
A	SAF 2304	Ar	01	AWS A 5.9 ER2209L
B			02	
C		Ar- 2,25% N ₂	01	
D			02	
E		Autógena	Ar	01
F				02
G			Ar- 2,25% N ₂	01
H				02
I	SAF 2507	Ar	01	Autógena
J			02	
M		Ar- 2,25% N ₂	01	
N			02	

Fonte: Autores

A Figura 1 apresenta as microestruturas do SAF 2304 e SAF 2507, onde é possível observar que são constituídas por uma microestrutura bifásica, composta pelas fases ferrita e austenita com grãos alongados, características típicas de materiais fabricados por laminação.

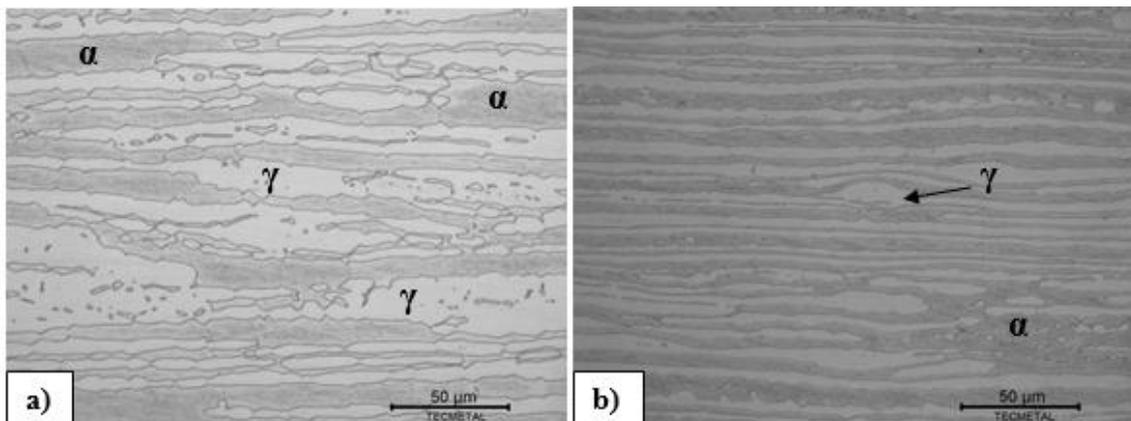


Figura 1 - Microestrutura dos metais de base como recebido, a) SAF 2304 e b) SAF 2507.

Após a realização de todas as soldas, foram retirados corpos de prova (40 x 35 x 10 mm) da região central de cada cordão de solda para a realização do ensaio de corrosão por pites, de acordo com o método A da norma ASTM G48 (2015). Posteriormente, todas as superfícies das amostras foram lixadas a úmido com lixas de granulometria 80 a 320 mesh, com exceção das superfícies soldada, visando manter a integridade da mesma após a retirada das impurezas e diminuição da rugosidade das superfícies.

Antes do ensaio de corrosão realizou-se a decapagem nas superfícies dos corpos de prova, de acordo com a norma ASTM A923 (2014) que especifica a solução com 75% H₂O + 20% HNO + 5% HF, com volume suficiente para imergir completamente as amostras por 5 minutos a 40 °C. Para o aumento da temperatura, o becker foi colocado sobre uma placa aquecedora. Após a decapagem, as amostras foram lavadas em água corrente, secas e colocadas em um becker com álcool etílico para a limpeza ultrassônica por 2 minutos, para retirada de quaisquer partículas dispersas na superfície do material.

O ensaio de corrosão foi realizado com a solução de cloreto férrico diluído em água tipo

IV. A solução especificada pela norma é composta por 900 ml de água tipo IV + 100 g de cloreto férrico, 5 ml/cm² de solução, na temperatura de interesse durante 24 horas. Testes preliminares determinaram a faixa de temperatura para a realização do ensaio de corrosão. As amostras do SAF 2507 foram ensaiadas nas temperaturas de 40, 45, 50 e 55 ± 2 °C. Já as amostras do SAF 2304 foram ensaiadas em temperatura ambiente. Foi realizado um controle rigoroso da temperatura ao longo do ensaio, com o emprego de um termopar associado ao *software myPCLab – 1.22*. A corrosão por pite foi avaliada em função da perda de massa dos corpos de prova, através da pesagem em balança de precisão com resolução de 10⁻³g.

Para a análise microestrutural e dos pites, as amostras foram preparadas por lixamento a úmido com lixas de granulometrias de 80 a 1200 *mesh*, seguido por polimento com pastas de diamante (15, 6, 3 e 1 µm) e ataque eletrolítico com NaOH a 2V e durante um tempo de 15 s.

