

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Gabriela Leite Mota

ANÁLISE DE CORROSÃO DO AÇO DUPLEX UNS S31803 APÓS OS PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO E SOLDAGEM

Belo Horizonte Agosto de 2018 Gabriela Leite Mota

Análise de corrosão do aço duplex UNS S31803 após os processos de conformação e soldagem

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte Agosto de 2018

Mota, Gabriela Leite.
M917a Análise de corrosão do aço duplex UNS S31803 após os processos de conformação e soldagem / Gabriela Leite Mota. - 2018. 99 f. : il., fotos, grafs., tabs. Orientador: Ivete Peixoto Pinheiro. Co-orientador: Sidney Nicodemos da Silva.
Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018. Bibliografia.
1. Aço inoxidável duplex. 2. Hidrociclone. 3. Corrosão. 4. Indústria offshore de petróleo. 5. Petróleo. I. Pinheiro, Ivete Peixoto. II. Silva, Sidney Nicodemos da. III.Título.

Ficha catalográfica elaborada pela biblioteca – Campus I / CEFET-MG Bibliotecária: Deiler Fraga Rabelo – CRB/6-2318



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO "ANÁLISE DE CORROSÃO DO AÇO DUPLEX UNS S31803 APÓS OS PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO E SOLDAGEM"

Autora: Gabriela Leite Mota Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro (ORIENTADORA) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (COORIENTADOR) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Wellington Lopes Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 29 de Agosto de 2018.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças e sabedoria para concluir mais essa etapa em minha vida.

A minha família, amigos e ao meu marido, por todo o apoio, paciência e torcida.

À Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro, pela dedicação, orientação e constante incentivo recebidos durante a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva pelo incentivo e disponibilidade em me ajudar na elaboração desse trabalho.

Ao professor Valmir Sales e demais funcionários das oficinas do DEMAT do CEFET-MG, pela disponibilidade e presteza no auxílio à execução deste trabalho.

Aos meus colegas do CEFET MG pelo auxilio e troca de informações.

Ao amigo Pedro Nogueira, pesquisador e mestrando na Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, por todo apoio e troca de informações durante a execução dos ensaios de corrosão.

A equipe do laboratório de Robótica, soldagem e simulação (LRSS) da UFMG em especial ao Prof. Dr. Alexandre Bracarense, pela disponibilização do ferritoscópio e auxilio na realização dos ensaios com o equipamento.

Ao Dr. Tarcísio Reis de Oliveira, Gerente Executivo Centro de Pesquisa e Vitor Pagani de Souza, Técnico de Pesquisa da Aperam South América, pela disponibilização do material de estudo desse trabalho.

Ao engenheiro Rodrigo Sanches de Oliveira e ao técnico de soldagem Edmar de Souza da ESAB, pelo auxílio na fabricação dos corpos de prova e pelo apoio.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro.

RESUMO

O aço inoxidável duplex UNS S31803 é um aço comercial que vem sendo bastante utilizado para aplicação nos setores de óleo e gás devido à sua alta resistência mecânica e corrosiva. Neste trabalho, o objetivo foi avaliar o efeito da conformação e soldagem, na microestrutura e na resistência à corrosão do material. Foram utilizadas chapas de aço duplex UNS S31803 com 1,8mm cedidas pela empresa Aperam South América. As chapas foram conformadas a frio por dobramento com um ângulo de 90°. Após o dobramento as peças receberam um cordão de solda por simples deposição pelo processo de soldagem TIG - Tungsten Inert Gas, com um aporte térmico de 0,4kJ/mm, realizado na ESAB. Para análise do material nas três condições estudadas, material como recebido (MR), material conformado (MC) e material conformado e soldado (MS), foram realizados ensaios de caracterização (MO/MEV), difração de raios X, quantificação da fração volumétrica da fase ferrítica com auxílio de um ferritoscópio e por análise de imagem. Para análise das propriedades corrosivas, foram aplicados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica no material nas três condições estudadas. Para o material deformado e soldado, a fração volumétrica de ferrita na zona termicamente afetada aumentou 49,7(±7,1) para 68,9(±4,0) indicando a maior formação dessa fase no material processado. Não foram observadas a formação da fase sigma, porém houve a formação de precipitados com morfologia compatível a nitretos de cromo na ferrita, o que indica à alta taxa de resfriamento após soldagem. Nos ensaios de polarização cíclica, foi constatado que o processo de soldagem do material conformado prejudicou seu desempenho quanto à sua resistência à corrosão, afetando a regeneração da película passiva.

PALAVRAS-CHAVE: aço inoxidável duplex, hidrociclone, corrosão, Indústria offshore de petróleo, petróleo. Aço inoxidável duplex.

ABSTRACT

The stainless steel duplex UNS S31803 is a commercial steel that has been widely used for application in the oil and gas sectors due to its high mechanical and corrosive resistance. In this work, the objective was to evaluate the effect of the conformation and welding, in the microstructure and in the corrosion resistance of the material. UNS S31803 1,8mm duplex steel plates were used, provided by Aperam South America. The sheets were cold formed by folding at a 90 ° angle. After the bending the pieces received a weld bead by simple deposition by the welding process TIG -Tungsten Inert Gas, with a thermal input of 0.4kJ/mm, realized in ESAB. For the analysis of the material in the three studied conditions, material as received (MR), shaped material (MC) and shaped and welded material (MS), characterization tests (MO / MEV), X-ray diffraction, quantification of volumetric fraction of the ferritic phase with the aid of a ferritoscope and by image analysis. To analyze the corrosive properties, cyclic potentiodynamic polarization tests were applied to the material in the three conditions studied. For the deformed and welded material, the volumetric fraction of ferrite in the thermally affected zone increased from $49,7 (\pm 7,1)$ to $68,9 (\pm 4,0)$ indicating the higher formation of this phase in the processed material. No formation of the sigma phase was observed, but the formation of precipitates with morphology compatible to chromite nitrides in the ferrite was observed, indicating the high cooling rate after welding. In the cyclic polarization tests, it was found that the welding process of the shaped material impaired its performance in terms of its resistance to corrosion, affecting the regeneration of the passive film.

KEY WORDS: duplex stainless steel, hydrocyclone, corrosion, offshore oil industry, petroleum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura típica do aço inoxidável duplex	.20
Figura 2 - Plataforma offshore	.23
Figura 3 - Esquema de funcionamento de um separador gravitacional trifásico	.24
Figura 4 - Perfil de velocidade de rotação ou componente azimutal da velocidade.	.26
Figura 5 - Desenho esquemático de um hidrociclone	.27
Figura 6 - Desenho esquemático com as variáveis geométricas dos hidrociclones.	.29
Figura 7 - Dimensões do hidrociclone para altos teores de óleo em mm	.29
Figura 8 - Geometria e modelo dos hidrociclones para altos teores de óleo	.29
Figura 9 - Elementos necessários para que a reação eletroquímica aconteça	.30
Figura 10 - Formas de corrosão	.31
Figura 11 - Várias formas de pite segundo a ASTM	.32
Figura 12 - Esquema de uma célula de corrosão eletroquímica	.34
Figura 13 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio	
ácido	.35
Figura 14 - Esquema de quebra e repassivação da película de óxidos	.36
Figura 15 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em	
solução contendo íons cloreto	.37
Figura 16 - Seção transversal de uma solda	.40
Figura 17 - Diagrama esquemático que mostra as regiões de um AID soldado	
relacionando ao diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni	.41
Figura 18 - Repartição térmica em uma junta soldada	.42
Figura 19 - Diagrama esquemático de um ciclo térmico genérico na ZTA de um All	D.
	.43
Figura 20 - Fases intermetálicas que podem precipitar no aço UNS S31803	
representada num diagrama TTT	.44
Figura 21 - Fases chi e sigma	.45
Figura 22 - Representação da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austeni	ita.
	.46
Figura 23 - Austenita secundária na matriz ferrítica e ilhas de austenita em um AID).
	.46
Figura 24 - Morfologia dos Cr ₂ N na ZTA de um AID, MO e MEV	.47
Figura 25 - Amostra com 16% de trabalho a frio, MEV	.49

Figura 26 - Formação de fase sigma na ferrita, MO50
Figura 27 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão ilustrando ripas de
martensita α' induzida por deformação na austenita do aço duplex UNS S31080351
Figura 28 - Martensita induzida por deformação identificada por microscopia óptica.
Figura 29 - Curva de polarização do aço UNS S31803 submetido a diferentes
tratamentos térmicos em NaCl 3,5%54
Figura 30 - Valores do potencial de pite das juntas soldadas
Figura 31 - Curvas de polarização cíclica das quatro regiões do aço inoxidável
duplex UNS 82441 em solução 3,5% NaCl (MB, ZM, ZTA-A e ZTA-R)56
Figura 32 - Curva de polarização cíclica obtida para a amostra do metal de base (em
laranja) e para a amostra soldada (em azul)58
Figura 33 - Curvas de polarização para as amostras recozidas a 1050 °C e
trabalhadas a frio a 4, 8, e 16% em solução 3.5% NaCl
Figura 34 - Curvas de polarização para as amostras recozidas a 1050 °C e tratadas
termicamente a 850°C em solução 3.5% NaCl60
Figura 35 - Fluxograma do processo experimental63
Figura 36 - Soldagem dos corpos de prova65
Figura 37 - Esquema dos planos de observação das amostras
Figura 38 - Amostras embutidas67
Figura 39 - Ferritoscópio69
Figura 40 - Amostras para os ensaios eletroquímicos nas três condições estudadas.
Figura 41 - Esquema de montagem da célula eletroquímica
Figura 42 - Montagem do conjunto equipamento/célula eletroquímica
Figura 43 - Microestrutura do aço inoxidável duplex laminado a frio UNS S31803 na
condição do material conforme recebido (MR)74
Figura 44 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição do
material conformado (MC)75
Figura 45 - Microestrutura da região central da amostra do aço inoxidável duplex
UNS S31803 na condição do material conformado (MC)76
Figura 46 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição do
material soldado (MS) seção transversal da amostra

Figura 47 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803, exibindo
precipitados de morfologia compatível a nitretos de cromo Cr ₂ N no interior da ferrita.
Figura 48 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 exibindo
precipitados de morfologia compatível a nitretos de cromo (Cr2N)80
Figura 49 - Imagens de microscopia óptica tratadas com o uso do software de
análise de imagem
Figura 50 - Resultados das medições para quantificação percentual de fases82
Figura 51 - Difratograma do aço duplex UNS S31803 conforme recebido84
Figura 52 - Difratograma do aço duplex UNS S31803 conformado84
Figura 53 - Difratograma do aço duplex UNS S31803 conformado e soldado85
Figura 54 - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do Aço UNS S31803
como recebido87
Figura 55 - Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do Aço
UNS S31803 conforme recebido (MR) e conformado (MC)88
Figura 56 - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do Aço UNS S31803
amostra soldada (MS)89
Figura 57 - Gráfico comparativo resultados dos parâmetros Eq e Ecor
Figura 58 - Morfologia dos pites formados no aço duplex UNS S31803 após os
ensaios de polarização cíclica92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios polarização
potenciodinâmica anódica em solução NaCl 3,5% nos aços S31803 e S3276061
Tabela 2 - Valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios polarização
potenciodinâmica anódica em solução NaCl 7,0% nos aços S31803 e S3276061
Tabela 3 - Composição química e PRE do material conforme recebido. Dados
fornecidos pela Aperam South América64
Tabela 4 - Resultados da fração volumétrica de ferrita obtidos por medição
magnética com o auxílio de um ferritoscópio81
Tabela 5 - Resultados da fração volumétrica de ferrita obtidos por análise de
imagens81
Tabela 6 - Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço
duplex UNS S3180386

LISTA DE ABREVIATURAS E SILGAS

- AG = água gelada
- AID = aço inoxidável duplex
- AISI = American Iron and Steel Institute
- ASTM = American Society for Testing and Materials
- ATA = água a temperatura ambiente
- ATO = Altos teores de óleo
- BTO = baixos teores de óleo
- CCC = cúbica de corpo centrada
- CFC = cúbica de face centrada
- C Máx = teor máximo de carbono
- CPT = temperatura crítica de pite
- LE = Limite de escoamento
- MB = metal base
- MC = metal conformado
- MR = metal como recebido
- MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
- MO = microscopia óptica
- MS = metal soldado
- MTO = médios teores de óleo
- OCP = potencial de circuito aberto

OL = óleo

- PRE = número equivalente a corrosão por pite
- TF = trabalho a frio
- TIG = Tungsten Inert Gas
- tt = tratamento termico
- ZM = zona misturada
- ZTA = zona termicamente afetada

LISTA DE SÍMBOLOS

A = ampere

- ac = Aceleração centrífuga
- Ag = prata
- AgCl = cloreto de prata
- Cm2 = centímetro quadrado
- CO2 = dióxido de carbono
- Cr = cromo
- CrN = nitreto de cromo
- Cr2N = nitreto de cromo
- Cu = cobre
- d = diâmetro
- D = diâmetro parte cônica
- Dc = diâmetro parte cilíndrica
- Di = diâmetro alimentação
- Do = diâmetro do bocal overflow
- Du = diâmetro do bocal underflow
- E* = potencial de corrosão
- Ecor = potencial de corrosão
- Epite = potencial de início da formação dos pites

Eprot = potencial de proteção

- Epp = potencial de início da passivação
- Eq = potencial de quebra de película passiva
- Erep = potencial de repassivação
- Etrans = potencial de início da região anôdica transpassiva
- Fe = ferro

g = grama

H2S = sulfeto de hidrogênio

i = corrente

- i rev = densidade de corrente de reversão
- KJ/mm = kilojoule por milímetro
- L1 = comprimento da parte cilíndrica
- m = metro
- mA = miliampere
- ml = mililitro
- MHz = Mega Hertz
- mm = milímetros
- Mn = manganês
- Mo = molibdênio
- MPa = Mega Pascal
- mV = milivolts

m/s = metros por segundo

- N = nitrogênio
- Ni = níquel
- O2 = oxigênio
- Q = vazão
- r = raio
- Si = silício
- T = temperatura
- U = trabalho elétrico
- v = velocidade
- V = volt
- Vf = prolongamento do overflow
- $\Delta \rho$ = variação de densidade
- Θ1 = ângulo da inclinação 1
- Θ2 = ângulo da inclinação 2
- µm = micrômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	.17
2 OBJETIVOS	.19
2.1 Objetivo Geral	.19
2.2 Objetivos específicos	.19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.20
3.1 Os aços duplex	.20
3.1 Aços duplex aplicação	.22
3.1.1 Processamento primário de petróleo e o produto de extração	.22
3.1.2 Os hidrociclones como alternativa no processo primário de produção de petró	leo
	.23
3.1.3 Princípio de funcionamento dos hidrociclones	.25
3.1.4 Geometria dos hidrociclones para altas concentrações de óleo na água	.28
3.2 Mecanismos de corrosão	.30
3.3 Caracterização corrosiva por técnica eletroquímica de polarização	.33
3.4 Influências dos processos de fabricação no aço	.38
3.4.1 Processo de fabricação: soldagem	.39
3.4.2 Precipitação de fases intermetálicas induzidas pela soldagem	.44
3.4.3 Processo conformação mecânica	.48
3.5 Comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis duplex frente a processos	de
fabricação	.53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	.63
4.1 Material	.64
4.2 Processo de conformação por dobramento das chapas	.64
4.3 Processo de Soldagem	.64
4.4 Análise metalográfica	.66
4.4.1 Análise metalográfica da ferrita, austenita e fases deletérias	.67

4.4.2 Análise por Microscopia eletrônica de Varredura – MEV	68
4.5 Quantificação das fases	68
4.6 Ensaios difração de raios X	69
4.7 Ensaio de Corrosão	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1 Análise metalográfica da ferrita, austenita e fases deletérias	74
5.1.1 Análise metalográfica do metal como recebido	74
5.1.2 Análise metalográfica do metal conformado	75
5.1.3 Análise metalográfica do metal soldado	77
5.2 Quantificação das fases	80
5.3 Difração de raios X	83
5.4 Ensaio de Corrosão	85
6 CONCLUSÕES	93
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

No contexto de desenvolvimento do setor de óleo e gás, existe uma grande demanda por materiais e novas tecnologias a serem empregadas na extração primária de petróleo. Esse setor é um dos setores que mais movimenta a economia no Brasil e no mundo. A empresa brasileira Petrobrás, sempre esteve à frente do desenvolvimento de tecnologias de exploração, e apesar da crise econômica que o país atravessa, e que afetou substancialmente as ações da empresa, ela continua sendo uma das líderes na exploração de petróleo. Segundo o exposto no site oficial da empresa, a Petrobrás possui reservas provadas de, aproximadamente, 12 bilhões de barris, conforme o apurado no ano de 2016, sendo que apenas 13% dessas reservas são terrestres, as chamadas *onshore*, a maioria das reservas estão localizadas no mar em plataformas *offshore* (PETROBRAS, 2017).

