



ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL UNS S32750
SOLDADAS PELO PROCESSO SEMIAUTOMÁTICO MIG/MAG COM DIFERENTES
APORTES TÉRMICOS E SUA INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Alana Mendonça de Farias

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro
Setembro de 2014

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL UNS S32750
SOLDADAS PELO PROCESSO SEMIAUTOMÁTICO MIG/MAG COM DIFERENTES
APORTES TÉRMICOS E SUA INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Alana Mendonça de Farias

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc.

Prof^a. Annelise Zeemann do Pinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2014

Farias, Alana Mendonça de

Análise Microestrutural de Juntas de Aço Inoxidável UNS S32750 Soldadas pelo Processo Semiautomático MIG/MAG com diferentes Aportes Térmicos e sua Influência na Resistência à Corrosão/ Alana Mendonça de Farias. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

VIII, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 82-92.

1. Soldagem em aço superduplex. 2. Corrosão sob tensão. 3. Reativação eletroquímica potenciocinética. I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

***“O temor do Senhor ensina a sabedoria,
e a humildade antecede a honra.”***

Provérbios 15:33

Agradecimentos

A Deus que me ajudou dando força e coragem pra eu não desistir da caminhada, sobretudo nos momentos mais difíceis. Através Dele é possível conseguir a verdadeira sabedoria.

Aos meus pais, Manoel e Elizabete, pelo amor e carinho. Eles me deram a melhor educação que eu poderia ter nesta vida, com eles aprendi a ser justa e a respeitar as pessoas como elas são. Meus pais, meus maiores exemplos de determinação e coragem.

Às minhas irmãs, Amanda e Andressa, pela compreensão e amor que temos uma pelas outras. Com vocês a vida se torna muito mais alegre.

Ao meu esposo Valber, pelo amor, paciência, compreensão, ajuda etc. Você, meu amor, foi um presente de Deus para mim.

Aos familiares que me receberam no Rio de Janeiro e me acolheram em suas casas. Em especial, Tia Neuza e Emília Cristina. Muito obrigada pelo carinho e receptividade.

Aos amigos que estiveram comigo nos grupos de estudos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecimento especial ao professor Oscar Rosa Mattos, pela oportunidade de desenvolver este trabalho sob a sua orientação e a Kioshy Santos de Assis que me ajudou expressivamente na execução deste trabalho.

A todos os funcionários do Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) pela contribuição nos ensaios realizados.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo empenho e dedicação no compartilhamento do conhecimento.

Ao LNDC pela infraestrutura oferecida e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL UNS S32750
SOLDADAS PELO PROCESSO SEMIAUTOMÁTICO MIG/MAG COM DIFERENTES
APORTES TÉRMICOS E SUA INFLUÊNCIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Alana Mendonça de Farias

Setembro/2014

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como objetivo analisar a metalurgia física da soldagem de um aço superduplex, UNS S32750, soldado pelo processo MIG/MAG semiautomático com diferentes aportes térmicos, focando na influência da precipitação de fases secundárias na resistência à corrosão. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia ótica e eletrônica de varredura para identificação das fases e análise das regiões onde ocorreu corrosão preferencial. O ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética em dupla varredura (DL-EPR) detectou a susceptibilidade à corrosão localizada e o teste de corrosão sob tensão (CST) por flexão em quatro pontos mostrou as regiões preferenciais de formação de trincas. A distribuição, morfologia e composição química da γ e dos nitretos de cromo devem ser bem analisadas, pois possuem forte influência no desempenho de uma junta soldada. A dissolução anódica que ocorre durante a reativação no ensaio DL-EPR acontece preferencialmente nos contornos de grão da γ_2 , contudo, esta dissolução está associada à composição química local. O teste de CST mostrou que todos os corpos de prova apresentaram trincas, sendo que nas juntas soldadas com os aportes 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm elas estavam presentes em regiões interpasses (linha de fusão entre passes), enquanto que na junta soldada com o aporte 2,0 kJ/mm elas se apresentaram na região interpasse com ramificação para o interior do passe. Os resultados indicaram que a utilização do aporte de calor 1,2 kJ/mm mostrou-se mais adequado.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF STAINLESS STEEL UNS S32750 JOINTS
WELDED BY SEMIAUTOMATIC PROCESS MIG/MAG WITH DIFFERENT HEAT
INPUT AND THE INFLUENCE ON CORROSION RESISTANCE

Alana Mendonça de Farias

September/2014

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Materials and Metallurgical Engineer