Para a quantificação do percentual de fases utilizou-se a metodologia da norma ASTM E562-07 (2011). Esse método aplica a técnica de estereologia quantitativa por microscopia ótica, na qual se utilizou uma grade quadrada totalizando 126 pontos. Utilizou-se 10 fotomicrografias de cada região de interesse (MB, ZTA e MS).

3. Resultados e Discussões

Com as composições químicas dos metais de base e de adição (Tabela 1) e o emprego da Equação 1, foi estimado o PREN dos materiais. É importante ressaltar que se utilizou a composição química fornecida pelo fabricante, já que a análise química por espectroscopia de emissão ótica não mensura o teor de N na composição química do material, sendo necessário fazer uma análise química por fusão de gás inerte. Os valores de PREN para o lean duplex SAF 2304, super duplex SAF 2507 e metal de adição AWS A 5.9 ER2209L encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores do PREN dos metais de base e de adição.

MATERIAL	PREN
SAF 2304 (Lean Duplex)	25,09
SAF 2507 (Super Duplex)	43,00
AWS A 5.9 ER2209L	36,12

Fonte: Autores

Os valores de PREN dos materiais (Tabela 3) revelam que o SAF 2507 é menos suscetível a corrosão por pites, seguido pelo metal de adição ER 2209L e por último o metal de base SAF 2304, concordando com o resultado encontrado por outros pesquisadores (PAULRAJ e GARG, 2016). Os valores dos PREN superiores para o metal de base SAF 2507 e para metal de adição AWS A 5.9 ER2209L estão relacionados ao aumento nos teores de Mo e N, pois apresenta um teor de Mo dez vezes menor em relação ao SAF 2507.

A Tabela 4 apresenta os resultados da quantificação das fases dos aços inoxidáveis lean duplex SAF 2304 e super duplex SAF 2507, na condição como recebido, Figura 1. É possível observar que a microestrutura do metal de base SAF 2507 é mais balanceada que a do SAF 2304.

Tabela 4 - Fração volumétrica dos metais de base SAF 2304 e SAF 2507.

QUANTIFICAÇÃO DE FASES DO MB		
MATERIAL	FERRITA (%)	AUSTENITA (%)
SAF 2304	58,93 ± 0,02	41,07 ± 0,02
SAF 2507	49,25 ± 0,02	50,75 ± 0,02

Fonte: Autores

3.1. Microestrutura da solda

As micrografias da Figura 2 revelam que os ciclos térmicos de soldagem para as condições autógenas, com argônio puro, levaram a um desbalanceamento das fases na ZTA e no metal de solda dos aços SAF 2304 e SAF 2507, além de levar a formação de diferentes morfologias da austenita nessas regiões. As microestruturas observadas no MS e na ZTA apresentaram as seguintes morfologias da fase austenita: austenita alotriomórfica (AA), austenita de Widmanstätten (AW) e austenita intragranular (AI), relatadas também por diferentes autores (GENG et al, 2015; FONSECA et al, 2016). Durante o resfriamento do metal de solda, Figuras 2a e 2c, a austenita alotriomórfica (AA) foi formada inicialmente nos contornos dos grãos da ferrita devido à maior energia livre nesses locais (GENG et al, 2015). Em seguida, a austenita de Widmanstätten foi nucleada a partir da AA e cresceu para o interior do grão em um plano específico.

Segundo Ceng et al (2015), uma maior quantidade de austenita intragranular (AI) formada no metal de solda está relacionada ao aumento do teor de Ni presente. Outra justificativa seria o baixo aporte térmico utilizado em todas as condições de soldagem, em torno de 0,8 kJ/mm, que levou a uma alta taxa de resfriamento, ocasionando uma redução na formação de austenita.

As microestruturas típicas dos metais de soldas e das ZTA das peças soldadas de forma autógena, Figuras 2a a 2d, revelaram que houve um desbalanceamento das fases ferrita e austenita, independente do metal de base. É possível observar que a fração da fase ferrita formada é maior em relação ao metal de base. Entretanto, esse comportamento é menos pronunciado no SAF 2507. Essa característica pode ser atribuída ao aumento do teor de N na composição química, pois esse elemento é de 20 a 30 vezes mais influente que o Ni como estabilizador de austenita. Para Kotecki e Siewert (1992), o N aumenta a temperatura de transformação da austenita e promove a formação da mesma em altas temperaturas durante o ciclo de resfriamento.

As Figuras 2c e 2d apresentam as microestruturas da ZTA dos aços SAF 2304 e 2507, respectivamente. Essa região apresentou diferentes microestruturas, dependendo da distância em relação à zona de ligação. Portanto, a microestrutura presente na ZTA pode ser alterada pelo aporte térmico imposto, que vai influenciar na velocidade de retirada do calor.