Os materiais selecionados para aplicação no setor de extração primária de petróleo devem possuir alta resistência mecânica e corrosiva devido às características complexas de processamento ditadas pelo ambiente de trabalho e pelo produto da extração que são de sobremaneira agressivos. Os aços inoxidáveis duplex são aços comerciais que vem sendo bastante utilizados em tais aplicações por possuírem propriedades muito superiores aos aços inoxidáveis convencionais, aliando propriedades mecânicas e corrosivas superiores. Os aços duplex são aços de microestrutura bifásica, possuindo uma fase austenítica e outra ferrítica com balanceamento de aproximadamente 50% entre elas, onde o bom desempenho das propriedades do material dependem do balanceamento entre essas fases (FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).

Constitui uma demanda do setor de extração de petróleo a redução de custos com manutenção de equipamentos, redução de peso e espaço de operação e o aumento da eficiência do processo de extração primária de petróleo. Nos últimos anos vem sendo alvo de estudos o emprego de hidrociclones para substituição dos sistemas de separação de óleo e água convencionais em plataformas *offshore*. Esses equipamentos constituem uma alternativa importante por serem equipamentos compactos, leves, de geometria e funcionamento simples, sem a necessidade de acionamento mecânico, além de serem equipamentos isentos de partes móveis que possam sofrer vibrações e desgaste precoce (MORAES et al, 2009).

A configuração geométrica do equipamento hidrociclone para separação de altos teores de óleo, proposta em alguns estudos da literatura, traz grande complexidade produtiva, levando em consideração o material, aço duplex UNS S31803, que é comercializado em forma de chapas laminadas. Na construção de tais equipamentos processos de conformação mecânica e soldagem são necessários. Devido ao aumento de energia no material causado pelo processo de conformação e devido a ciclos térmicos aos quais o material pode ser submetido no processo de soldagem, podem ocorrer alteração no balanceamento das fases, causado pelo aquecimento e consequentemente a precipitação de fases intermetálicas no material. Esse desbalanceamento pode prejudicar substancialmente as propriedades de resistência mecânicas e a resistência à corrosão do material, uma vez que, essas são dependentes do equilíbrio entre as fases e consequentemente o bom desempenho do material (FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).

Na presente pesquisa os objetivos são analisar o comportamento corrosivo e correlacioná-lo com a caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex UNS S31803 após os processos de fabricação. O material foi conformado por dobramento e em seguida soldado por simples deposição a fim de gerar na região conformada, uma região termicamente afetada. Para os ensaios de corrosão a área de interesse (região conformada e termicamente afetada) foi isolada a fim de evitar alteração nos resultados por influência das outras regiões da solda. A importância dessa análise reside em avaliar se haverá prejuízos nas propriedades corrosivas do material devido ao processamento, uma vez que o aço inoxidável duplex UNS S31803 é passível de ser aplicado na construção de um hidrociclone para substituição de separadores gravitacionais em plataformas *offshore* de extração primária de petróleo, ambiente que exige do material alto desempenho quanto a sua resistência a corrosão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar após conformação por dobramento e soldagem, o comportamento corrosivo e microestrutural do aço inoxidável duplex UNS S31803, passível de ser aplicado na construção de um hidrociclone para substituição de separadores gravitacionais em plataformas *offshore* de extração primária de petróleo.

2.2 Objetivos específicos

- Submeter o aço duplex UNS S31803 aos processos de conformação mecânica por dobramento e soldagem TIG, a fim de criar no material um efeito de conformação crítica e aquecimento localizado.
- Avaliar a microestrutura e o balanceamento das fases e formação de fases deletérias por meio de análise metalográfica, quantificação da fração volumétrica de ferrita e difração de raios X.
- Avaliar o comportamento corrosivo do material por meio de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica cíclica para verificar a integridade de suas propriedades corrosivas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Os aços duplex

Os aços lean duplex (baixa liga) duplex (média liga) e super duplex (alta liga) são considerados bifásicos por serem compostos por duas fases, uma fase ferrítica e outra fase austenítica, com balanceamento volumétrico entre as fases de aproximadamente 50%. A Figura 1 apresenta uma microestrutura típica do aço inoxidável duplex onde o constituinte escuro é a ferrita e o mais claro a austenita. O comportamento mecânico dessas ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N está intimamente ligado com a característica de cada fase presente. A fase austenítica contribui principalmente para melhora na tenacidade ao impacto e a fase ferrítica, mais resistente, melhora as características mecânicas e a soldabilidade, por esse motivo os aços inoxidáveis duplex e super duplex estão sendo cada vez mais visados pelo setor industrial. A aplicação desses materiais em equipamentos nas plataformas *offshore* constitui uma opção interessante do ponto de vista técnico e econômico (SENATORE; FINZETO; PEREA, 2007; FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).



Figura 1 - Microestrutura típica do aço inoxidável duplex.

Imagem MO, Ferrita (α) fase escura e austenita (γ) fase clara. Fonte: Girão (2008).

Esses aços possuem limites de resistência da ordem de 860MPa, limites de escoamento em torno de 490MPa, alongamento da ordem de 30%, isso traz grandes vantagens quando utilizados na fabricação de equipamentos utilizados em

plataformas de extração de petróleo, pois possibilita a redução da espessura de parede desses equipamentos resultando em significativa redução do peso total do projeto, além de possuir também elevada resistência à corrosão em ambientes contendo íons, principalmente o cloreto que estão fortemente presentes na água do mar (MARTINS; CASTELETTI; HARA, 2004; FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).

A microestrutura do aços inoxidável duplex UNS S31803 é obtida aumentando os teores de cromo, molibdênio bem como a quantidade de nitrogênio no aço, sendo Cmax 0,3%, Cr 21 a 23%, Mo 2,5 a 3,5% e N 0,2 a 0,32%. O efeito proporcionado pelo aumento dos teores desses três elementos é a elevação da resistência à corrosão, além disso, o nitrogênio proporciona, como soluto intersticial, melhores propriedades mecânicas (SILVA; MEI, 2010 apud FONSECA, 2015).

A resistência à corrosão é determinada pela capacidade que o aço tem de se passivar e permanecer nesse estado no ambiente a que estiver exposto. A capacidade se passivar do aço se refere à capacidade que o aço tem de formar em sua superfície um filme de óxidos que o protege contra ataques de agentes corrosivos. Os mecanismos de corrosão mais comuns são: corrosão por pite, causado pela quebra localizada do filme passivo do material, e corrosão sob tensão, causada pela ação conjunta de tensões residuais ou aplicadas e meio corrosivo. Em geral, os aços inoxidáveis dúplex apresentam elevada resistência a todos esses mecanismos (SENATORE; FINZETO; PEREA, 2007).

O número Equivalente a Resistência à corrosão por Pite (PRE), segundo Senatore et al (2007 p.179), "no caso particular dos aços inoxidáveis algumas expressões matemáticas relacionam a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão por pites. Os elementos de liga que ditam o comportamento corrosivo são Cr, Mo e N" o PRE pode ser calculado por uma fórmula simples demonstrada na equação 1 (PEREIRA et al, 2017). Esse número é utilizado para comparar a resistência a corrosão por pite dos aços de uma forma qualitativa. O PRE do aço inoxidável duplex UNS S31803 é igual a 35, sendo inferior apenas aos aços super duplex (PRE = 43), que possuem um PRE mais elevado, porém são mais caros, de forma que sua utilização em determinadas aplicações passa a ser dispensável por fatores econômicos.

$$PRE = \% \text{ cromo} + 3,3 \times \% \text{ molibdênio} + 16 \times \% \text{ nitrogênio}$$
(1)

3.1 Aços duplex aplicação.

Os materiais empregados no setor de extração primária de petróleo devem possuir alta resistência mecânica e corrosiva. Os aços inoxidáveis duplex (AID) vêm sendo muito visados para emprego nesse setor por possuir tais propriedades. Os aços inoxidáveis duplex e super duplex possuem alta resistência mecânica e são capazes de resistir a meios extremamente desfavoráveis, como os meios potencialmente corrosivos observados nas plataformas *offshore* (FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).

3.1.1 Processamento primário de petróleo e o produto de extração

No processamento primário de petróleo, o óleo bruto é extraído dos poços com quantidades significativas de água, gás e sedimentos. O interesse econômico do processo produtivo está apenas nos hidrocarbonetos (óleo e gás), sendo assim, fazse necessário um processamento primário do óleo extraido na plataformas *offshore* (Figura 2), para que ele se enquadre nas especificações, para então ser enviado às refinarias. As substâncias misturadas ao óleo bruto advindas dos reservatórios poderão interferir de forma negativa em diversos aspectos. Os principais motivos pelos quais o processamento primário se torna indispensável são descritos a seguir (ALMEIDA, 2006):

- Para a retirada de parte das impurezas em suspensão.
- A água presente na mistura precisa ser devolvida ao ambiente livre de impurezas, podendo também ser utilizada na reinjeção em algum ponto do processo.
- Para facilitar o transporte para os terminais e refinarias.
- Aumento da vida útil dos equipamentos utilizados no refino.

- O tratamento possibilita a diminuição de problemas com corrosão e incrustação em função da presença de óxidos, sulfetos de ferro, carbonato de cálcio, entre outros.
- Redução de gastos com produtos químicos utilizados para inibir processos corrosivos.





Fonte: Almeida (2006).

3.1.2 Os hidrociclones como alternativa no processo primário de produção de petróleo

Constitui uma demanda do setor de extração primária de petróleo a redução de custos com manutenção de equipamentos, a redução de peso e espaço sobre as plataformas e aumento na eficiência do processo. Dentro dessa perspectiva, vem sendo alvo de estudos pela comunidade científica o emprego de hidrociclones no sentido de substituir sistemas de separação de óleo e água convencionais em plataformas *offshore*. Os sistemas de separação de água e óleo convencionais atualmente utilizados nessas plataformas são constituídos por um conjunto de equipamentos grandes e pesados, a saber, uma bateria de trocadores de calor, separadores gravitacionais trifásicos, um degaseificador e um tratador de óleo eletrostático (OIKAWA, 2009; MORAES et al, 2009; ARAÚJO et al, 2015).

Nos separadores gravitacionais a separação do óleo proveniente dos poços se dá pela diferença de densidade entre os fluidos envolvidos, porém, esse processo possui desvantagens como, por exemplo, a necessidade de grandes equipamentos para uma separação eficiente, extensos períodos para uma separação completa das fases, óleo, água e gás, e a necessidade de aquecer o sistema por meio dos trocadores de calor para melhorar a separação (HASHMI et al, 2004 apud ARAÚJO et al, 2015). Na Figura 3 pode ser observado o esquema de funcionamento de um separador gravitacional trifásico para separação da água, óleo e do gás associado.

Figura 3 - Esquema de funcionamento de um separador gravitacional trifásico



Fonte: Arnold et al, (1998 apud OIKAWA, 2009).

Os hidrociclones para separação de óleo e água constituem uma alternativa importante por serem equipamentos compactos, leves, de geometria e funcionamento simples. Segundo Moraes et al (2009), os hidrociclones são equipamentos estáticos, constituídos pela junção de peças em forma de tubos cilíndricos e cônicos, sem partes móveis. Além disso, seu funcionamento se dá de uma forma bem simples, os hidrociclones não necessitam de acionamento mecânico de forma que a geração e a manutenção da rotação do fluido em seu interior são obtidas pela alimentação tangencial à parede cilíndrica do equipamento, que induz uma rotação da corrente de alimentação produzindo um campo centrífugo, e a trajetória de corrente é imposta pela geometria do equipamento.

Com relação à redução de peso sobre as plataformas, além de se optar por equipamentos mais compactos, é possível obter um ganho extra pela escolha do material a ser aplicado na fabricação destes. Os aços inoxidáveis duplex possuem elevado limite de escoamento (490MPa) e resistência à tração (na faixa de 680 a 880MPa) em comparação a outros aços comerciais, como por exemplo, os austeníticos AISI 304L/316L (limite de escoamento de 210 a 220MPa e resistência a tração de 515 a 690MPa), dessa forma, quando utilizados na fabricação dos hidrociclones e de outros equipamentos utilizados em plataformas de extração de petróleo, possibilita a redução da espessura de parede desses equipamentos resultando em significativa redução do peso total sobre as plataformas (FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

A substituição dos sistemas convencionais, por essa nova tecnologia de tratamento do produto primário da extração por meio de hidrociclones, aliado à utilização dos aços inoxidáveis duplex nessa aplicação, possibilita inúmeras vantagens como, a redução de custos com manutenção dos equipamentos pela simplicidade de seu funcionamento e ausência de partes móveis que geram desgastes por atrito e vibrações, a redução com custos energéticos, por ser dispensável o aquecimento da mistura óleo-água, a redução do espaço destinado às operações de separação óleo-água com consequente diminuição do peso total sobre as plataformas, gerando redução de custos na construção dessas plataformas pela diminuição da carga a ser por elas suportada (OIKAWA, 2009; MORAES et al, 2009; ARAÚJO et al, 2015).

3.1.3 Princípio de funcionamento dos hidrociclones

O funcionamento dos hidrociclones se dá de uma forma bem simples, de modo que não necessitam de acionamento mecânico. A geração e a manutenção da rotação do fluido no interior do equipamento são obtidas pelo campo centrífugo imposto ao fluido pela geometria do equipamento no momento da alimentação, que ocorre tangencialmente à sua parede cilíndrica. Uma característica importante no funcionamento dos hidrociclones é o denominado efeito ciclônico a que fica submetido o fluido no interior do equipamento. Esse efeito é explicado pelo princípio físico de conservação do momento angular da corrente de fluido, que consiste no aumento da

velocidade de rotação do fluido ao redor do eixo. De forma que quanto menores forem as distâncias ao eixo do equipamento maior será a velocidade do fluido. Tal efeito é o mesmo observado em furacões, tufões e ciclones atmosféricos (MORAES et al, 2009).

Tal efeito pode ser observado na Figura 4, onde é exibido um perfil de velocidade de rotação, denominado componente azimutal da velocidade, numa seção transversal do equipamento, em função do raio. No gráfico observa-se que o valor absoluto da velocidade em regiões mais próximas ao eixo é maior do que o valor da velocidade na alimentação junto à parede do equipamento, ou seja, no maior raio. Segundo a fórmula da aceleração centrífuga que pode ser observada na equação 2, a aceleração é dada pela razão entre o quadrado do valor da velocidade e o valor do raio correspondente, assim é previsto que para maiores velocidades e menores raios, a aceleração centrífuga atinge valores mais elevados e, portanto, o campo centrífugo se torna o mecanismo de separação radial das fases de diferentes densidades concentrando a fase leve junto ao eixo e a pesada junto as paredes (MORAES et al, 2009).



Figura 4 - Perfil de velocidade de rotação ou componente azimutal da velocidade.

Fonte: Moraes et al (2009).

$$a_c = v^2 / r$$
 (2)

Segundo Moraes et al (2009), outra característica bastante importante que ocorre durante o funcionamento dos hidrociclones e que é essencial a separação líquidolíquido no interior do equipamento é a denominada ocorrência da reversão de fluxo. Que consiste na existência de dois sentidos de escoamento na direção axial do equipamento, um oposto ao outro. Essa reversão de fluxo no interior do equipamento é produzida por um campo de pressões que se estabelece no escoamento, produzido pela rotação do fluido, onde os gradientes axiais de pressão, junto a parede e junto ao eixo do equipamento, são opostos com a geração de escoamentos com sentidos opostos. Por meio desse fenômeno da reversão de fluxo a obtenção de fases separadas torna-se possível com a utilização do equipamento, uma vez que, a fase junto ao eixo, ou seja, a fase menos densa, sairá por uma extremidade do equipamento, o bocal de saída superior ou *overflow*. Enquanto que a fase junto à parede, ou seja, a fase mais densa sai pela extremidade oposta, o bocal de saída inferior, denominado de *underflow* (MORAES et al, 2009; ZHOU et al., 2010 apud ALVES, 2012). O processo descrito pode ser observado na Figura 5.



Figura 5 - Desenho esquemático de um hidrociclone.

Fonte: Araújo et al (2015).

3.1.4 Geometria dos hidrociclones para altas concentrações de óleo na água.

Os hidrociclones para separação líquido-líquido vem sendo empregados em plataformas de extração de petróleo apenas para o tratamento de águas oleosas advindas do processo primário com quantidades apenas residuais de óleo, conforme descrito por Oikawa (2009). Além disso, segundo Araújo et al (2015), a princípio, os trabalhos disponíveis na literatura empregando hidrociclones para a separação óleo-água tratavam apenas de correntes com baixas composições da fase óleo, ou seja, equipamentos para aplicações que se restringem basicamente ao tratamento de águas com quantidade residual de óleo, e que geralmente não ultrapassam o valor de 1% em peso.