This work aims to analyze the physical metallurgy of superduplex steel welded joint, UNS S32750, welded by the semiautomatic GMAW process with different heat input, focusing on the influence of secondary phases precipitation on corrosion resistance. Microstructural characterization was performed by optical and scanning electron microscopy to identify the phases present in the welding and to analyze the regions of preferential corrosion. The Double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation test (DL-EPR) was capable of detecting susceptibility to localized corrosion and the four point bend testing showed preferential crack formation in the welded joints. Distribution, morphology and chemical composition of γ and chromium nitrides should be well analyzed, as they are very important to the performance of superduplex stainless steel welded joint. The anodic dissolution that occurs during reactivation in DL-EPR test arises preferentially at the grain boundaries of γ_2 , however, this dissolution is associated with the local chemical composition. The Stress Corrosion Testing showed that all specimens presented cracks, in the welded joints with heat inputs of 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm, which the cracks arose in the interpass zone and with heat input of 2,0 kJ/mm, they were in the interpass zone branching into the pass. The results showed that the heat input of 1,2 kJ/mm is the most suitable.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 3 |
| 2.1 Aços Inoxidáveis | 3 |
| 2.1.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos | 5 |
| 2.1.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos..... | 6 |
| 2.1.3 Aços Inoxidáveis Duplex..... | 6 |
| 2.2 Metalurgia Física do Aço Duplex | 9 |
| 2.3 Metalurgia Física da Soldagem no Aço Duplex | 12 |
| 2.4 Processo MIG/MAG ou GMAW – <i>Gas metal arc welding</i> | 18 |
| 2.5 Precipitação nos Aços Inoxidáveis Duplex | 21 |
| 2.5.1 Fase Sigma (σ)..... | 22 |
| 2.5.2 Fase Chi (χ)..... | 26 |
| 2.5.3 Carbeto (Cr_{26}C_3) e Nitretos (Cr_2N , CrN)..... | 27 |
| 2.5.4 Austenita Secundária (γ_2)..... | 29 |
| 2.6 Resistência à Corrosão Localizada dos AID e AIDS..... | 32 |
| 2.7 Ensaio Eletroquímico DL-EPR..... | 35 |
| 2.8 Corrosão Sob Tensão por Sulfetos..... | 38 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 41 |
| 3.1 Material Utilizado..... | 41 |
| 3.2 Soldagem dos Tubos..... | 41 |
| 3.3 Caracterização Microestrutural..... | 43 |
| 3.3.1 Microscopia Ótica (MO) | 43 |
| 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 44 |
| 3.4 DL-EPR (Reativação Eletroquímica Potenciocinética em Dupla Varredura) | 45 |
| 3.5 Corrosão sob Tensão - Flexão em Quatro Pontos..... | 46 |
| 3.6 Microdureza Vickers | 49 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 4.1 Microscópio Ótico - Identificação e Quantificação das fases | 50 |
| 4.2 DL-EPR..... | 61 |
| 4.3 Microdureza Vickers | 69 |
| 4.4 CSTS - Flexão em Quatro Pontos | 72 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 80 |
| 6. REFERÊNCIAS | 82 |

1. INTRODUÇÃO

Após o anúncio da descoberta de petróleo nos campos chamados de “pré-sal” feito pela Petrobras em 2006, a demanda por materiais que apresentem boas propriedades mecânicas aliadas à elevada resistência à corrosão aumentou. A grande dificuldade tecnológica para a extração de petróleo do pré-sal está relacionada com as altas concentrações de CO₂ e H₂S e aos elevados teores de Cl⁻, além de suportar grandes pressões em regimes trativos de carregamento.

Os aços inoxidáveis são muito versáteis nas suas possibilidades de aplicações e isto se deve, principalmente, ao fato de serem Fe-Cr-Ni, podendo ainda conter outros elementos de liga, tais como: molibdênio, manganês, silício, cobre, titânio, nióbio, vanádio e nitrogênio. A composição química dos aços inoxidáveis permite obter uma ampla faixa de propriedades mecânicas combinadas com excelente resistência à corrosão [1,2].

O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão desses aços, pois, devido sua afinidade química pelo elemento oxigênio quando em contato com o ar atmosférico ou outro ambiente oxidante existe a tendência de se formar rapidamente uma camada de óxido de cromo (Cr₂O₃) na superfície dessas ligas. Essa camada protetora é formada quando existe adição de Cr em percentuais mínimos que variam entre 11%-12% [3,4].