Dessa maneira, a distribuição da fase austenita nessa região é altamente heterogênea. Quando os aços inox duplex são aquecidos acima de 1100 °C, a austenita começa a se decompor e sua fração pode se tornar muito baixa ou zero, próximo à temperatura solidus, dependendo da composição química da liga (LIPPOLD E KOTECKI, 2005; SICUPIRA et al, 2016). Quando o AID sofre resfriamento rápido de temperaturas elevadas, como na ZTA, a transformação de ferrita em austenita é parcialmente inibida.

Para Varbai et al (2019), as diferenças existentes nas microestruturas do metal de solda e da ZTA dos aços duplex pode estar relacionada com a perda de N dissolvido no metal de base durante a soldagem com argônio puro, pois esse elemento pode escapar da poça de fusão devido à energia gerada pelo arco elétrico, resultando na diminuição da fração

de austenita no metal de solda.

A Figura 3 apresenta as microestruturas dos metais de solda do SAF 2304, soldados com diferentes condições. A soldagem do SAF 2304 com o metal de adição ER 2209L utilizando Ar levou a formação de uma maior quantidade de austenita no metal de solda em comparação com a condição autógena, Figuras 3a e 3b, possivelmente devido ao aumento do teor de Ni. A Figura 3b revela que a microestrutura do metal de solda apresentou grãos de ferrita com austenita alotriomórfica nos contornos de grão e austenita de Widmanstätten, além do crescimento da austenita no interior dos grãos da ferrita (AI). A adição de 2,25% de nitrogênio no gás de proteção, sem o emprego de metal de adição, levou a um aumento percentual de austenita, Figura 3c, comportamento semelhante observado por diferentes pesquisadores (VARBAI et al, 2019).

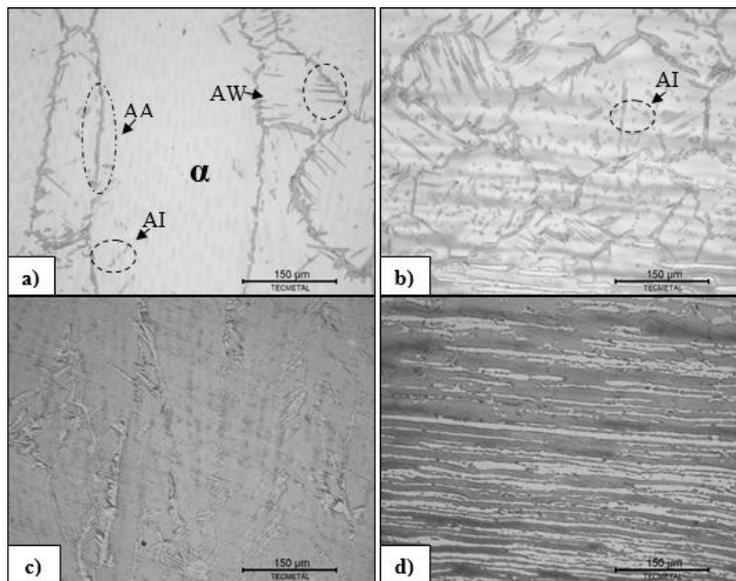


Figura 2 - Microestrutura da peça soldada, a) metal de solda do SAF 2304 (amostra E), b) metal de solda do SAF 2507 (amostra I), c) ZTA do SAF 2304 (amostra E) e, d) ZTA do SAF 2507 (amostra I).

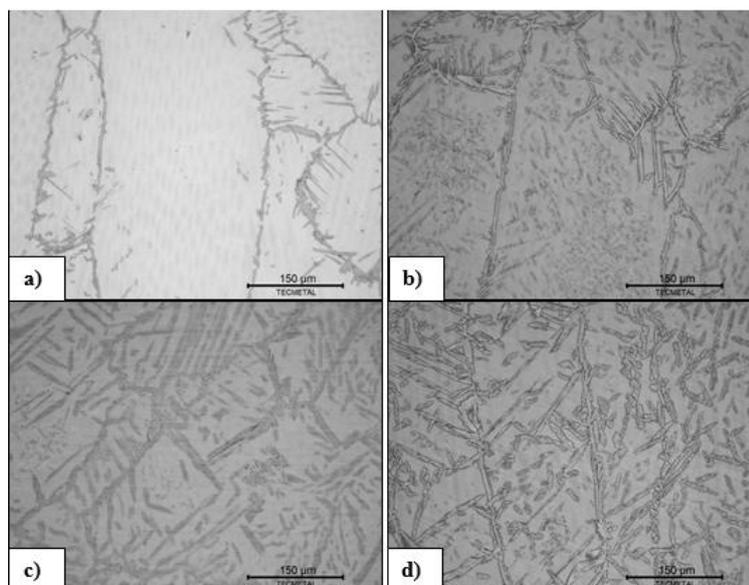


Figura 3 - Microestrutura do metal de solda do aço SAF2304, a) Soldagem autógena com Ar puro (amostra E), b) Soldagem com o metal de adição ER2209L e com Ar puro (amostra A), c) Soldagem autógena com Ar+N2 (amostra G) e, d) Soldagem com o metal de adição 2209L e com Ar+N2 (amostra C).