Porém com a demanda existente de diminuição de espaço e peso sobre as plataformas marítimas, diante da busca de eficiência na separação da mistura provenientes dos poços com altos teores de óleo em água e otimização de tempo e gasto energético no processo, estudos começaram a ser empreendidos no intuito de definir uma geometria que melhor atendesse tal demanda (OIKAWA, 2009; MORAES et al, 2009; ARAÚJO et al, 2015).

Nos estudos desenvolvidos por Moraes et al (2009) em conjunto com Marins et al (2009) e Araújo et al (2015), as geometrias definidas foram obtidas com base na observação das proporções geométricas disponíveis na literatura, e utilizando ferramentas de fluidodinâmica computacional e simulações numéricas para avaliação do desempenho teórico do equipamento. Nos dois casos, as geometrias concebidas foram construídas como protótipos para testes. Observa-se ns Figuras 6, 7 e 8 o desenvolvimento da geometria e projeto de hidrociclones para condições de trabalho com altas concentrações de óleo.

A necessidade da definição de novas geometrias para trabalhos em condições diferentes das usuais vem do fato de os hidrociclones possuírem pouca flexibilidade quanto à mudança de vazão e distribuição na alimentação, fazendo com que a utilização de um equipamento projetado para uma condição não tenha bom desempenho em outra (ALVES, 2012).





Legenda: D = diâmetro parte cônica, Dc = diâmetro parte cilíndrica, Di = diâmetro alimentação, Do = diâmetro do bocal overflow, Du = diâmetro do bocal underflow, L1 = comprimento da parte cilíndrica, VF = prolongamento do overflow, Θ 1 = ângulo da inclinação 1, Θ 2 = ângulo da inclinação 2. Fonte: Araújo et al (2015).

Figura 7 - Dimensões do hidrociclone para altos teores de óleo em mm.



Fonte: Marins et al (2009).

Figura 8 - Geometria e modelo dos hidrociclones para altos teores de óleo.



Legenda: Configuração geométrica de um dos modelos selecionados na análise numérica (esquerda) e Projeto mecânico de um dos hidrociclones (direita). Fonte: Moraes et al (2009).

3.2 Mecanismos de corrosão

O processamento primário do petróleo é uma atividade que possui características complexas de processamento, ditadas pelo ambiente de trabalho e pelo produto da extração. Segundo Mariano et al (2006) cerca de 80% dos casos de deterioração por corrosão é de natureza eletroquímica, e a exposição do material ao meio aquoso é a principal causa de deterioração de equipamentos e instalações industriais. Os equipamentos empregados na extração primária de petróleo ficam expostos a condições desfavoráveis de trabalho. Locados em plataformas em alto mar, os equipamentos estão expostos à maresia, a água do mar e ao próprio produto da extração, rico em componentes agressivos.

As reações básicas que ocorrem durante o processo corrosivo em meio aquoso acontecem de forma que os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra. Esse processo ocorre pela geração de um fluxo de elétrons (corrente elétrica) entre dois polos distintos denominados ânodo e cátodo conforme Figura 9 (RIBEIRO, 2014).

Figura 9 - Elementos necessários para que a reação eletroquímica aconteça.



Fonte: Ribeiro (2014).

Descrevendo de maneira sucinta, este processo subdivide-se em três etapas: etapa anódica, quando os íons passam do material para a solução, deslocamento de elétrons e íons, ou seja, a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução, e etapa catódica, em que os elétrons presentes na solução se ligam às moléculas da solução. Dessa forma há uma perda de massa do metal pela perda de íons para o meio, o que caracteriza os processos corrosivos em geral (GENTIL, 2006).

Os processos corrosivos podem-se propagar no material de diversas formas, e segundo Gentil (2006), podem ser classificadas levando em consideração, a morfologia (se uniforme, se alveolar, puntiforme, próximo ao cordão de solda, filiforme), as causas ou mecanismos de formação (por aeração diferencial eletrolítica, galvânica), fatores mecânicos de influência na formação (corrosão sob tensão, sob fadiga, por atrito), a natureza do meio corrosivo (corrosão atmosférica, pelo solo, por micro-organismos, pela água do mar), a localização do ataque (por pites, uniforme, transgranular, intergranular).

As formas de corrosão de maior preocupação na indústria são as formas localizadas, as puntiformes ou por pites e alveolares. Conforme o esquema que pode ser observado na Figura 10.





A corrosão localizada é mais prejudicial aos equipamentos quando comparado a outros tipos existentes, pois apesar de a perda de massa ser pequena afetando apenas partes isoladas da superfície do material metálico, as perfurações podem ocorrer em curtos períodos de utilização do equipamento. Além disso, essas perfurações podem vir a causar falhas repentinas no material. Diferentemente da corrosão uniforme, a localizada é um tipo de corrosão de difícil monitoramento quando ocorre no interior de equipamentos e instalações, já que a perda de espessura não caracteriza o desgaste verificado (GENTIL, 2006; CHAVES, 2013).

Fonte: Panoni (2015).

A corrosão por pite é a forma de corrosão que demanda maior atenção nas plataformas de extração de petróleo *offshore*. Segundo Gentil (2006), a presença de cloretos, característico do meio observado nessas plataformas, pode acelerar a formação de pites nos aços inoxidáveis.

A corrosão por pite é caracterizada por um ataque altamente localizado e se inicia em diferentes pontos da superfície de aços inoxidáveis passivos. O pite é formado de pequenas cavidades de diâmetro em geral iguais ou menores que sua a profundidade e ocorrem devido ao rompimento da película passiva, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. O pite é uma das formas mais destrutíveis de corrosão, pois a partir do momento que se inicia ele tem uma forte tendência a continuar seu crescimento, uma vez que, o pH no interior do pite se altera dificultando a restituição da passivação inicial. Uma vez iniciado os pites podem causar o crescimento de perfurações em equipamentos que poderão atuar como pontos de concentração de tensões, que podem fragilizar o material com a possibilidade de evolução para trincas e fraturas. O crescimento do pite ocorre com um pequeno percentual de perda de massa, sendo de difícil identificação devido as suas dimensões. Por essa razão tratase de uma forma de corrosão difícil de ser mensurada quantitativamente, pois não existe um padrão de tamanhos e profundidades, eles se formam com morfologias diferentes entre si, como pode ser observado na Figura 11 (GIRÂO, 2008; CHAVES, 2013).



Fonte: Gentil (2006).

3.3 Caracterização corrosiva por técnica eletroquímica de polarização

Para a verificação da resistência a corrosão dos AID vem sendo comumente utilizados ensaios eletroquímicos, que possuem um curto tempo de experimentação, estas técnicas são utilizadas para apoiar o meio produtivo na obtenção rápida de taxas de corrosão de metais em meios específicos e para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão (GOMES, 2016).

Para que a corrosão ocorra o potencial de equilíbrio da reação catódica precisa ser maior que o potencial de equilíbrio da reação anódica. O potencial de corrosão é um potencial característico que um metal assume ao sofrer corrosão. Esse potencial é dado pela intercessão da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão trata-se de um potencial assumido pelo metal que pode ser determinado experimentalmente realizando a medida direta desse potencial em relação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

O Potencial de Circuito Aberto (OCP) trata-se do potencial tido como ponto de partida para diversos tipos de experimentos eletroquímicos, como polarizações potenciodinâmicas e impedâncias por exemplo, ou seja, é o potencial a partir do qual o ensaio da amostra se inicia. A determinação do potencial de circuito aberto é realizada observando-se a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência sem que haja imposição alguma de potencial ou corrente. O potencial medido nessas condições representa o equilíbrio das reações espontâneas de uma célula eletroquímica (RIBEIRO, 2014; GOMES, 2016).

A polarização potenciodinâmica é a técnica usada para obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial. Inicia-se a varredura ou no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) estabelecido ao imergir o material na solução, ou em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão (GIRÃO, 2008). Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (AMARO, 2006).

Para os ensaios eletroquímicos são utilizados equipamentos e softwares específicos. O equipamento potenciostato é a fonte externa utilizada para aplicação de tensão, e permite além de impor ao material o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e inclusive registrá-la em função do potencial. A tensão aplicada pelo potenciostato a um corpo de prova metálico mergulhado em um eletrólito, pode ser constante ou não. Para o ensaio é necessário a montagem de uma célula eletroquímica de corrosão, com três eletrodos submersos em um eletrólito (TAIT, 1994 apud GOMES, 2016; WOLYNEC, 2003). Na Figura 12 pode ser observada a representação esquemática da montagem de uma célula eletroquímica.



Figura 12 - Esquema de uma célula de corrosão eletroquímica.

Fonte: Morona (2007 apud GOMES, 2016).

A corrente elétrica gerada pelo potenciostato altera o potencial do eletrodo de trabalho, de seu potencial de circuito aberto a um potencial que é determinado pela magnitude da corrente de polarização. A tensão aplicada é uma variável independente, ao contrário das correntes geradas no processo. A relação entre elas é utilizada para determinar o comportamento da corrosão metálica ou então para estimar a resistência à corrosão (GOMES, 2016).

O esquema de uma curva de polarização típica para o aço inoxidável, submetido a meio ácido, é mostrado na Figura 13. Na região catódica, região com potenciais abaixo
do potencial de corrosão (E*), ocorre a dissolução do metal a taxas reduzidas, devido à predominância de reações catódicas. Ao aumentar o potencial, ocorre a reversão de corrente, que marca o início do trecho anódico da curva. O trecho anódico da curva é subdividido em três partes: região ativa, passiva e transpassiva. Esse trecho representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução (GIRÃO, 2008).

Figura 13 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.



Legenda: E*: potencial de corrosão. Epp: potencial de início da passivação. Etrans: potencial de início da região anódica transpassiva.

Fonte: adaptada de Girão (2008).

A densidade de corrente na região anódica ativa, cresce quanto maior for o potencial, caracterizando uma faixa onde há ocorrência de corrosão. Em alguns metais, podem ocorrer à formação de películas aderentes que faz com que haja uma estabilização ou equilíbrio ao se atingir um máximo valor de corrente, quando ocorre então, uma redução da densidade de corrente. Este ponto marca o início da região anódica passiva, que no caso dos aços inoxidáveis, ocorre a partir do potencial indicado por Epp, e caracteriza baixa densidade de corrente, consequentemente, baixa ou praticamente nenhuma taxa de corrosão. Esse efeito só pode ser observado graças a formação da película passiva (GIRÃO, 2008).

A película passiva do metal está esquematizada na Figura 14, essa película é formada por um filme de óxidos hidratados, de espessura próxima a de um gel, que protege o metal do contato com a solução corrosiva. Quando ocorre a quebra desta película, expondo o metal à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente a base de cromo. Quando os compostos formados a partir dos íons a base de cromo são "capturados" por moléculas de água eles se ligam novamente ao filme em forma de gel, ocorrendo assim a regeneração da película passiva (GIRÃO, 2008).





Legenda: a) Película passiva e repassivação e b) Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto. Fonte: Girão (2008).

Quando ocorre a quebra da película passiva e a consequente passagem para a região anódica transpassiva (E_{trans}), há um aumento na densidade de corrente causado pela desestabilização do equilíbrio devido ao rompimento da película passiva. Uma das causas da quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, que podem substituir as moléculas da água nas regiões não recobertas criando complexos cloreto/metal. Estes complexos são solúveis e facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal ao meio corrosivo, liberando íons cloreto. Esse processo é um processo autocatalítico e localizado de corrosão que caracteriza a formação de pites. Nessas condições o potencial de pite (E_{pite}), potencial eletroquímico onde se inicia o aparecimento de pites, ocorre em valores inferiores ao potencial de início da região transpassiva. Assim, quanto mais elevado é o potencial de pite, maior é a resistência do material à formação de pites de corrosão (SEDRIKS, 1986 apud GIRÃO, 2008).

Segundo Ribeiro (2014) e Girão (2008), o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica (Figura 15) é recomendado para o estudo mais aprofundado da corrosão localizada e do comportamento corrosivo de aços que possuam tendência de formar em suas superfícies filmes passivos, como é o caso dos aços inoxidáveis. Com a polarização cíclica é possível extrair informações adicionais importantes como, o potencial de repassivação (Erep), o potencial de proteção (Eprot), além da área do laço, que traz a possibilidade do cálculo correspondente ao trabalho elétrico (U) necessário para repassivação dos pites.

Figura 15 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.



Legenda: Ecor: potencial de corrosão; Eprot: potencial de proteção; Erep: potencial de repassivação; Eq: potencial de quebra de película ou potencial de pite e i_{rev}: densidade de corrente de reversão. Fonte: Girão (2008).

Segundo Girão (2008), esse ensaio se inicia no potencial de corrosão (Ecor) e evolui no sentido das setas. O potencial de pite ou potencial de quebra de película (Eq), representa a resistência do material ao início da corrosão por pites. No momento em que ocorre a desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva, a formação de pites se inicia no material, nessas condições a densidade de corrente sofre um aumento acentuado. A varredura de potencial é revertida no momento em que se atinge a densidade de corrente de reversão (irev) previamente

determinada. No momento em que a curva descendente cruza com a curva original, tem-se o chamado potencial de repassivação (Erep), que pode ser considerado também por alguns autores como potencial de proteção, o potencial de repassivação é caracterizado por ser o patamar máximo de possibilidade de corrosão, ou seja, abaixo deste valor não existe quebra da película passiva ou sua não regeneração.

Alguns autores consideram como o potencial de proteção o potencial de reversão de corrente para valores catódicos (Eprot), conceito que foi adotado na presente pesquisa. Na área do laço, região entre a reversão de varredura e o E rep, ocorre a repassivação dos pites formados, dessa forma, a área formada corresponde ao trabalho elétrico (U) necessário à repassivação dos pites. Quanto maior esta área, menor será a resistência para a continuidade da corrosão por pite (GIRÃO, 2008).

3.4 Influências dos processos de fabricação no aço.

O aço duplex UNS S31803 para aplicações industriais vem sendo comercializado principalmente em forma de chapas. Durante o processamento dessas chapas por conformação e soldagem, alterações microestruturais devido à deformação plástica e aumento de temperatura durante a soldagem podem ocorrer (FONSECA, 2015).

No processo de soldagem, devido aos ciclos térmicos os quais o material é submetido, pode ocorrer a alteração do balanceamento das fases e precipitação de fases indesejáveis após a soldagem durante o resfriamento do material. Esse desbalanceamento é capaz de fragilizar o material em relação à sua resistência mecânica e corrosiva. A deformação plástica dos aços inoxidáveis duplex também pode contribuir na fragilização de propriedades mecânicas e corrosivas, principalmente quando o processo de conformação é seguido de um processo que gera o aquecimento localizado como a soldagem. O encruamento do material, ou seja, acúmulo de energia em forma de defeitos da rede cristalina é um dos principais fenômenos metalúrgicos que podem ocorrer durante a deformação a frio, esse fenômeno pode acelerar a cinética de precipitação de fases intermetálicas quando a deformação é seguida de um aquecimento. Outro fenômeno que pode ocorrer no interior do material durante a deformação são as transformações de fases induzidas

pela deformação a frio, onde pode ocorrer a diminuição da fração austenítica do aço duplex em razão da sua transformação parcial em martensita durante a deformação a frio (MAGNABOSCO et al, 2012; AGUIAR, 2012, CHAVES, 2013; FERITAS NETO, 2015; FONSECA, 2015).

3.4.1 Processo de fabricação: soldagem

A soldagem é uma operação em que o material é aquecido até que se obtenha sua coalescência localizada, esse processo visa a união de peças ou componentes, e pode ocorrer com ou sem a aplicação de pressão e de metal de adição. A maioria dos processos de soldagem por fusão utiliza uma fonte de calor intensa e localizada e, devido a esse fator, podem ocorrer alterações de microestrutura e de composição química, aparecimento de um elevado nível de tensões residuais, degradação de propriedade e a formação de descontinuidades (WELDING HANDBOOK, 2004; MARQUES, 2002 apud FONSECA, 2015).

Segundo Chaves (2013), nos aços inoxidáveis duplex, a presença de duas fases pode dificultar os processos de soldagem. Um dos problemas relacionado ao processo de soldagem nos aços inoxidáveis duplex é manter a relação de austenita e ferrita na microestrutura. Sendo assim, o processo de soldagem desses aços deve ser realizado com muito cuidado, controlando parâmetros de soldagem como, o aporte térmico e a velocidade de soldagem, que podem influenciar na velocidade de resfriamento da junta soldada favorecendo a precipitação de fases intermetálicas, e consequentemente, o desbalanceamento das fases.