Esta família de aços pode ser dividida em diferentes grupos de acordo com a sua microestrutura. São eles: ferrítico, martensítico, austenítico e duplex (austeno-ferríticos). Desses grupos, os austeníticos, ferríticos e duplex constituem a maioria dos aços utilizados, principalmente, na indústria química e petroquímica, na fabricação de peças de instrumentos de precisão e de bens duráveis.

Do ponto de vista prático, a utilização desses aços exige a união entre duas partes metálicas e para isto podem ser utilizadas diversas operações de soldagem, haja vista que é o principal processo industrial de união entre dois metais devido à sua relativa simplicidade operacional [5,6]. Esta operação e outras afins afetam mecânica, térmica e metalurgicamente, em geral de forma intensa, a região soldada (metal de solda, onde há a fusão metálica propriamente dita) e regiões vizinhas a ela (regiões onde não há fusão, mas atingiram-se intervalos de temperaturas em que transformações de fases e/ou de morfologia das mesmas podem acontecer). Segundo Houldcroft [7], cada processo de soldagem deve preencher os seguintes requisitos: gerar uma quantidade de energia, chamada de aporte térmico (dada pelo produto entre a corrente, tensão e eficiência térmica, dividido pela velocidade de soldagem),

capaz de unir dois materiais, similares ou não; remover as contaminações das superfícies a serem unidas; além disso, deve-se ainda evitar que o ar atmosférico contamine a região durante a soldagem e propiciar o controle das transformações de fases para que a solda alcance as propriedades desejadas, sejam elas físicas, químicas ou mecânicas [4,6,7].

Com o estudo e desenvolvimento da soldagem dos aços inoxidáveis houve a evidência de diversas fases e/ou microconstituintes secundários que podem se formar quando o material é exposto a certas faixas de temperaturas (500°C-1000°C) e cujo aparecimento é prejudicial, principalmente, para a resistência à corrosão. Entre estas fases e microconstituintes estão a fase sigma (σ), os carbeto de Cr (notadamente, do tipo Cr_{23}C_6), a fase chi (χ) e os nitretos de Cr (tipos Cr_2N e CrN) [8].

Com base nessas informações, vários trabalhos estão sendo desenvolvidos com o intuito de avaliar a influência das diferentes microestruturas presentes nas regiões de uma junta soldada. Em geral, são utilizados diferentes quantidades de energia (aportes térmicos) e processos de soldagem, testando a influência dos mesmos na redução das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. As pesquisas buscam também o desenvolvimento de técnicas não intrusivas que identifiquem o grau de degradação, seja ela mecânica ou de resistência à corrosão, de forma quantitativa para que providências sejam tomadas de forma planejada, no que se refere a reparos e/ou substituição de componentes ou equipamentos, evitando assim acidentes em serviço e paradas indesejadas de produção.

Entre os métodos utilizados para avaliar a resistência à corrosão localizada em juntas soldadas de aços inoxidáveis têm-se o método de Reativação Eletroquímica Potenciocinética em Dupla Varredura (DL-EPR), seguindo a norma ISO 12732, que foi desenvolvido com o propósito de ser um teste realizado em laboratório de forma simples e rápida, o qual permite avaliar de forma quantitativa a susceptibilidade à corrosão localizada nestes materiais. Esta técnica é baseada na estabilidade da camada passiva, ou seja, qualquer instabilidade microestrutural (presença de fases e/ou microconstituintes ricos em cromo e molibdênio, principalmente), que resulte em redução localizada da resistência à corrosão (locais susceptíveis à dissolução preferencial) este ensaio será capaz de detectar. Outro teste muito utilizado para qualificação de juntas soldadas de aços inoxidáveis, que operam em condições em que há ação combinada de um carregamento aplicado dentro de um ambiente corrosivo é descrito na norma ISO 7539-2. Este procedimento consiste na aplicação controlada de uma deformação constante através de flexão em quatro pontos (segundo procedimento descrito na norma ASTM G39) em presença de H_2S . O tipo de eletrólito, bem como a pressão parcial de H_2S é citado na norma ISO 7539-2 como

sendo de acordo com a norma NACE TM 0177. Seguindo a metodologia da norma ISO 7539-2 ter-se-á a possibilidade de avaliação de toda a seção transversal de juntas soldadas quanto à resistência à corrosão sob tensão pelo sulfeto [9,10].