Ao comparar as microestruturas das Figuras 3b e 3c pode-se afirmar que o N foi mais efetivo na estabilização da austenita em comparação ao Ni. A Figura 3d confirma essa informação, onde a soldagem do SAF 2304 com Ar+N₂ e o metal de adição ER2209L apresentou uma microestrutura similar à condição apenas com o emprego do gás Ar+ 2,25% N₂, Figura 3c.

Westin (2010), relata que o nitrogênio aumenta a temperatura de transformação da ferrita para austenita e, assim, retarda a ferritização e o crescimento da ferrita. Esse comportamento ocorre porque algumas fases residuais de austenita são retidas em alta temperatura e impedem o crescimento de grãos por meio da fixação nos contornos dos mesmos. Assim, um maior teor de nitrogênio resulta em uma formação mais eficiente de austenita e torna a liga menos sensível a taxas de resfriamento mais rápidas. Outra vantagem da adição do nitrogênio nos AID é a redução do tamanho de grãos do metal de solda e da ZTA, já que a elevação da linha solvus da ferrita restringe a região totalmente ferrítica a uma banda estreita ao longo do limite de fusão, assim permite a nucleação e crescimento da fase austenita em altas temperaturas nos contornos de grãos da ferrita, inibindo o seu crescimento (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A principal limitação no processo é a entrada de calor apropriada para obter o equilíbrio adequado de austenita e ferrita. Um aporte de calor muito baixo pode resultar em ferrita excessiva, enquanto uma entrada de calor muito alta pode resultar em precipitação de fases intermetálicas (KOTECKI, 2010). Deve-se notar que a entrada de calor por si só não determina a taxa de resfriamento, deve se considerar também a espessura do metal de base, temperatura inicial e de interpasse de soldagem.

A Figura 4 apresenta a comparação entre as condições com passe isolado e a deposição de um segundo cordão de solda. A deposição do segundo cordão com sobreposição de 50% levou a um reaquecimento do cordão anterior e, conseqüente redução na taxa de resfriamento, resultando em crescimento adicional do percentual de austenita existente ou em uma nova nucleação desta fase (austenita secundária, γ_2) para todas as condições de soldagem. O emprego do gás Ar+ 2,25% N₂ nestas condições levou a uma redução da fração de ferrita no metal de solda e na ZTA do SAF 2507, comportamento similar ao observado no SAF 2304, assim como o emprego do metal de adição com maior teor de Ni.

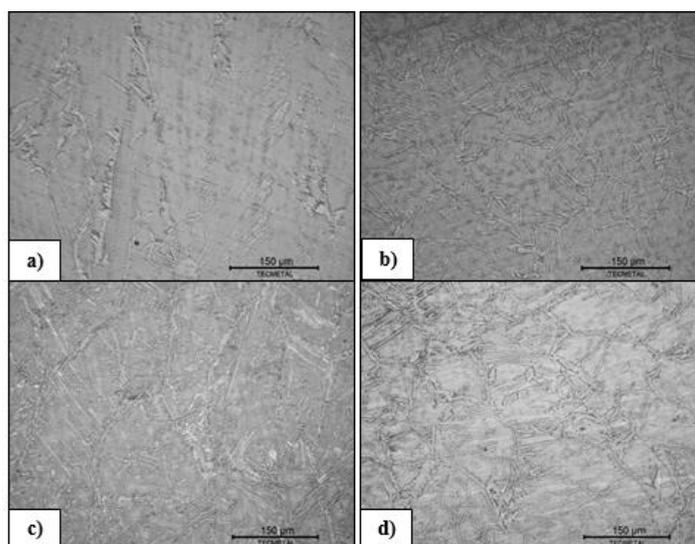


Figura 4 - Microestrutura do metal de solda do SAF 2507, a) cordão isolado soldado com Ar (amostra I), b) cordão de solda reaquecido soldado com Ar (amostra J), c) cordão isolado soldado com Ar +N₂ (amostra M) e, d) cordão reaquecido soldado com Ar+N₂ reaquecido (amostra N).