Dentre os parâmetros de soldagem o aporte térmico, ou energia de soldagem, é um dos que mais influência a microestrutura final e nas propriedades de uma junta soldada de aço inoxidável duplex. Isso acontece porque através do aporte térmico pode-se manipular o tempo de resfriamento da junta, o que determinará tanto a fração volumétrica das fases quanto a precipitação de fases deletérias. Um aporte térmico mais elevado tende a produzir uma menor velocidade de resfriamento da junta soldada, dependendo da espessura da chapa. Um resfriamento mais lento propicia a formação de austenita, mantendo em parte o balanceamento da microestrutura.

Porém essa condição pode favorecer a precipitação de fases intermetálicas e o crescimento de grão, dependendo da temperatura máxima atingida. Já o aporte térmico mais baixo leva a uma velocidade de resfriamento elevada. Assim, a precipitação de austenita é dificultada, gerando uma fração elevada de ferrita, podendo favorecer a precipitação de uma grande quantidade de nitretos de cromo no interior da ferrita. Em ambos os casos se têm como resultado uma severa diminuição na tenacidade e na resistência à corrosão do material (CHAVES, 2013; FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).

A região da solda, após ser solidificada, é constituída de três regiões: o metal de base (MB), a zona fundida (ZF) e a zona termicamente afetada (ZTA), conforme pode ser observado na Figura 16 (WELDING HANDBOOK, 2004 apud FONSECA, 2015).



Figura 16 - Seção transversal de uma solda.

Fonte: Welding Handbook (2004 apud FONSECA, 2015).

A microestrutura formada na ZF e na ZTA após processo de soldagem dos AID depende entre outros fatores da história térmica a que foi submetida cada uma destas regiões. Na Figura 17 pode ser observada algumas das modificações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID relacionando a repartição térmica com o diagrama de fase pseudo-binário Fe-Cr-Ni para os AID (PEREIRA, 2009; CHAVES, 2013).

Figura 17 - Diagrama esquemático que mostra as regiões de um AID soldado relacionando ao diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni



Fonte: Chaves (2013).

3.4.1.1 Zona Fundida (ZF)

Na ZF o material funde-se e solidifica-se durante o processo de soldagem. Esta região é caracterizada por altas velocidades de resfriamento, logo a grande preocupação relacionada a esta região é o balanço microestrutural austenita/ferrita. Na ZF as temperaturas são mais elevadas que a temperatura de fusão do metal e a composição química depende das interações entre o metal de base e o metal de adição e das composições químicas do metal de base e de adição. Durante a solidificação da poça de fusão, o crescimento se dá a partir dos grãos de ferrita da zona parcialmente fundida, segundo a orientação cristalina e o alinhamento axial dos cristais do metal de base, produzindo uma estrutura grosseira de grãos de ferrita na ZF onde a microestrutura é controlada pela difusão. Assim a microestrutura resultante é constituída de uma matriz ferrítica com grãos de austenita precipitados em diferentes morfologias (PEREIRA, 2009; CHAVES, 2013; FONSECA, 2015). A ZTA é a região adjacente a ZF, onde as transformações ocorrem no estado sólido. Estas transformações consistem em crescimento do grão ferrítico e precipitações de fases secundárias. A microestrutura dos AID na ZTA é determinada pela repartição térmica e pelos ciclos térmicos nesta região. Por repartição térmica entende-se a variação da temperatura máxima dos ciclos térmicos em função da distância ao centro do cordão de solda conforme pode ser observado na Figura 18 (CHAVES, 2013).





Fonte: adaptada de Chaves (2013).

Segundo Chaves (2013), a repartição térmica determina as temperaturas máximas nas regiões da ZTA e também a extensão da ZTA. Essa extensão é determinada pelos parâmetros de soldagem, a geometria da junta e a composição química do AID. Na Figura 19 observa-se as diferentes regiões que aparecem durante um ciclo térmico dos AID.



Figura 19 - Diagrama esquemático de um ciclo térmico genérico na ZTA de um AID.

Na região I o metal de base é aquecido a temperaturas que se aproximam da linha solvus da ferrita. A esta temperatura a austenita começa a se transformar em ferrita, através de um processo de crescimento do grão ferrítico, até que a estrutura se torne totalmente ferrítica. A essa temperatura ocorre também o início da dissolução de precipitados presentes na estrutura. Na região II o material encontra-se dentro do campo ferrítico e os precipitados e a austenita continuam dissolvendo com a cinética acelerada pela alta temperatura. A partir deste momento se inicia o crescimento dos grãos de ferrita. Dependendo da temperatura e do tempo de permanência do material acima da temperatura solvus da ferrita, o crescimento dos grãos pode provocar queda da tenacidade do material. Na região III se inicia o resfriamento abaixo da linha solvus, nessa etapa se inicia a nucleação e crescimento de austenita e precipitação de fases secundárias. A quantidade de austenita e precipitados dependerão da taxa de resfriamento (MENEZES et. al, 2005; PEREIRA, 2009; CHAVES, 2013).

Fonte: Chaves (2013).

3.4.2 Precipitação de fases intermetálicas induzidas pela soldagem

As fases secundárias podem ser formadas em AID expostos a temperaturas na faixa de 300°C a 1100°C. A tendência de precipitação é fortemente afetada pelo alto teor de elementos de liga característico dos aços inoxidáveis duplex. Durante o aquecimento e resfriamento as transformações de fase ocorrerão preferencialmente na fase ferrítica, por ser uma fase de estrutura cristalina CCC, onde processos difusivos são facilitados, e por nesta fase estarem presentes altos teores de elementos de liga como, Cr e Mo, por exemplo. Na Figura 20 observa-se um diagrama TTT esquematizando os domínios de temperatura e tempo na ocorrência dos fenômenos de precipitação, com as fases intermetálicas que podem precipitar especificamente no aço duplex UNS S31803 (PEREIRA, 2009; CHAVES, 2013; CORREA, 2015; FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).

Figura 20 - Fases intermetálicas que podem precipitar no aço UNS S31803 representada num diagrama TTT.



Fonte: Correa (2015).

As fases deletérias mais comumente encontradas em juntas soldadas de aços duplex são: a fase Chi (χ), a fase sigma (σ), a austenita secundária (γ^2) e os nitretos de cromo (Cr₂N). A seguir algumas características dessas fases (CORREA, 2015): a) Chi (χ): esta fase é encontrada nos AID em temperaturas entre 700°C e 900°C. Sua precipitação acontece nos contornos de grão ferrita-ferrita e precede a precipitação da fase sigma, na Figura 21a pode ser observado um estágio intermediário, com fase chi precipitada em uma longa extensão do contorno de grão, enquanto a fase sigma surge localmente (Figura 21b). A fase chi relacionada com a presença do elemento de liga Mo, é enriquecida de Cr e Si em frações menores que a fase sigma e tem um efeito adverso na tenacidade e nas propriedades relacionadas à corrosão do aço (POHL et al, 2007 apud CORREA, 2015).





Legenda: a) fase chi (χ) e b) fases chi (χ) e sigma (σ) no contorno de grão de um AID. Fonte: Escriba et al (2009).

b) Fase sigma: a temperatura de formação da fase sigma encontra-se entre 700°C e 900°C, esta fase constitui a fase intermetálica de maior ocorrência em aços inoxidáveis duplex. Isso acontece por ser a fase sigma constituída principalmente de ferro, cromo e molibdênio. Quanto maior o teor desses elementos no aço maior será a probabilidade de formação da fase sigma. Quando há precipitação de fase sigma no material, o cromo, o ferro e o molibdênio presentes na ferrita podem se precipitar nos contornos de grão desta, formando a fase sigma (Figura 22). Isso causa o empobrecimento desses elementos na ferrita e fragilização de suas propriedades mecânicas e corrosivas, comprometendo as propriedades do material como um todo (FONSECA; PINHEIRO; SILVA, 2016).



Figura 22 - Representação da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita.

Fonte: Sieurin e Sandstron (2006 apud CORREA, 2015).

c) Austenita secundária (γ²): possui uma morfologia diferente da austenita original, e acontece porque a quantidade de ferrita presente durante o resfriamento do material geralmente excede a quantidade presente no equilíbrio em baixas temperaturas. Assim o envelhecimento em baixas temperaturas resultará na redução da ferrita, que se transformará em austenita secundária (SHEK et al, 1996 apud CORREIA, 2015). Esta fase nucleia nos AID e cresce na matriz ferrítica, como pode ser observado na Figura 23.

Figura 23 - Austenita secundária na matriz ferrítica e ilhas de austenita em um AID.



Fonte: Ghoish e Mondal (2008 apud CORREA, 2015).

d) Nitretos de cromo: na faixa de 700°C a 900°C acontece a precipitação de Cr_2N (estrutura hexagonal) ou CrN (estrutura cúbica). O Cr_2N pode precipitar simultaneamente com a austenita secundária (γ^2) e ocorre devido ao resfriamento

rápido a partir de uma alta temperatura de solubilização devido à supersaturação do N na ferrita, onde partículas alongadas de Cr₂N precipitam nos contornos de grãos ferrita/ferrita e austenita/austenita (CORREA, 2015).

As imagens da Figura 24 foram obtidas via microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, em um estudo recente de Halput et al (2017), onde foram analisadas a ZTA de duas juntas de aço duplex soldadas variando tempos de interpasse dos cordões de solda. Nas imagens feitas por MO pode-se observar a microestrutura ferrítica (em azul) não homogênea, com a presença de partículas que sugerem a presença de precipitados na ferrita. Nas imagens feitas em MEV pode-se confirmar a presença de precipitados, onde é possível observar a formação de linhas de precipitados junto aos contornos de grão ferrítico com morfologia compatível a nitretos de cromo Cr₂N, e precipitados em forma de bastões dispersos na ferrita, que segundo Haupt et al (2017), trata-se também de uma morfologia característica de nitretos de cromo de acordo com a literatura técnica.



Figura 24 - Morfologia dos Cr₂N na ZTA de um AID, MO e MEV.

Legenda: (a) e (b) MO; (c) e (d) MEV, morfologia nitretos de cromo Cr_2N . Fonte: adaptada de Haupt et al (2017).

3.4.3 Processo conformação mecânica

O processo de conformação mecânica é amplamente utilizado na indústria para fabricação de equipamentos em geral. Segundo Bresciani (2011), entende-se o processo de conformação como operações que modificam a forma de um determinado material para outra forma definida. Os processos de conformação de metais, matéria prima para diversos equipamentos industriais, podem ser divididos em dois grupos: processos metalúrgicos, nos quais as modificações de forma ocorrem pela aplicação de tensões externas, com aplicação de altas temperaturas, onde ocorre liquefação do metal, a exemplo, o processo de fundição. E processos mecânicos, nos quais as modificações de tensões externas, com ou sem aplicação de altas temperaturas sem a liquefação do metal; a exemplos, a laminação, forjamento, trefilação, estampagem, calandragem etc.

Esses processos mecânicos são constituídos pelos processos de conformação plástica, para os quais as tensões aplicadas são geralmente inferiores ao limite de resistência à ruptura do material, mas também podem ocorrer por processos em que se aplica um tensão superior ao limite de ruptura do material, como nos processos de conformação por usinagem, sendo a forma final, portanto, obtida por retirada de material (BRESCIANI, 2011).

Durante o processo produtivo por conformação dos metais, alterações microestruturais devido à deformação plástica podem ocorrer. Um efeito conhecido da deformação é o encruamento do material, onde ocorre a multiplicação e acumulo de discordâncias ou defeitos nos contornos de grão do agregado policristalino (BRESCIANI, 2011). Em se tratando dos aços inoxidáveis duplex, segundo Magnabosco et al (2012), os dois principais mecanismos de formação de fase sigma são fortemente influenciados pela presença de defeitos microestruturais nos contornos de grão, já que são processos que podem se iniciar por nucleação heterogênea.

Em um estudo conduzido por Magnabosco et al (2012), foi avaliado que em aços inoxidáveis austeníticos era conhecido o efeito do grau de encruamento no aumento da cinética de formação de fase sigma. Porém, sobre esse fenômeno para os aços inoxidáveis duplex, não havia informações disponíveis. Dessa forma, seu estudo teve como objetivo avaliar a influência da deformação a frio no aumento da formação da fase sigma em aços inoxidáveis duplex após um período de envelhecimento isotérmico. Na Figura 25 verifica-se uma amostra de aço duplex com um grau de deformação a frio, é possível observar as bandas de deformação na ferrita e verificar que a austenita sofre menos com a deformação, isso ocorre pelo fato de a fase austenítica ser mais dúctil que a fase ferrítica nos aços duplex.



Figura 25 - Amostra com 16% de trabalho a frio, MEV.

Fonte: Elhoud et al (2010).

Com o estudo de Magnabosco et al (2012), pode-se concluir que, com o aumento do tempo de envelhecimento e do grau de encruamento, a formação de sigma intragranular a ferrita (Figura 26) é intensificada, comprovando a suposição inicial de que o encruamento cria mais pontos de nucleação heterogênea de sigma no interior dos grãos de ferrita, levando a um aumento da cinética de formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex. Nos processos de fabricação de equipamentos em geral, o aço é geralmente submetido a processos de soldagem logo após ter sido submetido a processos de deformação, sendo dessa forma, expostos a um tempo de envelhecimento isotérmico a temperaturas que podem favorecer, portanto, esse

processo de nucleação heterogênea de fases intermetálicas no material contribuindo para sua fragilização.



Figura 26 - Formação de fase sigma na ferrita, MO

Fonte: Elhoud et al (2010).

Outro fenômeno metalúrgico que pode ocorrer no interior do metal durante o processo de conformação são as transformações de fases induzidas pela deformação a frio. Uma transformação de fase importante é a formação de martensita a partir da austenita do aço duplex. Segundo Aguiar (2012), a literatura publicada nas últimas décadas sobre a ocorrência de martensita induzida por deformação a frio nos aços duplex não é muito extensa, e por essa razão lacunas de conhecimento ainda persistem, estudos sobre essa transformação são mais abundantes quando se trata dos aços inoxidáveis austeníticos. De acordo com Freitas Neto (2016), tanto a austenita dos aços inoxidáveis austeníticos quanto a austenita dos aços inoxidáveis duplex tornam-se termodinamicamente instáveis quando submetidas a deformação a temperatura ambiente. Associa-se a susceptibilidade à transformação de martensítica induzida por deformação a diminuição da energia de defeito de empilhamento. A energia de defeito de empilhamento nos aços duplex é menor que a dos aços austeníticos, sendo assim, para um mesmo nível de deformação forma-se uma menor quantidade de martensita induzida nos duplex. A partir da austenita dos aços duplex obtém-se por deformação a martensita α' de estrutura cúbica de corpo centrado.

A respeito da identificação da martensita induzida por deformação, alguns autores consideram que esta é uma fase de difícil obtenção de imagem por ser muito pequena

e fina para ser observada por microscopia óptica, sendo sua observação possível apenas por microscopia eletrônica de transmissão em condições especiais, na Figura 27 observa-se a martensita α' em forma de finas ripas na austenita de um aço inoxidável duplex (AGUIAR, 2012; FREITAS NETO, 2016).

Figura 27 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão ilustrando ripas de martensita α ' induzida por deformação na austenita do aço duplex UNS S310803.



Fonte: Aguiar (2012).

Em contrapartida, existem estudos publicadas de autores que afirmam a identificação da martensita induzida por deformação pela técnica de microscopia óptica. No estudo de Freitas Neto (2016), um aço inoxidável lean duplex foi deformado por laminação em três graus distintos, 70, 80, 90% de deformação a frio. Na Figura 28 pode-se observar as micrografias obtidas por microscopia óptica, onde a fase escura, porém contínua, trata-se da fase ferrítica, a fase mais clara trata-se da fase austenítica. Nota-se que, com o aumento do grau de deformação a frio, regiões de coloração mais escuras e fragmentadas vão consumindo a fase austenítica. Essas regiões escuras e fragmentadas dentro das ilhas de austeníta foram identificadas como a fase martensítica α' induzida por deformação.

Contudo esse fenômeno metalúrgico não é de grande preocupação, levando em consideração a natureza da deformação que será aplicada para produção do equipamento alvo deste estudo, o hidrociclone, onde poderão ser empregados processos de calandragem e/ou estampagem. Em geral o grau de deformação nesses processos são bem menores e causam alterações menos acentuadas que as causadas pela redução de espessura por laminação do estudo supracitado. Além disso, ao contrário da martensita formada por têmpera nos aços carbono, a martensita induzida por deformação é uma fase dura, porém não frágil, ela pode inclusive aumentar a resistência mecânica e a tenacidade do material, e, portanto, não trariam por si só algum efeito de deterioração de propriedades no material (FREITAS NETO, 2016).