O LNDC (Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem) possui uma linha de pesquisa voltada para a soldagem de aços inoxidáveis de nova geração (duplex e superduplex). Nestas pesquisas são avaliados os principais parâmetros de soldagem (aporte térmico, temperatura de interpasse, composição química do gás de proteção, uso de gás de purga), a composição química do consumível e também a avaliação das juntas soldadas tanto do ponto de vista da caracterização microestrutural quanto da determinação das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

O objetivo deste trabalho é fazer uma análise sobre a metalurgia física dos aços inoxidáveis superduplex, principalmente do aço de especificação UNS S32750, após soldagem semiautomática MIG/MAG, focando na influência da precipitação de fases secundárias deletérias na resistência à corrosão localizada e sob tensão por sulfeto.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis fazem parte de uma classe de materiais relativamente recente que surgiu no início do século XX, quase que simultaneamente em vários países. Na Alemanha (1912), Strauss e Mainer relataram a grande resistência à corrosão de uma liga de ferro e cromo com cerca de 8% de níquel que resistiu durante meses ao ataque de vapores de ácidos em laboratório. Na Inglaterra (1913), Bearley encontrou a melhor resistência à corrosão de um aço com 13% de cromo trabalhando no desenvolvimento de materiais para armamentos. Haynes, trabalhando com ligas do sistema Fe-Cr-Co nos Estados Unidos (1915), menciona a notável resistência à corrosão destas quando contêm pelo menos 10% de Cr e 5% de Cobalto [6].

Desde então, os progressos obtidos nos processos de fabricação e refino de ligas metálicas permitiram o desenvolvimento de aços inoxidáveis com diferentes composições químicas, microestruturas e propriedades químicas e físicas. A demanda para a exploração do pré-sal no Brasil contribui para o desenvolvimento de diversos produtos de aço inoxidável no setor de óleo e gás. Nos últimos anos, os aços inoxidáveis duplex têm recebido uma grande atenção devido à sua combinação de

boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, a um maior conhecimento do processo de fabricação e por apresentarem um preço cada vez mais competitivo, explicado tanto por um aumento geral de produção quanto pelo aumento recente do preço de elementos de liga (principalmente, o níquel – Ni). Estes fatores fizeram com que, atualmente, haja preferência ao uso dos aços duplex em detrimento dos aços inoxidáveis austeníticos e às ligas de níquel em certas aplicações [11,12].

A Figura 1 mostra a perspectiva do mercado mundial para utilização de aços inoxidáveis baseado no preço médio de Ni em US\$17.500/ton.