3.2. Fração volumétrica das fases

A Figura 5 apresenta a quantificação de ferrita nos metais de solda e nas ZTA dos aços SAF 2304 e SAF 2507, para todas as condições de soldagem (Tabela 2). Pode ser observado que o aporte de calor de 0,8 kJ/mm levou a um desequilíbrio das fases, ocasionando um aumento do teor ferrita, maior no metal de solda em comparação a ZTA, para soldagem autógena com Ar (amostras E e I). O aço SAF 2304 que contém níveis mais baixos de elementos de liga do que o SAF 2507, como Ni e N que estabilizam a austenita, apresentou uma maior fração de ferrita no MS e na ZTA.

A Tabela 5 apresenta a fração volumétrica de ferrita no MS e na ZTA do SAF 2304 e SAF 2507. A soldagem do SAF 2304 com o arame 2209L, com Ar, levou a uma redução da quantidade de ferrita no metal de solda (89,9 % para 81,9%) e na ZTA (84,9 % para 74,3%). Esse comportamento é influenciado pelo maior teor de Ni do metal de adição ER2209L.

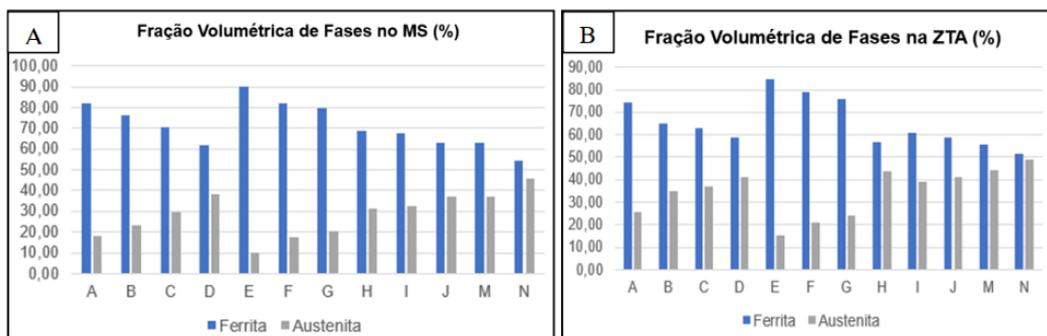


Figura 5 - Conteúdo de ferrita em porcentagem no SAF 2304 e SAF 2507, (A) MS e (B) ZTA.

Tabela 5 - Fração volumétrica de ferrita no MS e na ZTA do SAF 2304 e SAF 2507.

CP	Nº Cordões	Gás	Material	Arame	Ferrita (%)		Austenita (%)		
					MS	ZTA	MS	ZTA	
A	01	Ar	Lean Duplex SAF 2304	AWS A 5.9 ER2209L	81,9	74,3	18,1	25,7	
B	02				76,5	65,1	23,5	34,9	
C	01	Ar + 2,25% N ₂			70,4	62,8	29,6	37,2	
D	02				62,0	58,8	38,0	41,2	
E	01	Ar		Autógena		89,9	84,9	10,1	15,1
F	02					82,3	78,9	17,7	21,1
G	01	Ar + 2,25% N ₂				79,8	76,0	20,2	24,0
H	02					68,7	56,5	31,2	43,5
I	01	Ar	67,4			60,7	32,6	39,3	
J	02		63,1			58,8	36,9	41,2	
M	01		Ar + 2,25% N ₂	62,8	55,5	37,2	44,5		
N	02	54,6		51,3	45,4	48,7			

O valor de 95% CI variou de 0,01 a 0,03.

A adição de 2,25% de N₂ no Ar do gás de proteção resultou na redução da quantidade de ferrita no MS e na ZTA para todas as condições analisadas. Esse comportamento está associado ao efeito estabilizador da austenita e a compensação da perda de N do metal

de base pelo calor do arco (SALES et al, 2017). O emprego do gás de proteção Ar + 2,25% de N₂ na soldagem do SAF 2304 foi mais efetivo na redução da fração de ferrita no MS em comparação ao emprego do metal de adição ER2209L.

O emprego combinado do metal de adição 2209L e do gás de proteção Ar+N₂ na soldagem do SAF 2304 levou a maior redução da fração de ferrita no MS e ZTA. O reaquecimento do MS e da ZTA do SAF 2304 e SAF 2507, pelo ciclo térmico do cordão posterior, levou a redução de ferrita dessas regiões, para todas as condições observadas, ou seja, com a aplicação de calor adicional houve uma redução da taxa de resfriamento que permitiu uma transformação maior de ferrita em austenita.