Figura 28 - Martensita induzida por deformação identificada por microscopia óptica.

Legenda: imagens MO, microestrutura de um aço lean duplex a) com 70% de deformação a frio; b) com 80% de deformação a frio e c) com 80% de deformação a frio. Fonte: Freitas Neto (2016).

3.5 Comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis duplex frente a processos de fabricação.

Durante os processos de fabricação, podem ocorrer alterações do balanceamento das fases e a precipitação de fases indesejáveis nos aços duplex, que são as principais causas de deterioração das propriedades mecânicas e corrosivas do material. Dada a importâncias dessa classe de materiais para os setores de óleo e gás, diversos estudos vem sendo empreendidos pela comunidade científica a fim de elucidar o comportamento corrosivo dos aços inoxidáveis duplex frente a processos de fabricação, e selecionar os melhores processos a fim de mitigar as perdas de propriedade do material (PEREIRA et al, 2017; LUENGAS et al, 2016; FONSECA et al, 2016; KASSABI et al, 2016; ALVARES et al, 2014; RIBEIRO, 2014; PARDAL et al, 2011; CHAVES, 2013; SOUZA et al, 2013, VASCONCELLOS et al, 2010; ELHOUD et al, 2010; MODENEZI et al, 2008, GIRÃO, 2008; AMARO, 2006).

Kassabi et al (2016) avaliaram a correlação entre a fração volumétrica das fases presentes e a resistência mecânica e a corrosão por cloreto. Com o objetivo de avaliar as transformações microestruturais e como estas influenciam as propriedades do aço UNS S31803 foram realizados tratamentos térmicos de solubilização em duas temperaturas, 1000°C e 1200°C, típicas do ciclo de soldagem seguido de resfriamento em água gelada (AG), água à temperatura ambiente (ATA) e óleo (OL). Para os ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula de três eletrodos. Os ensaios foram realizados em solução de NaCl 3,5% à temperatura de 25°C. Para verificar a resistência à corrosão foi feita a monitoração do potencial de circuito aberto (OCP) por 30 minutos para a estabilização do potencial de corrosão, seguida do ensaio de polarização anódica. Para a polarização anódica, foi realizada uma varredura do OCP até 1V acima do OCP com uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹. Foi observado que para o tratamento a 1200°C houve uma variação da fração volumétrica da fase ferrita mais significativa (acima de 60% de ferrita). No caso das amostras 1200°C ATA e 1200°C AG, a maior temperatura propiciou aumento das propriedades mecânicas como por exemplo limite de escoamento, porem observou-se deterioração nas propriedades corrosivas. Para as amostras 1200°C AG houve uma elevada taxa de resfriamento resultando na formação de uma fração volumétrica de 71,7% de ferrita e 28,3% de austenita, nessas condições, houve uma maior susceptibilidade à corrosão por pites observado pelo aumento da densidade de corrente conforme pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 - Curva de polarização do aço UNS S31803 submetido a diferentes tratamentos térmicos em NaCl 3,5%.



Fonte: Kassabi et al (2016).

Souza et al (2013) avaliaram a resistência à corrosão de juntas soldadas multipasse de chapas de 22mm de espessura da liga inoxidável lean duplex UNS S32304, utilizando os processos de soldagem distintos, SMAW, GMAW e FCAW e consumíveis com dois tipos de composição química, consumível 2209 e consumível 2207. As juntas soldadas foram analisadas usando a técnica de polarização anódica potenciodinâmica para determinação do potencial de pite do material. O eletrólito utilizado foi uma solução salina de cloreto de sódio 3,5%m/v. Os ensaios foram realizados a uma taxa de varredura de 0,167mV/s, na faixa de potencial de -200mV a 1,3V em relação ao potencial de corrosão (*E), determinado a partir do potencial de circuito aberto medido após 3 horas de imersão da amostra no eletrólito. No ensaio de corrosão foram avaliadas simultaneamente, todas as regiões da solda incluindo o MB (metal base). Na Figura 30 é apresentado o gráfico comparativo entre os processos de soldagem/tipos de consumíveis x os valores do potencial de pite obtidos experimentalmente para cada condição. Segundo Souza et al (2013), na maioria das amostras a corrosão foi de forma localizada na ZTA, com ataque seletivo da fase

ferrita. As barras para o processo de soldagem FCAW, não foram apresentados no gráfico da Figura 30, pois estas amostras apresentaram uma corrosão generalizada e não corrosão localizada por pites.





Amaro (2006), estudou a influência da energia de soldagem na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. Para isto foi avaliada a susceptibilidade do material soldado à corrosão por pite e sua relação com a microestrutura da zona afetada termicamente durante o processo de soldagem. As amostras sofreram processo de soldagem por simples deposição com eletrodo revestido AWS 2209-17. A faixa de energia de soldagem utilizada na soldagem foi de 4 a 18KJcm⁻¹. Foram também avaliadas a microdureza e a quantificação de fases para correlacioná-los com a microestrutura. A técnica eletroquímica utilizada para o estudo do potencial de corrosão por pite foi a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica em eletrólito NaCl a 3,5%, onde foi utilizada uma velocidade de varredura de v = 3mVs⁻¹. Após os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, analisou-se os corpos de prova por microscopia óptica. Observou-se que a corrosão localizada por pite ocorreu em maior incidência nas energias de soldagem entre 12 e 18KJcm⁻¹, onde houve o maior tempo de exposição do material a alta temperatura, observou-se também que a maior incidência dos pites ocorreu na ZTA, a uma média distância do cordão de solda.

Leite et al (2016) avaliaram chapas do aço inoxidável lean duplex UNS S82441 soldadas por atrito com pino não consumível (FSW) onde a união dos materiais ocorre

Fonte: Souza et al (2013).

no estado sólido, minimizando problemas de soldabilidade associados às técnicas tradicionais de soldagem por fusão. A resistência à corrosão do material foi avaliada por meio da técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. Os ensaios foram realizados em solução a 3,5%, de NaCl à temperatura de (25 ± 2°C). A velocidade de varredura adotada nos ensaios de polarização foi de 1mV/s, a partir de um potencial inicial de -0,5V e a direção de varredura do potencial foi revertida quando a densidade de corrente atingia o valor de 1mA/cm² ou o potencial de 1,4V. O teor de ferrita de cada zona da amostra foi medida usando um ferrítóscopio. As amostras foram retiradas da zona misturada (ZM) que é uma região de completa recristalização, com alto grau de refinamento de grão, devido aos altos níveis de deformação em temperatura elevada, da zona termicamente afetada (ZTA) e do metal de base (MB). O resultado da quantificação do teor de ferrita na ZTA (47,9±0,4%) não apresentou diminuição em relação ao MB (47,9±1,3%) o que indica que o processo FSW resulta em melhor distribuição das fases ferrita/austenita no aço em relação aos processos convencionais. O comportamento eletroquímico das várias zonas estudadas pode ser ilustrado na Figura 31 a qual compara as curvas de polarização das quatro zonas da liga: MB, ZM, ZTA-A e ZTA-R (A – lado de avanço, R – lado de retrocesso)

Figura 31 - Curvas de polarização cíclica das quatro regiões do aço inoxidável duplex UNS 82441 em solução 3,5% NaCI (MB, ZM, ZTA-A e ZTA-R).



Fonte: Leite et al (2016).

Foi observado para as quatro zonas testadas, aumento da densidade de corrente em potenciais de aproximadamente 1,2V. Não foram observados pites nem com o auxílio de microscópio óptico, o que sugere que o aumento da densidade de corrente deve ter sido causado pela evolução de oxigênio e não pela formação de pites. A evolução de oxigênio é um fenômeno típico de ocorrência em aços inoxidáveis austeníticos e duplex em meios contendo cloreto, nos quais o oxigênio pode começar a se desprender em potenciais a partir de 1V. Estes resultados mostram alta resistência à corrosão localizada de todas as zonas ensaiadas, considerando que não ocorreu quebra do filme passivo. Foram observadas mudanças microestruturais de forma e tamanho de grão decorrentes do processo FSW. Porém, essas mudanças não causaram diminuição da resistência à corrosão localizada, visto que em nenhuma das zonas testadas ocorreu quebra do filme passivo (LEITE et al, 2016).

Chaves (2013) avaliou a influência da energia de soldagem sobre a resistência à corrosão e as transformações microestruturais na soldagem multipasse, pelo processo GMAW, do aço inoxidável super duplex UNS S32760. Foram produzidas e utilizadas juntas soldadas modificando-se a energia de soldagem nos níveis 0,5, 1,0 e 2,0kJ/mm. Duas regiões da junta soldada foram obtidas para estudo: a zona fundida e a zona termicamente afetada. Uma amostra sem sofrer soldagem foi utilizada como referência. As técnicas eletroquímicas: monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e da temperatura crítica de pite (CPT) foram utilizadas para avaliar a resistência à corrosão do material. Os ensaios eletroquímicos mostraram que a ZTA da energia 1,0kJ/mm se susceptível à corrosão. A nucleação mostrou mais dos pites ocorreu preferencialmente na fase ferrítica tanto na região da ZTA e ZF e não apresentou relação com as regiões onde havia a precipitação de fases intermetálicas. Os resultados indicaram que a energia de soldagem foi o fator que exerceu maior influência sobre o teor médio de ferrita na região da raiz das juntas soldadas. Observou-se ainda a precipitações de nitretos de cromo em todas as energias e de fase sigma na energia de 1,0kJ/mm e 2,0kJ/mm. As composições químicas entre as fases ferrita e austenita não sofreram alterações significativas, porém a fase ferrítica apresentou um PREN inferior ao da fase austenítica.

Girão (2008) e Modenezi et al (2008) caracterizaram a resistência a corrosão por pites do aço inoxidável duplex UNS S31803 soldado pelo processo SMAW. A análise foi feita por meio de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica cíclica, em uma célula eletroquímica contendo 3 eletrodos, utilizou-se solução aquosa de 0,6M NaCl. Iniciou-se o ensaio 5 minutos após a imersão, partindo-se do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de 1mV/s, revertendo o sentido quando a densidade de corrente anódica atingisse 10⁻³A/cm². Comparou-se os resultados do material como recebido com o material que continha o cordão de solda, é importante ressaltar que as amostras do material que continham o cordão de solda continham também uma área do metal de base. Como resultado observou-se que não houve grandes alterações nos valores de potenciais de circuito aberto, proteção e pite (E*, E_{prot} e E_{pite}, respectivamente) conforme Figura 32. Em contrapartida, a densidade de corrente na formação dos pites (ip), e praticamente em todo o trecho passivo, foi da ordem de 10⁻⁵ a 10⁻⁶A/cm² nos metais-base; valor típico para materiais com passividade. No entanto, as amostras da junta soldada sofreram o início de pites em densidades de, aproximadamente, 10⁻⁴-10⁻⁵A/cm², o que atesta o fato dessas amostras estarem sofrendo uma maior corrosão generalizada, não corrosão por pite.

Figura 32 - Curva de polarização cíclica obtida para a amostra do metal de base (em laranja) e para a amostra soldada (em azul).



Fonte: adaptada de Modenezi et al (2008).

Elhoud et al (2010) investigaram o efeito do trabalho (TF) a frio em três graus de deformação, 4, 8 e 16% e a precipitação da fase sigma, após envelhecimento térmico ou tratamento térmico (tt) a 850°C durante 10 e 60min, sobre a resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex com 25% de cromo recozidas a 1050°C (RC). No ensaio de corrosão, cuja as curvas podem ser observadas nas Figuras 33 e 34, foi utilizado um eletrólito em solução de cloreto de sódio a 3,5%, meio aquecido a temperaturas de 70 e 90°C.

As amostras trabalhadas a frio não mostraram queda significativa da resistência a corrosão durante o ensaio de polarização a temperatura de 70°C, mesmo para o material com 16% de trabalho a frio. As amostras submetidas ao ensaio com temperatura de 90°C, ainda apresentaram alta resistência a corrosão por pites, ocorrendo a quebra da película passiva em cerca de 600mV(SCE) para a amostra com 16% de trabalho a frio, conforme pode ser observado na Figura 33, que mostra as curvas de polarização anódicas obtidas experimentalmente das amostras recozida (RC) e trabalhadas a frio a 4, 8 e 16% (4% TF, 85 TF e 16% TF).

Figura 33 - Curvas de polarização para as amostras recozidas a 1050 °C e trabalhadas a frio a 4, 8, e 16% em solução 3.5% NaCl.



Fonte: adaptada de Elhoud et al (2010)

Figura 34 - Curvas de polarização para as amostras recozidas a 1050 °C e tratadas termicamente a 850°C em solução 3.5% NaCl.



Fonte: adaptada de Elhoud et al (2010).

Uma grave deterioração da resistência à corrosão já pode ser observada após o aquecimento da liga à 850°C durante 10 minutos, resultando em uma queda clara no potencial de corrosão por pites em 90°C. Após o aquecimento durante 60 min, o material mostrou uma rápida deterioração da resistência à corrosão por pites já quando expostas ao ensaio com temperatura de 70°C, conforme mostrado na Figura 34 (ELHOUD et al, 2010).

Pereira et al (2017) avaliaram a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e super duplex solubilizados, ou seja, sem processamento prévio, apenas variou-se as concentrações de cloreto do eletrólito Cl- (3,5 a 7%) e as faixas de pH (4,0 a 6,9) utilizou-se técnicas eletroquímicas para caracterização da resistência do filme passivo em ambientes simulando águas do mar. As medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica anódica foram realizadas de acordo com a norma ASTM G5-94, utilizando um potenciostato/galvonostato, uma célula padrão com três eletrodos foi empregada: amostra de dos aços duplex S31803/S32760 como eletrodo de trabalho um contra-eletrodo e o eletrodo de referência. As curvas de polarização foram obtidas a partir da varredura do potencial de OCP, obtido após o período de 1 hora de imersão, em solução de NaCl 3,5 e 7,0% à temperatura de 25 \pm 2°C. A varredura iniciou-se no potencial de corrosão de cada aço, a uma taxa de 0,333mVs⁻¹ (1,2Vh⁻¹) até atingir os

potenciais de transpassivação (Etrans) ou potencial de (Epite). Nenhuma das duas ligas analisadas apresentaram comportamentos corrosivo abaixo do esperado, os valores podem ser observados nas Tabelas 1 e 2, esses resultados confirmam que os aços inoxidáveis duplex possuem boa resistência à corrosão por pite no estado solubilizado, mesmo em concentrações mais elevadas de cloreto, diante disso fica evidente que o maior ponto de atenção está no processamento desses aços e nas alterações microestruturais advindas desses processos.

Tabela 1 - Valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios polarizaçãopotenciodinâmica anódica em solução NaCl 3,5% nos aços S31803 e S32760

		Solução	o aerada		Solução saturada com CO ₂					
Material	pH OCP E _{pite} (mV) (mV)		E _{pite} - OCP (mV)	рН	OCP (mV)	E _{pite} (mV)	E _{pite} - OCP (mV)			
		(ECS)	(ECS)			(ECS)	(ECS)			
S31803	6,8± 0,1	-162 ± 9	1068 ± 8	1230 ± 6	4,1 ± 0,2	-269 ± 8	1059 ± 12	1328 ± 10		
\$32760	6,7± 0,2 ^b	-164 ± 10	1063 ± 3	1227 ± 7	4,0 ±0,2	- 299 ± 9	1005±6	1304 ± 8		

Fonte: Pereira et al (2017).

Tabela 2 - Valores médios dos parâmetros obtidos nos ensaios polarizaçãopotenciodinâmica anódica em solução NaCl 7,0% nos aços S31803 e S32760.

		Soluç	ção aerada		Solução saturada com CO ₂					
Material	рН	OCP E _{plte} (mV) (mV)		E _{pite} - OCP (mV)	рН	OCP (mV)	E _{pite} (mV)	E _{plte} - OCP (mV)		
		(ECS)	(ECS)			(ECS)	(ECS)			
S31803	6,6 ± 0,2	- 168 ± 7	1035 ± 6	1203 ± 5	4,1 ± 0,2	- 287 ± 13	1038 ± 3	1325 ± 9		
\$32760	6,7±0,2	- 169 ± 12	1014 ± 4	1183 ±10	4,0 ± 0,1	- 306 ± 14	1013 ± 4	1319 ± 11		

Fonte: Pereira et al (2017).

Com base nos estudos citados, entende-se que para os aços de microestrutura duplex de uma forma geral, o aporte térmico na soldagem é um dos fatores de maior influência ao comportamento corrosivo e mecânico do material, pois esse parâmetro causa influência direta na velocidade de resfriamento da junta, e interfere no balanceamento entre as fases ferrítica e austenítica. O aumento da fração volumétrica

de ferrita contribui para a incidência de corrosão localizada por pites. A ZTA do material na maioria dos casos se mostra mais susceptível a formação de corrosão localizada por pites (LUENGAS et al, 2016; FONSECA et al, 2016; KASSABI et al, 2016; CHAVES, 2013; SOUZA, 2013).