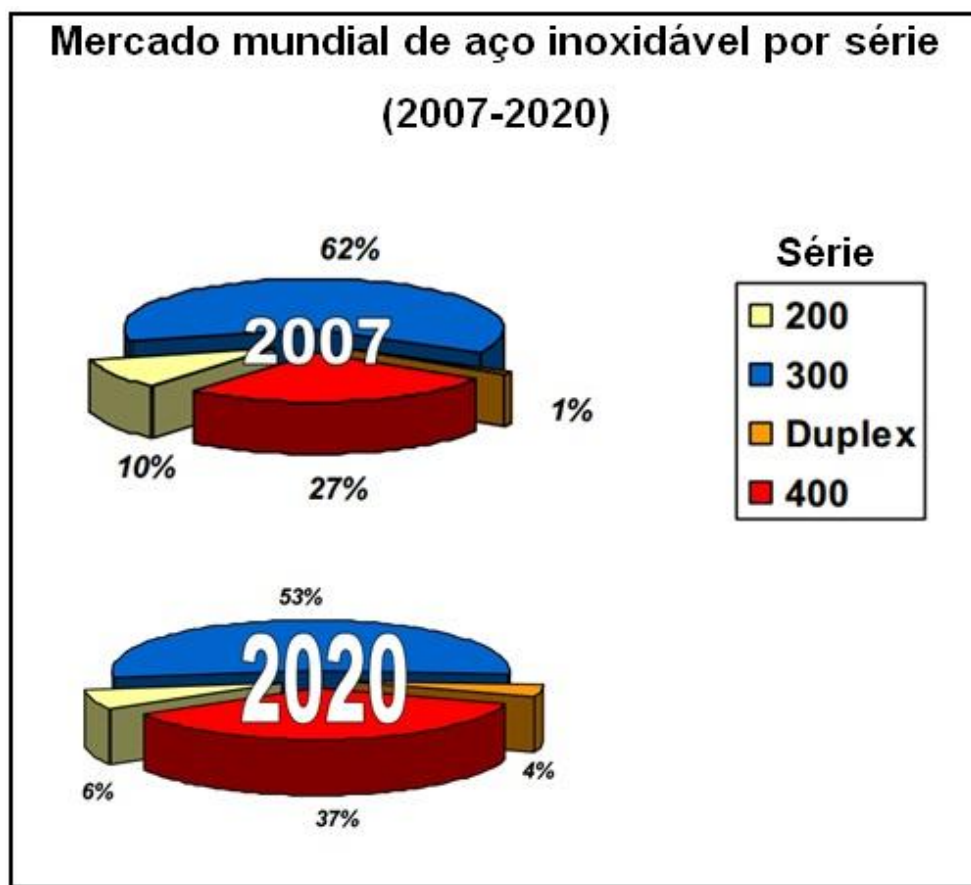


Figura 1: Perspectiva para a produção de aço inoxidável no mercado mundial (baseado no preço médio de Ni em US\$17.500/ton) [12].

Observa-se que em 2007 houve um domínio da classe 300 (aços inoxidáveis austeníticos) seguido da classe 400 (aços inoxidáveis ferríticos), classe 200 (aços austeníticos com alto manganês (Mn)) e duplex. A perspectiva para 2020 mostra um aumento de 9,5% ao ano do aço duplex, isto pode ser explicado pela alta do preço do níquel (Ni), utilizados em maior quantidade nos aços da classe 300 [12].

Embora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis seja, em geral, muito boa, isso não significa que sejam imunes a qualquer processo corrosivo [4]. Por isso, é

de suma importância o conhecimento de cada tipo de aço inoxidável e de suas principais características para que possam ser selecionados corretamente em função do tipo de solicitação mecânica e meio corrosivo. A Tabela 1 mostra as propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis.

Tabela 1: Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis [13].

| Tipo | Grau UNS | Temp [°C] | Módulo de Young [Gpa] | Calor Específico [J/kg.K] | Condutividade Térmica [W/Mk] | Coef. de Expansão Térmica Linear | |
|-------------|----------|-----------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| | | | | | | Temp [°C] | 16 ⁻⁶ /K |
| Ferrítico | S43000 | 20 | 205 | 480 | 22 | 20-100 | 10 |
| | S44700 | 20 | 205 | 480 | 21 | 20-100 | 10 |
| Austenítico | S30400 | 20 | 205 | 520 | 16 | 20-100 | 16 |
| | S08904 | 20 | 205 | 544 | 15 | 20-100 | 16 |
| Duplex | S31803 | 20 | 200 | 450 | 17 | 20-100 | 13,5 |
| Superduplex | S32750 | 20 | 200 | 470 | 16 | 20-100 | 13 |
| | S32760 | 20 | 200 | 500 | 15 | 20-100 | 13 |

2.1.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm entre 12% e 30% de cromo (Cr), baixo teor de carbono, em geral, bem inferior a 0,1%, apresentam ferro alfa (Fe α) em qualquer temperatura e não possuem temperatura de transformação alfa-gama. Por isso, não são endurecíveis por têmpera, qualquer que seja o tratamento térmico, podendo, entretanto, endurecer quando submetidos a trabalhos de deformação. Eles são magnéticos e apresentam baixo custo devido à inexistência de níquel em sua composição. São ligas contendo essencialmente elementos estabilizadores de ferrita como o cromo (Cr), silício (Si) e molibdênio (Mo), possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) [1,4,6].

Estes aços apresentam inúmeras complicações, tendo em vista sua metalurgia física e seu comportamento corrosivo. Entre esses problemas temos a fragilização à 475°C (decomposição spinoidal da ferrita α em α'), precipitação da fase intermetálica sigma (σ), em temperaturas entre 500°C e 800°C, sensitização (precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão), altas temperaturas de transição dúctil-frágil e baixa soldabilidade (principalmente devido ao crescimento excessivo dos grãos na zona termicamente afetada pelo calor), o que leva a perda de tenacidade e ductilidade. Como consequência, o controle do aporte de calor se torna fundamental,

sendo normalmente recomendados valores inferiores a 0,8 kJ/mm, o que limita a espessura do componente a ser soldado [14,15,16].

Com relação à influência dos principais elementos de liga na metalurgia física dos aços inoxidáveis ferríticos podemos destacar de forma resumida que: altas adições de cromo (Cr) resultam em ganho na resistência à corrosão em meios que utilizam ácido nítrico, porém, com perda de propriedades mecânicas, por exemplo, a resistência ao impacto; o nitrogênio (N), o nióbio (Nb), o alumínio (Al) e o titânio (Ti), quando adicionados, restringem o crescimento dos grãos; o molibdênio (Mo) aumenta sua resistência à corrosão por pite [16].