A norma Norsok (2016), recomenda que o teor de ferrita do metal de solda esteja na faixa de 30 a 70%, já que um teor excessivamente alto de ferrita diminui a dureza e a resistência à corrosão, e o teor de ferrita muito baixo pode diminuir a resistência a trincas por corrosão sob tensão (SALES et al, 2017). Os resultados revelaram que a fração volumétrica de ferrita para SAF 2507 permaneceu dentro do limite aceitável (<70%). Já o SAF 2304 apresentou um alto teor de ferrita no MS e ZTA (> 70%), atendendo a norma apenas quando soldado com o arame ER 2209L e com o gás de proteção Ar+N₂.

3.3. Resistência à corrosão

A Tabela 6 apresenta os resultados do teste de corrosão por pites, segundo a norma ASTM G48, mostrando a resistência dos aços SAF 2304 e SAF 2507 para as diferentes condições de soldagem. Os resultados revelam que a temperatura ambiente (23 °C), o SAF 2304 sofreu perda de massa, enquanto o SAF 2507 começou a sofrer corrosão a 45 °C para soldagem com Ar e 50 °C quando soldado com Ar+N₂.

Pode se observar que ao utilizar o arame ER2209L e o gás de proteção Ar+N₂ na soldagem do SAF 2304 ocorreu um aumento na resistência a corrosão por pites. Esse comportamento estar relacionado ao aumento da fração de austenita no MS e na ZTA devido adição dos elementos austenitizantes Ni e N. O reaquecimento da solda também leva a uma maior transformação da fase ferrita em austenita devido a uma redução na velocidade de resfriamento, o que justifica também o fato das amostras que sofreram reaquecimento pela sobreposição de um segundo ciclo térmico de soldagem apresentarem maior resistência à corrosão.

O efeito da temperatura e concentração de Cl⁻ na formação de pites nos AIDs SAF 2304 e SAF 2507 pode ser determinado usando a Equação 2, segundo a norma ASTM G48, método C. Dong et al (2011), propuseram uma relação entre os teores de Cr, Mo e N e a temperatura crítica de corrosão por pites (TCP) como estimativa teórica para esse parâmetro.

$$CPT(^{\circ}C) = 2.5 \times \% Cr + 7.6 \times \% Mo + 31.9 \times \% N - 41 \quad (2)$$

Com base na composição química dos metais de base apresentada na Tabela 1, a TCP estimada para o SAF 2304 é de 20,7 °C e para o SAF 2507 é de 61,5 °C. Uma comparação entre a TCP estimada e os resultados experimentais mostrados na Fig. 6 indicam que o SAF 2304 apresentou resistência à corrosão por pites similar ao previsto e, inferior ao SAF 2507, mesmo com o aumento da fração de austenita no MS e na ZTA devido à adição de Ni e N durante a soldagem. Já o SAF 2507 quando soldado, apresentou uma redução na TCP em relação ao valor estimado de 61,5 °C, pois o ciclo térmico de soldagem levou a uma diferença nos teores de austenita e ferrita.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de corrosão por pite.

CP	Nº Cordões	Gás	Temperatura (°C)	Metal de base	Arame	Perda de massa (g/m²)		
H	02	Ar- 2,25% N ₂	23	SAF 2304	Autógena	311,17		
E	01	Ar				281,44		
G	01	Ar- 2,25% N ₂				275,00		
F	02	Ar				176,08		
A	01	Ar- 2,25% N ₂			SAF 2304	AWS A 5.9 ER2209L	150,57	
C	01						140,51	
B	02						Ar	113,06
D	02						Ar- 2,25% N ₂	98,65
I	01	Ar	40	SAF 2507	Autógena	0		
J	02							
M	01	Ar- 2,25% N ₂	45	SAF 2507	Autógena	160,38		
N	02					86,31		
I	01	Ar- 2,25% N ₂	50	SAF 2507	Autógena	0		
J	02					18,22		
M	01					0		
N	02					0		
N	02					58,20		

Fonte: Autores

A redução na TCP do SAF 2507 é observada na condição onde o Ar é usado como gás de proteção, podendo ser evitada com adição de N. A principal razão é que o N melhora a corrosão por pites, como visto na fórmula PREN, promovendo a nucleação da austenita para proporcionar um equilíbrio de fases mais adequado no MS e na ZTA.

No entanto, alguns pesquisadores afirmam que o PREN deve ser usado com cautela na avaliação da suscetibilidade a pites, pois o mesmo é baseado apenas na composição química e negligencia fatores como características microestruturais, como tamanho do grão, deformação dos grãos, equilíbrio de fases e presença de inclusões e precipitados, além do acabamento superficial, temperatura e pH do meio (SICUPIRA et al, 2016; LEITE et al, 2019). Vale destacar que o PREN considera apenas o efeito de Cr, Mo e N, negligenciando os efeitos de elementos deletérios como P e S, e a partição de outros importantes elementos em aços inoxidáveis duplex, como Ni.