É possível constatar também que o aumento da temperatura do meio de exposição é um fator que influência aumentando a susceptibilidade à corrosão por pites. O tempo de exposição do material a altas temperaturas também é um fator determinante para deterioração das propriedades corrosivas dos aços inoxidáveis duplex, uma vez que a probabilidade de nucleação e crescimento de fases secundárias sobretudo a fase sigma, é maior quanto maior for o tempo de envelhecimento isotérmico (ELHOUD et al, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do presente trabalho foi constituída de três principais etapas conforme ilustrado na Figura 35.





Fonte: Proprio Autor.

4.1 Material

O material analisado consiste em chapas com espessura de 1,8mm do aço inoxidável duplex UNS S31803 laminadas a frio. O material foi fornecido pela Aperam South América.

Tabela 3 - Composição química e PRE do material conforme recebido. Dados fornecidos pela Aperam South América.

Composição química AID UNS S31803												PRE		
С	Mn	Si	Р	Cr	Ni	Мо	Cu	Со	v	Nb	w	N2	O 2	22 62
0,02	1,74	0,41	0,02	22,46	5,38	2,62	0,25	0,16	0,05	0,01	0,02	1564	38	55,0Z

Legenda: PRE = número equivalente a corrosão por *pite.* Fonte: Aperam

4.2 Processo de conformação por dobramento das chapas

O processo de conformação empregado foi realizado com a utilização de prensas de dobramento do CEFET-MG. As chapas de 1,8mm de espessura e dimensões aproximadas de 250x320mm foram cortadas nas dimensões de 80x120mm. O processo de conformação realizado foi um dobramento simples com um ângulo de 90°±3 feito transversalmente ao sentido de laminação da chapa e longitudinalmente ao maior comprimento do corte da chapa, resultando em uma geometria compatível com a de uma cantoneira com abas iguais de 40x40x120mm de comprimento. Essa configuração tem o objetivo de impor ao material uma condição de deformação localizada e mais severa que os processos de conformação que seriam empregados para fabricação do corpo do equipamento ciclônico, possivelmente calandragem ou estampagem, além do próprio dobramento a 90° que é comumente necessário na construção de equipamento metálicos a partir de chapas.

4.3 Processo de Soldagem

As peças dobradas receberam um cordão de solda por simples deposição aplicado na face interna da dobra conforme pode ser observado na Figura 36a/b. A soldagem

dos corpos de prova foi feita pelo processo de soldagem TIG, para tal, utilizou-se o equipamento de soldagem modelo TIG 2200i AC/DC (Figura 36c), o gás de proteção utilizado foi argônio 100% (Figura 36d), e como metal de adição utilizou-se vareta TIG OK Tigrod 2209 com diâmetro de 3,2mm (Figura 36e). A soldagem das peças foi realizada no laboratório de soldagem da ESAB. Os parâmetros de soldagem, utilizados foram: tensão = 10,5V; corrente/amperagem = 130A; posição de soldagem = plana, horizontal; aporte térmico = 0,4KJ/mm. O objetivo desse processo era produzir uma zona termicamente afetada pelo calor no material, na região de interesse a ser analisada: a região encruada da dobra.





Legenda: a) peças soldadas em processo de resfriamento; b) cordão de solda realizado em uma das peças; c) equipamento utilizado no processo de soldagem; d) cilindro contendo o gás de proteção argônio 100% e e) especificação do metal de adição utilizado. Fonte: Próprio Autor.

4.4 Análise metalográfica

Os corpos de prova para análise microestrutural foram confeccionados de forma a se obter possibilidade de observação nos seguintes planos: metal como recebido (MR) no plano da direção de laminação (DL), metal conformado (MC) no plano da face externa da dobra (DD), metal soldado (MS) no plano da face externa da dobra (DD), e no plano da seção transversal ao cordão de solda (ST) conforme pode ser observado na Figura 37.





Fonte: Próprio Autor.

Toda a preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Metalografia do CEFET-MG. Para o corte das amostras em tamanhos adequados para serem embutidas foi utilizada a máquina cortadora metalográfica marca Arotec, modelo COR 80/2 do Laboratório de Metalografia do CEFET-MG.

Algumas amostras foram embutidas com resina termofixa de cura a quente (baquelite), com o auxílio da embutidora metalográfica PRE 30Mi Arotec, e as amostras com plano de observação na direção DD foram embutidas com resina auto polimerizante de cura a frio (polimetilmetacrilato) devido à dificuldade, no processo de embutimento a quente, de posicionamento da região de interesse da dobra (face externa ou região tracionada da dobra) junto ao plano de observação (DD).

Após o embutimento, as amostras foram lixadas manualmente com lixas de 120, 240, 320, 400 e 600mesh, e polidas com pasta de diamante de granulometria de 9, 3 e

1μm. Na Figura 40 podem ser observadas duas das amostras utilizadas já embutidas e polidas, a esquerda amostra embutida a frio com a face externa da dobra posicionada no plano de observação (MC-DD), a direita seção transversal da dobra com o cordão de solda na região interna da dobra-(MS-ST).





Fonte: Próprio Autor.

4.4.1 Análise metalográfica da ferrita, austenita e fases deletérias

O ataque químico realizado, para identificação da ferrita, austenita e fases deletérias, foi feito com o reativo Behara modificado. Tal ataque trata da dissolução de 2g de bifluoreto de amônio em uma solução de estoque com 1g de metabissulfito de potássio, 20mL de ácido clorídrico e 80mL de água destilada e deionizada. O ataque foi realizado a temperatura ambiente por 30 segundos aproximadamente, após esse período, as amostras foram lavadas em água corrente para interrupção da ação do reagente, em seguida foram lavadas com álcool etílico e secas com jato de ar quente. Esse ataque é capaz de revelar as fases presentes na liga, sendo a ferrita mostrada na cor bege escuro, a austenita na cor bege claro e as fases deletérias na cor branca (GIRÃO, 2008; RIBEIRO, 2014; FONSECA, 2015).

A análise metalográfica foi realizada com ampliações de 100, 200 e 400 vezes utilizando o microscópio óptico Kontrol[®] modelo LM-713 do Laboratório de Engenharia

de Materiais do CEFET-MG, sendo as imagens feitas com uma câmera digital MDCE-SA USB 2.0 acoplada ao microscópio.

4.4.2 Análise por Microscopia eletrônica de Varredura - MEV

As amostras preparadas e atacadas com o reativo Behara modificado foram analisadas com a utilização do microscópio eletrônico de varredura com a técnica dos elétrons secundários. O equipamento utilizado para a análise foi o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu modelo SSX-550 Superscan do Laboratório de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Foi realizada uma primeira tentativa na qual não foi possível visualizar a superfície da amostra. Dessa forma foi necessário metalizar a superfície de observação, depositando uma fina camada de ouro sobre a amostra. Esse procedimento foi realizado com o equipamento Quick Coater Modelo SC-701 do Laboratório de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Após a metalização das amostras, foi possível a visualização da superfície pretendida, foram capturadas imagens em ampliações de 1500 e 3000 vezes.

4.5 Quantificação das fases

Para quantificação das fases inicialmente foi feita a medição magnética direta com o auxílio de um ferritoscópio para obtenção do valor percentual de ferrita das amostras nas três condições estudadas: MR, MC e MS. Essa quantificação foi feita no LRSS - Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação da UFMG, o equipamento utilizado foi o Ferritoscópio – MP 3 da marca Fisher Tecnology INC (Figura 39). As amostras foram embutidas, lixadas manualmente com lixas de 120, 240, 320, 400 e 600mesh, e polidas com pasta de diamante de granulometria de 9, 3 e 1µm. Antes de cada ensaio foi realizada a calibração do equipamento utilizando o padrão do próprio equipamento que aparece na Figura 39b. O tempo de medição foi de aproximadamente 3s. Foram realizadas 10 medições para cada condição, calculando-se posteriormente a média e o desvio padrão dos resultados obtidos.

Figura 39 - Ferritoscópio.



Legenda: a) Acima a ponteira do equipamento e abaixo a amostra MR-DL e b) A esquerda o padrão para calibração do equipamento e a direita o equipamento ferritoscópio no momento da realização de uma medição pelo operador. Fonte: Próprio Autor.

Foi feita uma outra análise das frações volumétricas das fases ferrita e austenita, dessa vez por análise de imagens por meio do software *image* J^{\otimes} . Foram utilizadas imagens de microscopia óptica com o aumento de 400x das amostras atacadas com o reativo Behara modificado. Para cada condição MR, MC e MS foram analisadas 10 imagens, obtendo-se então o valor percentual da fração volumétrica de ferrita, calculando-se posteriormente a média e o desvio padrão dos resultados obtidos.

4.6 Ensaios difração de raios X

Para a difração de raios X, o material, em cada uma das condições (MR, MC e MS), foi cortado em tamanhos adequados para serem embutidos, a fim de, facilitar o lixamento da superfície de interesse. Após o embutimento, que seguiu o mesmo procedimento das análises metalográficas, conforme descrito no tópico 4.4, as amostras foram lixadas com lixa de 120mesh apenas com o intuito de uniformizar a superfície a ser analisada retirando qualquer óxido ou impureza presente. Após o lixamento, o embutimento das amostras foi quebrado, as amostras foram lavadas com água corrente e álcool etílico, e secas com jato de ar quente, sendo em seguida

identificadas e encaminhadas para análise. O ensaio de difração de raios X foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, com o aparelho difratômetro de raios X, modelo Shimadzu XRD-7000. O ângulo de varredura empregado nos testes foi de 30° a 120°, a velocidade de 1,0°/min e o passo foi de 0,02s⁻¹. Os gráficos para interpretação dos resultados foram gerados via software Origin 8.0 para cada uma das condições analisadas.

4.7 Ensaio de Corrosão

Para o ensaio de corrosão os corpos de prova nas três condições estudadas MR, MC, MS foram embutidos com resina auto polimerizante de cura a frio Polimetilmetacrilato, devido à dificuldade, no processo de embutimento a quente de posicionamento do fio de cobre para contato elétrico e de posicionamento da região de interesse da dobra (face externa ou região tracionada da dobra), no caso das amostras MC e MS, de forma que essa região ficasse exposta para o ensaio. Na Figura 40, observa-se a configuração final dos corpos de prova obtidos para os ensaios eletroquímicos. A área exposta ao ensaio foi de aproximadamente 1cm².



Figura 40 - Amostras para os ensaios eletroquímicos nas três condições estudadas.

Legenda: a) Amostra do material conforme recebido (MR); b) Amostra do material conformado (MC) e c) Amostra do material soldado (MS). Fonte: Próprio Autor.

Foi utilizado para o contato cabo elétrico flexível de 1,5mm, esse cabo foi posicionado no lado oposto à face exposta de cada amostra, para manter esse cabo pressionado
durante o embutimento a fim de garantir o contato, foi utilizada uma resina epóxi isolante. Para a amostra MS foi necessário ainda, a limpeza da área de contato da amostra com o fio de cobre, pois observou-se que, sem essa limpeza prévia, devido à camada de óxidos formada sobre o cordão de solda, o contato elétrico tornava-se ineficiente. Após o embutimento, os corpos de prova foram lixados com lixa de 120, 240, 320, 400 e 600mesh. Após o lixamento as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente; por fim, para garantir que não haveria interferência nos resultados devido à corrosão por frestas, utilizou-se ainda, esmalte para isolar as bordas das amostras.

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando o software Ivium instalado em um notebook dedicado e conectado ao equipamento Potenciostato Vertex. 100mA. EIS - 1MHz do Laboratório de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, o eletrodo de referência utilizado foi eletrodo RE-1B prata - cloreto de prata (Ag/AgCI), para meios aquosos, com 80mm de comprimento e 6mm de largura e junção de vidro, o contra eletrodo utilizado foi um eletrodo de platina espiralado com 23mm de comprimento e 0,5mm de espessura cod. 002422. Foi utilizado para o meio eletrolítico uma solução de NaCI 3,5% em peso, objetivando a simulação do material exposto à água do mar. Procedeu-se a montagem da célula de corrosão conforme o esquema observado na Figura 41, tomando o cuidado de, durante todo o ensaio, deixar a face do eletrodo de trabalho posicionada de frente para o contra eletrodo de platina





Fonte: Próprio Autor.

A montagem de todo o conjunto composto por: equipamento, célula de corrosão, computador com o software lvium instalado para controle e extração dos resultados, pode ser observada na Figura 42.



Figura 42 - Montagem do conjunto equipamento/célula eletroquímica.

Legenda: a) Notebook com software Ivium instalado; b) Equipamento Potenciostato Vertex, 100mA, EIS - 1MHz e c) Célula eletroquímica. Fonte: Próprio Autor.

As amostras preparadas como descrito foram imersas na solução 3,5% de cloreto de sódio, naturalmente aerada, iniciando a polarização cíclica após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Para confirmação da estabilização do OCP utilizouse o seguinte critério: o potencial era monitorado durante 30min após sua visual estabilização, se dentro deste período a sua variação não ultrapassasse a faixa de 10mV a estabilização do OCP era então confirmada. o tempo de estabilização variou de ensaio para ensaio, porém o tempo para início da polarização foi de no mínimo 3600s, de forma que, mesmo que a estabilização ocorresse em um tempo inferior, a polarização só era iniciada após decorrido esse tempo. O ensaio de polarização cíclica era iniciado a 100mV abaixo do potencial de circuito aberto (ou de corrosão), realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 1mV/s, revertendo o sentido de varredura quando a corrente atingia 1mA; o ensaio era encerrado quando se atingia novamente o potencial de 100mV abaixo do potencial de corrosão, totalizando um tempo de aproximadamente 40 minutos para o fim do ensaio de polarização cíclica. Ao final da polarização, as amostras eram lavadas com água corrente, sendo então secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação em microscópio óptico. Foram realizadas 8 réplicas para cada condição estudada, a temperatura no ambiente do ensaio foi mantida em $25 \pm 2^{\circ}$ C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise metalográfica da ferrita, austenita e fases deletérias

5.1.1 Análise metalográfica do metal como recebido

A micrografia do material conforme recebido (MR) apresenta a microestrutura típica do aço inoxidável duplex em conformidade com a literatura (GIRÃO, 2008, MAGNABOSCO et al, 2012; FONSECA, 2015; KASSABI et al, 2016; PEREIRA et al, 2017) onde podem ser observadas a presença de ferrita e austenita (Figura 43).

Figura 43 - Microestrutura do aço inoxidável duplex laminado a frio UNS S31803 na condição do material conforme recebido (MR).



Legenda: imagem MO, amostra MR-DL (plano da direção da laminação), ataque Behara modificado. A fase ferrita (α) em cinza escuro e a fase austenita (γ) em cinza claro. Fonte: Próprio Autor.

A micrografia foi feita com plano de observação paralelo à direção de laminação da chapa, onde pode-se verificar a microestrutura estratificada característica do processo de laminação do material para fabricação das chapas de 1,8mm.

5.1.2 Análise metalográfica do metal conformado

A micrografia da amostra conformada por dobramento (MC) foi feita com plano de observação paralelo à face externa da dobra (plano DD). Na Figura 44a pode-se observar as fases ferrita e austenita na região central da dobra de angulo 90°, onde o material sofreu um esforço que acarretou em uma deformação mais acentuada. Na Figura 44b, pode ser observada a região mais distante da região central da dobra. A deformação observada na região próxima as bordas da amostra foi adicionada pelo processo anterior de laminação da chapa, nessa região não há deformação das fases ferrita e austenita devido ao esforço de dobramento aplicado.

Figura 44 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição do material conformado (MC).



Legenda: imagem MO, amostra MC-DD (região externa da dobra), ataque Behara modificado. a) região da central da amostra e b) região das bordas da amostra. Fase ferrita em preto e fase austenita em cinza.

Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 45, pode ser observada em maior ampliação a imagem de microscopia óptica da região central da dobra, ponto de maior deformação. Neste primeiro

momento não se verifica alterações na austenita indicativas de transformações de fase austenita $\gamma \rightarrow$ martensita α' , como as observadas por Freitas Neto (2016) e Tavares et al (2014). Pode-se observar apenas as fases ferrita e austenita com aspecto superficial característico do encruamento adicionado ao material pela deformação aplicada. Com o processo de dobramento da chapa ocorreu o encruamento do material, que consequentemente causa o aumento da presença de defeitos microestruturais nos contornos de grão (MAGNABOSCO et al, 2012).

Figura 45 - Microestrutura da região central da amostra do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição do material conformado (MC).



Legenda: imagem MO, amostra MC-DD (região externa da dobra), ataque Behara modificado. Fonte: Próprio Autor.

A metaestabilidade da austenita é fortemente influenciada pela composição química, de forma que quanto menor os níveis dos elementos Mo, Cr, Ni e N menos metaestável será a austenita. Os autores Tavares et al (2014) e Freitas Neto (2016) estudaram essa transformação em aços lean duplex, que tem em sua composição menor teor dos elementos Mo, Cr, Ni e N se comparado com o aço duplex UNS S31803, dessa forma, para um mesmo grau de deformação a transformação martensítica induzida pela deformação a frio será menos intensa para os aços duplex.

De forma análoga os aços inoxidáveis super duplex, tem a austenita ainda mais metaestável, de forma que essas transformações serão ainda menos intensas. Este fato certamente indica a razão pelo qual o autor Aguiar (2012), que estudou essas transformações em aços duplex e super duplex, cita tamanha dificuldade de observação da fase martensítica α' na austenita desses aços por técnicas de microscopia comuns, segundo o autor nos aços duplex e super duplex essa fase se apresenta com morfologia extremamente fina e pequena, sendo possível sua observação apenas por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão.

5.1.3 Análise metalográfica do metal soldado

Na Figura 46 a/b observa-se a seção transversal da amostra, cortada na direção transversal ao cordão de solda, verifica-se a morfologia das fases na região mais próxima à região externa da dobra (Figura 46a), pode-se observar que o aporte térmico utilizado produziu calor suficiente para que a ZTA (Zona Termicamente Afetada) atingisse a região externa da dobra, haja vista a pequena espessura da chapa de aço duplex UNS S31803 utilizada. Analisando as micrografias da amostra soldada é nítido que houve um aumento significativo da fração volumétrica da fase ferrítica na ZTA. Isso indica que o metal de base foi aquecido a temperaturas acima de 1200°C, que propiciaram a completa dissolução das fases presentes, ocorrendo assim, a recristalização do material com o crescimento dos grãos ferríticos (KASSBI et al, 2016), é possível constatar, também, que houve um resfriamento rápido da região soldada, de forma que não houve tempo suficiente para que a nucleação e crescimento da fase austenítica atingisse um equilíbrio. Por essa razão houve o desbalanceamento das fases, obtendo-se uma microestrutura com maior fração da fase ferrítica em conformidade com a literatura (MENEZES, et. al, 2005; PEREIRA, 2009; CHAVES, 2013).

Com relação a fase austenítica, que aparece na microestrutura em menor quantidade, pode-se observar a sua precipitação em diferentes morfologias (Figura 46b), a austenita intragranular (1); austenita alotriomórfica de contorno de grão (2) e a austenita de Widmanstätten (3), sendo que para esta última, pode ser verificada sua formação em menor quantidade (FONSECA, 2015).

Figura 46 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição do material soldado (MS) seção transversal da amostra.



Legenda: imagem MO, amostra MS-ST (região da seção transversal), ataque Behara modificado, fase clara austenita (γ), fase escura ferrita (α). a) e b) zona termicamente afetada próximas ao topo da dobra; c) e d) Regiões de transição mostrando, ZF - zona fundida, ZTA - zona termicamente afetada e MB - metal base.

Fonte: Próprio Autor.

A baixa formação de austenita Widmanstätten na microestrutura pode ser justificada pela elevada taxa de resfriamento. Segundo Pereira (2009) e Fonseca (2015) o resfriamento mais lento favorece a formação da morfologia da austenita de Widmanstätten, de forma que a formação dessa morfologia é dificultada quando o resfriamento ocorre com maiores taxas.

Na Figura 46 c/d, pode ser observada a região interna da dobra, onde foi depositado o cordão de solda, nas imagens pode-se verificar as três regiões obtidas no material após o processo de soldagem, a região mais clara devido à maior quantidade de

austenita na poça de fusão, a região do metal de base que foi termicamente afetada onde pode-se verificar a região de recristalização e crescimento do grão ferrítico, e a região do metal de base que não sofreu alteração devido à aplicação do calor.

Em se tratando da precipitação de fases intermetálicas no material conformado e afetado pelo calor da soldagem, pode-se observar na Figura 47, a região externa da dobra, zona termicamente afetada pelo calor, onde se verifica a presença de precipitados finamente dispersos no interior da ferrita.

Figura 47 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803, exibindo precipitados de morfologia compatível a nitretos de cromo Cr₂N no interior da ferrita.



Legenda: Imagem MO, amostra MS-DD (ZTA, região externa da dobra), ataque Behara modificado, fase clara austenita (γ), fase escura ferrita (α). Fonte: Próprio Autor.

A morfologia e localização desses precipitados, além das condições impostas ao material, elevadas taxas de resfriamento, que acarretou em uma microestrutura com proporção de ferrita visualmente maior, são indícios de que essa precipitação trata-se de nitretos de cromo, em conformidade com o observado também por Chaves (2013), Correa (2015) e Haupt et al (2017), que analisaram zonas termicamente afetas de aços duplex após soldagem em suas respectivas pesquisas.

Observando a região no interior da fase ferrítica por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 48 a/b), verifica-se a formação de precipitados em forma de pequenos bastões e pontos dispersos em toda a matriz ferrítica com morfologia

indicativa de nitretos de cromo Cr₂N, tal morfologia também foi observada por Haupt et al (2017) e Chaves (2013) em análises de imagem por MEV.

Figura 48 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 exibindo precipitados de morfologia compatível a nitretos de cromo (Cr₂N).



Legenda: Imagem MEV, amostra MS-DD (ZTA, região externa da dobra), atacadas com Behara modificado.

Fonte: Próprio Autor.

Não se verificou a presença de fases sigma, bem como de outros tipos de precipitados intermetálicos no material termicamente afetado pelo calor, muito provavelmente em razão da alta velocidade de resfriamento do material após a soldagem, uma vez que, para que ocorra a formação de fase sigma é necessário um maior tempo de exposição do material a altas temperaturas, períodos de exposição superiores a 5 minutos (MAGNABOSCO et al, 2012).

5.2 Quantificação das fases

A quantificação do valor percentual de ferrita foi feita nas três condições estudadas: material como recebido MR (amostra MR-DL, região paralela a direção de laminação), no material conformado MC (amostra MC-DD, região externa da dobra) e no material conformado e soldado MS (amostra MS-DD, região externa da dobra e oposta ao cordão de solda). Quantificou-se o percentual de ferrita por duas técnicas distintas, a primeira foi obtida por medições magnéticas diretas com o auxílio de um ferritoscópio, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados da fração volumétrica de ferrita obtidos por medição magnética com o auxílio de um ferritoscópio.

Fração volumétrica ferrita (%)					
MR	MC	MS			
30,4 (+-0,8)	33,1 (+-1,2)	47,5 (+-2,3)			

Fonte: Próprio Autor.

A segunda quantificação foi feita por analise de imagens por meio do software *imageJ*[®]. Na Figura 49 podem ser observadas as imagens por microscopia óptica da microestrutura do material nas três condições estudadas, já tratadas com o auxílio do software. Podem ser verificados os resultados dessa quantificação na Tabela 5.

Figura 49 - Imagens de microscopia óptica tratadas com o uso do software de análise de imagem.



Legenda: Imagem MO, tratadas pelo software *imageJ*[®]. Amostras a) MR-DL b) MC-DD c) MS-DD, fase clara austenita (γ), fase escura ferrita (α). Fonte: Próprio Autor.

Fração volumétrica ferrita (%)					
MR	MC	MS			
49,7 (+-7,1)	48,7 (+-5,0)	68,9 (+-4,0)			

Tabela 5 - Resultados da fração volumétrica de ferrita obtidos por análise de imagens.

Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 50 estão apresentados os resultados das duas medições para cada uma das condições estudadas em forma de gráficos para melhor visualização. Pode-se observar que os valores obtidos por análise de imagens são em torno de 20% maiores se comparados aos valores obtidos com leitura magnética direta. Escriba e et al (2009) também observaram tal diferença entre os resultados das duas técnicas, obtendo um

percentual de ferrita de 37,4±0,2 com o uso do ferrítóscopio e 51,3±4,7 por análise de imagem. Segundo Escriba et al (2009) e Aguiar (2012) a diferença entre essas medições pode ser explicada pelo fato de as medições magnéticas serem fortemente influenciadas pela textura cristalográfica do material deformado por laminação, sendo dessa forma mais confiáveis os resultados obtidos por análise de imagem.





Legenda: a) Gráfico dos resultados obtidos via ferrítóscopio e b) gráfico exibindo os resultados obtidos por analise de imagem. Fonte: Próprio Autor.

Cameri et al (2017) quantificaram os teores de ferrita de amostras de aços super duplex por duas técnicas distintas: DRX e por medições magnéticas com auxílio de um ferristoscópio. Comparando os valores obtidos foi observado que o teor de ferrita era subestimado pelo ferrítóscopio quanto maior fosse o teor de ferrita na amostra, sendo que para as amostras com menores teores de ferrita, os valores das duas técnicas apresentavam boa correlação. Com o objetivo de elucidar a diferença observada entre os resultados das duas técnicas, procedeu-se uma análise dos teores das amostras padrão do equipamento. A amostra padrão de aço duplex UNS S31803 apresentou o percentual de 51,4% por análise de imagem, diferente dos 30,40% descritos no padrão de calibração. A partir dessa análise pode-se concluir que para elevados teores de ferrita a calibração do equipamento realizada a partir dos padrões do fabricante apresentaram desvios significativos, o que explica a diferença encontrada pela técnica de microscopia óptica em relação às medições magnéticas.

Porém a leitura obtida pelo ferritoscópio, trazem uma informação importante sobre as fases magnéticas presentes no material. Pode-se observar que pelo ferritoscópio houve um ligeiro aumento na fração volumétrica de ferrita da amostra MR (30,4±0,8) para a amostra MC (33,1±1,2), após a análise t-student com intervalo de confiança de 95%, verificou-se que os valores são estatisticamente diferentes, esse mesmo aumento não é identificado nos resultados obtidos por análise de imagem. A martensita α ' é uma fase magnética, assim como a fase ferrítica, isso indica que após a conformação por dobramento, houve discreta alteração na fração volumétrica de fases magnéticas no material. Este aumento sugere então, que pode ter ocorrido transformações de fase induzidas por deformação a frio, da austenita para martensita ($\gamma \rightarrow \alpha$ ') apesar de não ter sido possível a visualização de martensita pelas técnicas de microscopia utilizadas (FREITAS NETO, 2016).

Tanto na quantificação pelo ferrítóscopio quanto por análise de imagens observa-se um aumento em torno de 20% da fração volumétrica das amostras soldadas MS em relação as amostras sem processamento MR, em conformidade com o que foi verificado na análise metalográfica das amostras.

5.3 Difração de raios X

Nas Figuras 51, 52 e 53 pode-se observar os difratogramas do material nas três condições estudadas: material como recebido MR (amostra MR-DL, região paralela a direção de laminação), material conformado MC (amostra MC-DD, região externa da dobra) e material conformado e soldado MS (amostra MS-DD, região externa da dobra e oposta ao cordão de solda). Analisando os difratogramas em relação à literatura (FONSECA, 2015; PEREIRA et al, 2017) não é possível verificar a presença de fases intermetálicas nas amostras dentro dos ângulos de varredura, de modo que se verifica apenas a presença das fases ferrita e austenita nas amostras das três condições estudadas.





Fonte: Próprio Autor.

Figura 52 - Difratograma do aço duplex UNS S31803 conformado.



Fonte: Próprio Autor.

Comparando os difratogramas do material como recebido MR (Figura 51) e o material conformado MC (Figura 52), é possível verificar nos picos principais o aumento de intensidade do pico correspondente a fase ferrítica (α) em relação à intensidade do pico principal da fase austenítica (γ). Segundo Freitas Neto (2016) os picos da fase martensítica (α ') são coincidentes com os picos de ferrita do Aço duplex UNS S31803, esse aumento na intensidade do pico de ferrita relativo ao pico de austenita após o

dobramento do material, pode ser mais um indicativo da ocorrência de transformações de fase $\gamma \rightarrow \alpha'$ induzidas pela deformação a frio, esse aumento de intensidade também foi observado por Freitas Neto (2016) e Aguiar (2012) devido ao aumento do grau de deformação do material.

O difratograma do metal soldado (Figura 53) mostra um acentuado aumento de intensidade da fase ferrítica (α) em relação a intensidade dos picos de austenita (γ), resultado em conformidade com o observado nas análises metalográficas e quantificação de fases da amostra soldada.



Figura 53 - Difratograma do aço duplex UNS S31803 conformado e soldado.

Fonte: Próprio Autor.

5.4 Ensaio de Corrosão

O ensaio de polarização cíclica do aço inoxidável duplex UNS S S31803 foi realizado para as três condições propostas nesse estudo: material como recebido MR (amostra MR-DL, região paralela a direção de laminação), material conformado MC (amostra MC-DD, região externa da dobra) e material conformado e soldado MS (amostra MS-DD, região externa da dobra) e material conformado de solda). Foram realizadas um total de 8 réplicas para cada condição estudada. Na Tabela 6 é possível visualizar os

resultados encontrados nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica estatisticamente tratados, para cada uma das condições estudadas.

	E cor (mV)	Eq (mV)	E rep (mV)	E prot (mV)
MR	-157,73 (+- 20,38)	987,63 (+- 17,43)	945,24 (+- 16,90)	706,25 (+- 34,82)
МС	-158,26 (+- 11,64)	981,63 (+- 17,06)	938,75 (+- 21,84)	620,63 (+- 64,17)
MS	-213,74 (+- 63,28)	963,75 (+- 92,34)	-	-

Tabela 6 - Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica para o açoduplex UNS S31803.

Legenda: Ecor = Potencial de corrosão; Eq = Potencial de quebra de película passiva ou potencial de Pite; Erep = Potencial de repassivação e Eprot = Potencial de proteção. Fonte: Próprio Autor.

Para o material na condição MR, houve uma boa repetibilidade dos resultados, na Figura 54 pode ser observada uma das curvas de polarização cíclica de uma das amostras do material como recebido, na imagem estão identificados os principais pontos de análise da curva: Ecor = Potencial de corrosão; Eq = Potencial de quebra de película passiva ou potencial de Pite; Erep = Potencial de repassivação e Eprot = Potencial de proteção. Os Pontos iq e icor indicam respectivamente a corrente (A) no ponto que ocorre a quebra da película passiva e a corrente no potencial de corrosão do material. As setas em azul indicam o sentido de evolução do ensaio.

A curva típica da amostra MR mostra que o material no meio utilizado como eletrólito (solução a NaCl 3,5% naturalmente aerada) possui boa resistência do filme passivo, permanecendo estável até sua ruptura quando o potencial Eq atinge valores próximos a 990mV, a densidade de corrente na quebra de película passiva (iq), apresenta valores na ordem de grandeza de 10⁻⁵A/cm², valor típico para materiais formadores de películas passivas segundo Modenezi et al (2008). O potencial de corrosão (Ecor) para a amostra MR apresentou valores próximos de -160mV, o potencial de repassivação (Erep) foi de aproximadamente 945mV e para o potencial de proteção (Eprot) os valores foram em torno de 705mV. Os valores encontrados para o material conforme recebido estão em conformidade com os encontrados na literatura para esse

mesmo material (PEREIRA et al, 2017; RIBEIRO, 2014; ELHOUD et al, 2010; MODENEZI et al, 2008).

Figura 54 - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do Aço UNS S31803 como recebido.



Fonte: Próprio Autor.

Para o material conformado MC os resultados obtidos foram bem próximos aos valores encontrados para o material como recebido MR. Na Figura 55 pode ser observada a comparação de uma das curvas geradas no ensaio das amostras MR com uma das curvas de uma das amostras MC, pode-se verificar que não existem diferenças relevantes entre elas. Inclusive o laço da curva, que conforme descrito por Girão (2008), sua área representa o trabalho necessário para repassivação dos pites gerados, se observa que a diferença visual para os dois laços é mínima.

O valor para a quebra de película passiva (Eq) de MC ficou na faixa de 980mV com densidade de corrente de quebra de película na ordem de grandeza de 10⁻⁵A/cm². O potencial de corrosão (Ecor) foi de aproximadamente -160mV, o potencial de repassivação (Erep), esteve na faixa de 940mV e o potencial de proteção (Eprot) foi de 620mV aproximadamente. A fim de comparar os resultados obtidos entre as duas condições, ou seja, comparar duas médias populacionais, e verificar se existem

alterações relevantes entre elas, a análise estatística de variância t-student foi utilizada. Os testes foram realizados no programa Microsoft Excel com intervalo de confiança de 95%. Após os testes foi verificado que os valores de Eq, Ecor e Erep encontrados no ensaio de polarização cíclica para o material conformado MC em relação aos resultados das amostras MR, não mostraram diferenças estatísticas entre si. De acordo com essa análise apenas os valores de Eprot apresentaram alteração nos resultados entre MR (706,25±34,82mV) e MC (620,63±64,17mV) indicando serem estatisticamente diferentes.