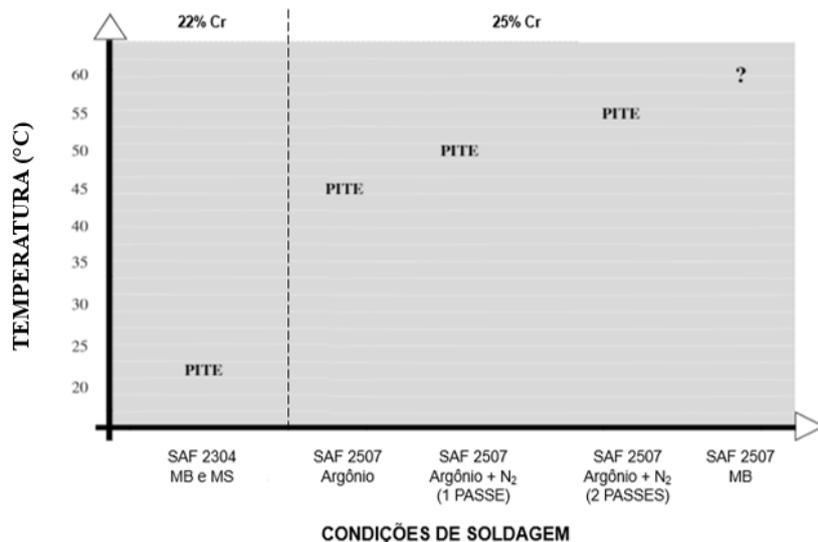


Figura 6 - Temperaturas críticas de corrosão por pites do SAF 2304 e SAF 2507, soldados com argônio puro ou Ar + 2,25% N₂ como gás de proteção.

Na Fig. 7 pode ser observado a formação dos pites preferencialmente na fase ferrita, comportamento observado em todas as amostras ensaiadas. Acredita-se que os pites formados na solda estão relacionados aos precipitados de Cr_2N . Estes precipitados resultam do esgotamento de Cr na interface α/γ associado a menor solubilidade de N na fase ferrita (ELSAADY et al, 2016; PETTERSSON et al, 2012). As zonas desprovidas de cromo fornecem um local favorável para a nucleação dos pites de corrosão.

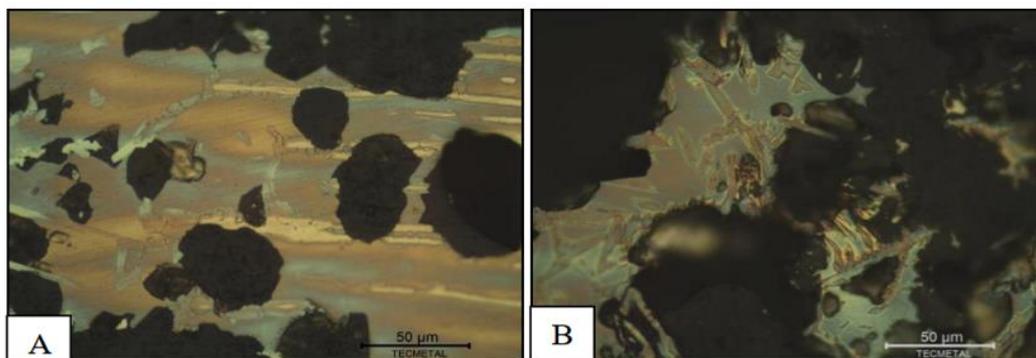


Figura 7 - Microestrutura da solda mostrando que a fase ferrita é atacada inicialmente, (A) amostra H e, (B) amostra M.

4. Conclusões

Este trabalho revela que o ciclo térmico de soldagem causa um desbalanceamento das fases no metal de solda e na ZTA dos aços duplex 2304 e 2507, levando a redução de fração volumétrica da austenita, e consequentemente, redução da resistência a corrosão por pites.

No entanto, o emprego de aço duplex com maior de Ni, como o SAF 2507, assim como a utilização de metais de enchimento com teores elevados de Ni, adição do N no gás de proteção e reaquecimento do cordão de solda podem leva a formação de estruturas com maiores frações de austenita no metal de solda e na ZTA. Esses procedimentos podem ser adotados para produzir microestruturas com equilíbrio entre a ferrita e austenita, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão por pites, assim como o aumento da temperatura crítica de corrosão por pites.

Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa TECMETAL Soluções Tecnológicas em Materiais pela infraestrutura laboratorial e o suporte técnico. E o Grupo de Estudo e Pesquisa em Soldagem (GEPS), da UFPA, Campus Tucuruí, pelo apoio ao trabalho desenvolvido.