Figura 55 - Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do Aço UNS S31803 conforme recebido (MR) e conformado (MC).



Fonte: Próprio Autor.

Não é consenso entre os pesquisadores considerarem o ponto E prot como potencial de proteção do material, alguns consideram o potencial de proteção como sendo o potencial onde a linha descendente cruza com a linha ascendente da curva, ou seja, o potencial denominado neste estudo como potencial de repassivação (Erep), no qual, não houve alterações significativas (GIRÃO, 2008).

Para o material soldado MS, é possível verificar alterações mais pronunciadas nos resultados. Na Figura 56 pode ser observada a curva típica de uma das amostras MS,

pode-se verificar que o início da polarização se dá de forma habitual até a quebra da película de passivação, porém quando a corrente é revertida e o potencial começa a regredir, os pontos da curva característicos que marcam o potencial de repassivação e o potencial de proteção, não se formam. O potencial de quebra de película passiva (Eq), ou potencial de pite, apresentou valores na faixa de 960mV com densidade de corrente na ordem de grandeza de 10⁻⁵A/cm². O potencial de corrosão (Ecor) apresentou valores aproximados de -200mV, e os valores do potencial de repassivação (Erep) e potencial de proteção (Eprot) não foram obtidos devido à natureza das curvas geradas.

Figura 56 - Curva de polarização potenciodinâmica cíclica do Aço UNS S31803 amostra soldada (MS).



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 57 podem ser observados os gráficos comparativos dos resultados das três condições estudadas para o potencial de quebra de película passiva (Eq) e potencial de corrosão (Ecor). De uma forma geral é notório que a variação dos resultados para as amostras MS foi maior que a variação para as condições MR e MC. Essa diferença para os resultados MS ocorreu, possivelmente, em razão das variações as quais o processo de soldagem está sujeito, uma vez que as amostras foram retiradas de diferentes cordões de solda e de diferentes pontos dos cordões de solda.



Figura 57 - Gráfico comparativo resultados dos parâmetros Eq e Ecor.



O resultado do potencial de quebra de película passiva para a condição MS (Eq = 963,75±92,34mV) em comparação com o resultado das amostras MR (Eq = 987,63±17,43mV), levando em consideração a analise t-student, indica que o processo de soldagem não causou alterações significativas. Para o potencial de corrosão (Ecor = -213,74±63,28mV para MS e Ecor = -157,73±20,38mV para MR), o teste estatístico indicou que as médias reais são diferentes entre si. Porém a ordem de grandeza da densidade de corrente para o potencial de corrosão (Ecor) observada no gráfico da curva MS é da ordem de grandeza 10⁻⁸A/cm² a 10⁻⁷A/cm², valores semelhantes aos observados na curva da amostra MR. Esses resultados indicam que,

até a corrente de reversão, não houveram alterações importantes no comportamento do aço duplex UNS S31803 após o processo de soldagem nas condições impostas.

Após a corrente de reversão as curvas do material conformado e soldado (MS) indicam alterações bastante pronunciadas para o potencial de proteção (E prot) e para o potencial de repassivação (E rep), sendo que os pontos característicos para esses dois parâmetros não se formaram para o material soldado, o que indica que o material perdeu a capacidade de regeneração da película passiva. Este fato pode estar diretamente relacionado com a precipitação de nitretos de cromo observada na análise metalográfica das amostras soldadas. Os nitretos de cromo retiram da matriz ferrítica o cromo, um dos principais elementos responsáveis pela repassivação da camada de óxidos na superfície dos aços inoxidáveis duplex, havendo regiões empobrecidas em cromo, a repassivação da camada de óxidos foi comprometida. (HAUPT et al, 2017; CHAVES, 2013; FONSECA, 2015; GIRÃO, 2008).

Na Figura 58, é possível observar a morfologia da corrosão nas três condições estudadas. Na Figura 58 a e b, estão ilustradas a morfologia da corrosão das condições MR e MC respectivamente, pode-se observar pontos de corrosão localizadas com formato e profundidade semelhantes, dada a rápida capacidade de regeneração da camada passiva observada nos resultados dos ensaios de polarização. Na Figura 58 c e d estão apresentadas a superfície de uma das amostras MS após o ensaio de corrosão. Pode-se observar que a corrosão neste caso não é localizada, mas generalizada, de forma que quando a película passiva é quebrada e não mais regenerada a corrosão vai se espalhando pela superfície do material até o fim do ensaio de polarização.

Figura 58 - Morfologia dos pites formados no aço duplex UNS S31803 após os ensaios de polarização cíclica.



Legenda: Imagem de MO, a) MR; b) MC; c) e d) MS Fonte: Próprio Autor.

6 CONCLUSÕES

Conclui-se que o processo de conformação a frio aplicado nas chapas de aço inoxidável duplex UNS S31803 foi suficiente para gerar no material um efeito de encruamento crítico pretendido para análise. Da mesma forma, o processo de soldagem TIG aplicado após a conformação por dobramento possibilitou a obtenção de um aquecimento localizado no material, criando uma região encruada e termicamente afetada no material para a posterior análise das propriedades corrosivas e alterações microestruturais.

Conclui-se que os processos de conformação por dobramento e soldagem TIG aplicados ao material foram capazes de afetar substancialmente a microestrutura do material. O processo de conformação promoveu o encruamento do material e após o aquecimento localizado, pode-se constatar que ocorreu o desbalanceamento das fases, com aumento significativo da fração volumétrica de ferrita e precipitação de nitretos de cromo na matriz ferrítica da zona termicamente afetada. Conclui se ainda, que após o dobramento do material, houve indícios que sugerem a formação de martensita α ' induzida por deformação a frio a partir da austenita do aço duplex analisado.

Conclui-se que o processo de soldagem TIG aplicado ao material, após a conformação por dobramento, foi capaz de causar efeito deletério nas propriedades corrosivas do aço duplex UNS S31803, pelo aumento significativo da fração volumétrica de ferrita e consequente precipitação de nitretos de cromo na matriz ferrítica do material. Essas alterações prejudicaram significativamente a capacidade de regeneração da película passiva do material. Conclui-se ainda que alterações provocadas no material pelo processo de conformação por dobramento não foram capazes de, por si só, causarem efeito prejudicial as propriedades corrosivas do aço duplex UNS S31803.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se a simulação da construção de parte do corpo do hidrociclone, por conformação por estampagem ou calandragem e soldagem, sendo esses processos aplicados a fim de representar de forma mais fiel possível, o que é praticado na indústria. Tomar como referência, a configuração geométrica mais crítica do corpo do equipamento, a fim de investigar o comportamento corrosivo e mecânico do aço duplex UNS S31803 frente a esses processos de fabricação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, D. L. M. Estudo da formação e reversão da martensita induzida por deformação na austenita de dois aços inoxidaveis duplex. 2012. 147f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São paulo, 2012.

ALMEIDA, J. Introdução à indústria do petróleo. FURG-CTI, Rio Grande, 2006. 76 p.

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 interpasse nas propriedades do aço inoxidável duplex durante a soldagem pelo processo a arco submerso. **Soldag. Insp**. São Paulo, vol. 19, Nº. 02, p.114-124, abr./jun, 2014

ALVES, J. V. B. **Hidrociclone para a separação do óleo residual de água em refinarias**. 2012. 108f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos Escola de Química Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

AMARO, L. O. Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205 submetido a processo de soldagem. 2006. 72f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.

ANDRADE, M. B. et al. Análise microestrutural de junta soldada aço duplex.
IN: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO IFRJ (2011-2012)
- JIT, VI, 2012, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos... Disponível em:
http://ifrj.edu.br/sites/default/files/webfm/images/Engenharias.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2016

ARAÚJO, C. A. O.; SCHEID, C. M.; KLEIN, T. S.; LOUREIRO, J. B. R.; MEDRONHO, R. A. Eficiência de separação de hidrociclones para a separação de mistura óleo-água com alto teor de óleo: comparação entre resultados simulados e experimentais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS -ENEMP, XXXVII., 2015, São Carlos. **Anais...** São Carlos: ENEMP, 2015. p. 1-8.

BRESCIANI, Ettore. **Conformação plástica dos metais**. 6.ed. São Paulo: EPUSP, 2011. 254 p.

CAMERINI et al. Avaliação do ferritoscópio para quantificação de ferrita delta em aços inoxidáveis superduplex, p. 2491-2501. **In:72 ABM ANNUAL CONGRESS**, São Paulo, 2017.

CHAVES, S. J. Estudo eletroquímico da influência da energia de soldagem na resistência à corrosão de soldas do aço inoxidável superduplex UNS S32760. 2013. 118f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará Centro de Tecnologia, Fortaleza, 2013.

CORREA, G., F. Influência de fases intermetálicas precipitadas em aço UNS S31803 forjado na sua resistência à corrosão. 2015. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Graduação em Engenharia de Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

CRUZ, J. A. Avaliação da corrosão por polarização linear e por imersão sobre o aço inoxidável duplex SAF 2205. 2015. 70f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015.

ELHOUD, A.; EZUBER, H.; DEANS, W. Influence of cold work and sigma phase on the pitting corrosion behavior of 25 chromium super duplex stainless steel in 3.5% sodium chloride solution. **Materials and Corrosion**, Weinheim, v.61, n.3, p. 199 – 204, 2010.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, n.60, p. 1214-1219, 2009.

FONSECA, C. S. Influência do aporte térmico sobre a microestrutura e a susceptibilidade a formação de fase sigma no aço inoxidável duplex SAF2205. 2015. 105f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 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. **Revista Matéria**, Belo Horizonte, v.21, n.1, p. 227 – 234, 2016.

FREITAS NETO, R., G. **Estudo da recristalização do aço lean duplex LDX 2101, submetido a diferentes graus de redução por laminação a frio**. 2016. 111f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

GENTIL, Vicente. Corrosão. 3.ed, Rio de Janeiro, 1996. 345 p.

GIRÃO, I. F. **Caracterização da resistência à corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem**. 2008. 50f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pósgraduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, São Bernardo do campo, 2008.

GOMES, M. V. 2015. Avaliação eletroqúimica de resistência à corrosão uniforme do aço ABNT 1020 recoberto com níquel fósforo. 2016. 72f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Graduação em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016.

GUNN, Robert N. **Duplex stailess steel:** microestruture, properties and aplications. 3.ed, Abington, Cambridge, 2003. 219 p.

HAUPT, W et al. Análise das transformações metalúrgicas ocorridas na ZAC de aço inoxidável duplex UNS S31803 soldado pelo processo GMAW pulsado. **Revista Matéria**, Passo Fundo, v.22, n.1, p. 1 – 9, 2017.

KASSAB, E.; GUIMARÃES, M. G. B.; LUENGAS, L. O; GOMES, P.; BOTT, I.S. Correlação entre a resistência mecânica e a corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 submetido a diferentes taxas de resfriamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 22., 2016, Natal. **Anais...** Natal: CBECiMat, 2016. p. 5294-5304.

LEITE, A. M. S.; TERADA, M.; PEREIRA, V. F.; COSTA, I. Resistência à corrosão do aço lean duplex UNS S82441 submetido à soldagem por atrito com pino nãoconsumível. In: CONGRESSO ABRACO – INTERCORR XXX 2016, Buzios. **Anais...** Buzios: INTERCORR XXX, 2016. p. 1-10.

LUENGAS, L. O.; MOREJÓN, J. A. P.; REZENDE, M. C.; BOTT, I. S. I. Análise microestrutural da zta simulada na gleeble do aço duplex SAF 2205. In: CONGRESSO ANUAL - ABM, 71., 2016, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABM, 2016. p. 956-965.

MAGNABOSCO, R.; ÁVILA, C. C.; RABECHINE, F. M. Influência do trabalho a frio na formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**., São Paulo, v.9, n.3, p. 190-196, jul./set. 2012.

MARIANO, N. A. et al. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **REM: R. Esc. Minas.**, Ouro Preto, v.59, n.1, p. 135-139, jan./mar. 2006.

MARINS L.P.M. et al. LDA and PIV Characterization of the Flow in a Hydrocyclone Without an Air-Core. **Journal of Petroleum Science and Engineering.** Rio de Janeiro, v.70 p. 168 –176. nov. 2009

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; HARA, P. L. T. Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super duplex ASTM A890 GR 6A. In: CONGRESSO ANUAL - ABM, 59., 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 2004. p. 1-18.

MENEZES, J.W.A, et al. Efeito da energia de soldagem sobre a fração volumétrica da fase ferrítica no aço inoxidável duplex UNS S31803. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS - UFCE., 2005, Ceara. **Anais...** Ceara: UFCE, 2005. p. 1-6.

MESQUITA, Eduardo; RUGANI, Léo. **Estampagem dos aços inoxidáveis:** manual técnico Acesita associada a Usinor. [ed]. São Paulo, 1997. 51 p.

MODENEZI P. M.; GIRÃO, I. F.; MAGNABOSCO, R. caracterização da tenacidade e resistência a corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF2205) após soldagem. 2008, São Paulo. **Anais eletrônicos...** Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/238100100_CARACTERIZACAO_DA_TE

NACIDADE_E_RESISTENCIA_A_CORROSAO_POR_PITE_DO_ACO_INOXIDAVE L_DUPLEX_UNS_S31803_SAF2205_APOS_SOLDAGEM_Paulo_Melo_Modenezi1 >. Acesso em: 20 set. 2018

MORAES, C. A. C.; et al. Desenvolvimento de hidrociclones para altos, médios e baixos teores de óleo. **Boletim Técnico para Produção de Petróleo**. Rio de Janeiro, v.3, n.2, p. 259-287, mai. 2009.

NUNES, E. B. et al. Estudo dos efeitos da restrição na microestrutura, microdureza e tenacidade em juntas soldadas em aço inoxidável duplex. **Soldag. Insp.** São Paulo, v.16, n.2, p.156-164, abr./jun. 2011.

NUNES, E. B. et al. Influência da energia de soldagem na microestrutura e na microdureza de revestimentos de aço inoxidável duplex. **Soldag. Insp.** São Paulo, v.17, n.2, p.114-122, abr./jun. 2012.

OIKAWA, P. M. V. Estudo do desempenho de aços inoxidáveis modificados para aplicação em meios corrosivos do processamento primário do petróleo. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PANNONI, F. D. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. 6 ed. GERDAU, [s.l], 2015. 76 p.

PARDAL, J. M.; SOUZA, G. C.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; FERREIRA, M. L. R.; MARTINS, L. M.; SAMRA FILHO O. A. Caracterização e avaliação da resistência à corrosão na soldagem de tubulação de aço inoxidável duplex UNS S31803 pelo processo a arco submerso. **Soldag. Insp**. São Paulo, v.16, n. 4, p.310-321, out./dez. 2011.

PEREIRA, V.; SABARÁ, E. W. F.; CALDEIRA, L.; OLIVEIRA, J. R.; BUENO, A. H. S. Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis duplex e super duplex em soluções simuladoras de água do mar. **Revista Virtual Química,** 2017, v. 9. n. 6, p. 2442-2463. Data de publicação na Web: dez. 2017.

PEREIRA, P. A. S. Efeito da energia de soldagem na microestrutura de um aço inoxidável duplex e super duplex. 2009. 134f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campo dos Goytacazes, 2009.

PETROBRAS. **Fatos e dados:** confira nossas reservas provadas em 2016. [s.l], jan 2017. Disponível em: < http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/nossas-reservas-provadas-em-2016.htm>. Acesso em: nov. 2017.

RIBEIRO, R. F. Avaliação da resistência a corrosão de uma junta de aço inoxidável duplex UNS S31803 soldada por processo a fricção com pino consumível. 2014. 91f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. SENATORI, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L316L. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v.60, n.1, p. 175-181, jan./mar. 2007.

SOUZA, C. S; et al. 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. **Soldag. Insp.** São Paulo, v. 18, n. 3, p. 257-267, jul./set. 2013.

TAVARES, S., S., M. Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel UNS S32304. **Materials Research**, Niterói, v.17, n.2, p. 381 – 385, 2014.

VASCONCELLOS, P. I. G.; ROSENTHAL, R.; PARANHOS, R. P. R. Estudo da soldagem de tubos de aço inoxidável duplex e superduplex na posição 5G. **Soldag. Insp.** São Paulo, v. 15, n. 3, p.191-199, jul./set. 2010.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas de corrosão**. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 162 p.