Referências

- LIPPOLD, J.C. & KOTECKI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. 2.ed. John Wiley & Sons Inc; 2005.
- LIMA, M.S.F; CARVALHO, S.M; TELEGINSKI, V; PARIONA, M. *Mechanical and Corrosion Properties of a Duplex Steel Welded using Micro-arc or Laser*. *Materials Research*. Vol. 18, N°. 4, p.723-831, 2015.

- SICUPIRA, D.C; JUNIOR, R.C; BRACARENSE, A.Q; FRANKEL, G.S, LINS, V.F.C.** *Cyclic Polarization Study of Thick Welded Joints of Lean Duplex Stainless Steel for Application in Biodiesel Industry.* Materials Research. Vol. 20, Nº 1, p. 161-167, 2016.
- WESTIN, E.M; OLSSON, C.O.A; HERTZMAN, S.** *Weld oxide formation on lean duplex stainless steel.* Corrosion Science. Vol. 50, Nº 9, p. 2620-2634, 2008.
- PAULRAJ, P. & GARG, R.** *Effect of welding parameters on pitting behavior of GTAW of DSS and super DSS weldments.* Engineering Science and Technology, an International Journal. Vol. 19, Nº 2, p. 1076-1083, 2016.
- HOSSEINI, VA. & KARLSSON, L.** *Physical and kinetic simulation of nitrogen loss in high temperature heat affected zone of duplex stainless steels.* Materialia. Vol. 6, Nº 1, p. 1-13, 2019.
- GUNN, R.N.** *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications.* 1ª Ed. Cambridge: England: Abington Publishing, 2003.
- ASTM G48 – 11.** *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.* ASTM International. United States, 2015.
- ASTM A923 – 14.** *Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels.* ASTM International. United States, 2014.
- ASTM E562 – 07.** *Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.* ASTM International. United States, 2011.
- GENG, S.; SUN, J.; GUO, L.; WANG, H.** *Evolution of microstructure and corrosion behavior in 2205 duplex stainless steel GTA-welding joint.* Journal of Manufacturing Processes. Vol 19, Nº 1, p. 32-37, 2015.
- FONSECA, C.S.; PINHEIRO, I.P.; SILVA, S.N.** *Influência do aporte térmico sobre a morfologia da austenita e na quantidade das fases em chapas soldadas de aço inoxidável duplex SAF2205.* Matéria. Vol. 21, Nº 1, p. 227-234, 2016.
- KOTECKI, D. J.; SIEWERT, T.A.** *WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals: A modification of the WRC-1988 diagram.* AWS Annual Meeting, 171–178.
- VARBAI, B.; MAJLINGER, K.; MOHAMMED, G.R; ISHAK, M; AQIDA, S.N; ABDULHADI, H.A.** *Physical and Theoretical Modeling of the Nitrogen Content of Duplex Stainless Steel Weld Metal: Shielding Gas Composition and Heat Input Effects.* Metals. Vol. 9, Nº 7, p. 762-778, 2019
- WESTIN, E.M.** *Microstructure and Properties of Welds in the Lean Duplex Stainless Steel LDX 2101.* Ph.D thesis. Royal Institute of Technology, Sweden. 2010.
- KOTECKI, D.J.** *Some Pitfalls in Welding of Duplex Stainless Steels.* Soldagem & Inspeção. Vol. 15, Nº 4, p. 336-344, 2010.
- NORSOK M-601.** *Welding and inspection of piping, Norwegian Technology Standards Institution.* Vol. 8, p. 1-34, 2008.
- SALES, A.M.; WESTIN, E.M.; JARVIS, B.L.** *Effect of nitrogen in shielding gas of keyhole GTAW on properties of duplex and superduplex welds.* Welding in the World. Vol. 1, p. 1-10, 2017.
- 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.* J Wuhan Univ Technol Mat Sci. Vol. 26, Nº 1, p. 641-647, 2011.
- LEITE, A.M.S.; TERADA, M.; PEREIRA, V.F.; FONSECA, E.B.; LIMA, N.B.; COSTA, I.** *On the pitting resistance of friction stir welded UNS S82441 lean duplex stainless steel.* Journal of Materials Research and Technology. Vol. 8, Nº 1, p. 3223-3233, 2019.
- ELSAADY, M.A.; KHALIFA, W.; NABIL, M. A. & EL-MAHALLAWI, I.S.** *Effect of prolonged temperature exposure on pitting corrosion of duplex stainless steel weld joints.* Ain Shams Engineering Journal. Vol. 9, Nº 1, p. 1407 - 1415, 2016.
- PETTERSSON, R.; JOHANSSON, M.; WESTIN, E.** *Corrosion performance of welds in duplex, superduplex and lean duplex stainless steels.* Revista Italiana della Soldatura. Vol. 66, p. 335 – 343, 2012.