2.1.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Estes aços apresentam uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC) e contêm altos teores de estabilizadores da fase austenita (γ). Essa estabilização é conseguida, em qualquer temperatura, pela adição de pelo menos 7% de níquel (Ni) combinado com adições de manganês (Mn) e pequenas quantidades de nitrogênio (N). Sua composição em termos de percentuais em peso de cromo (Cr) e níquel (Ni) varia entre 16 a 26% e 6 a 22%, respectivamente [4].

Os aços austeníticos têm o campo de equilíbrio de fase γ estendido até a temperatura ambiente. Comparados aos aços ferríticos e martensíticos são os aços produzidos em maiores quantidades e, devido aos elevados teores de cromo (Cr) e às adições de níquel (Ni), são frequentemente considerados os mais resistentes à corrosão. Apresentam boa ductilidade, mas, no entanto, apresentam alto custo principalmente devido ao níquel (Ni) adicionado [17,18].

Todos os aços inoxidáveis austeníticos são materiais que apresentam boa soldabilidade, não sendo, em geral, necessário nenhum tratamento térmico das juntas após soldagem. A estrutura austenítica não apresenta temperatura de transição dúctil-frágil, sendo assim, teoricamente, imune à fraturas frágeis em qualquer que seja a temperatura [4].

2.1.3 Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) foram desenvolvidos para atender às necessidades da indústria química e petroquímica, para aplicações específicas envolvendo meios corrosivos mais agressivos, por exemplo, com a presença de H_2S , CO_2 em meios contendo concentrações elevadas de íons cloreto e

ainda em condições de altas temperaturas e pressões [19]. O principal atrativo desta classe de material é o fato de apresentarem excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

Atualmente, existem três grupos de aços inoxidáveis duplex: o primeiro deles agrupa as ligas praticamente isentas de nitrogênio ou com adições discretas, $\leq 0,15\%$ em peso, com percentuais em peso de Cr que variam entre 21% e 23%. Os aços pertencentes a este grupo são chamados simplesmente duplex (“*Duplex-DSS e Lean Duplex – LDX*”). O segundo grupo, englobando as ligas com teores de cromo maiores (até 25% em peso) e com consideráveis adições de nitrogênio (até 0,30% em peso), é conhecido como superduplex (“*SDSS – Superduplex Stainless Steel*”). O terceiro, com adições ainda maiores de nitrogênio se comparados ao segundo grupo (0,4% em peso) e com teores de cromo na ordem de até 28% em peso são chamados de hiperduplex [20,21].

Estes aços apresentam uma microestrutura formada por duas fases ferrita delta (δ) e austenita (γ) e a concentração volumétrica desejável de cada fase é próxima de 1:1. Essas proporções são obtidas conciliando o correto balanceamento de composição química, que envolvem percentuais em peso de cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo), tungstênio (W), cobre (Cu) e nitrogênio (N), com o processamento termomecânico, seguido por tratamento térmico de solubilização (“*Annealing*”). Existem expressões que agrupam os elementos de liga utilizados nos aços inoxidáveis duplex, superduplex e hiperduplex em alfa-gênicos (atrelados a um parâmetro empírico chamado de cromo equivalente [Cr_{eq}]) e gama-gênicos (atrelados a um parâmetro empírico chamado de níquel equivalente [Ni_{eq}]) [20, 22, 23]. As expressões matemáticas que descrevem os parâmetros empíricos, bem como a contribuição em peso percentual de cada uma dos elementos são descritas pelas equações 1 e 2 [24].

$$Cr_{eq} = (\%) Cr + 1,5(\%Si) + 1,4(\%Mo) + \%Nb - 4,99 \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = (\%)Ni + 30 (\%C) + 0,5(\%Mn) + 26(\%N - 0,02) + 2,77 \quad (2)$$

As principais funções dos principais elementos de liga constituintes dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos são:

Cromo: é o elemento responsável pela formação da película passiva, sua concentração em peso nos duplex é de no mínimo 22%. O cromo (Cr) estabiliza também a estrutura cúbica de corpo centrado, ou seja, ele é estabilizador da estrutura ferrítica. Todavia, é importante salientar que se deve controlar a concentração deste

elemento de liga, pois, em altas concentrações, ele promove a formação de compostos intermetálicos. Adição de Cr implica em aumento da resistência à corrosão generalizada e localizada, como também, diminui a taxa de propagação de pite. Elementos gamagênicos, como o níquel e nitrogênio devem ser adicionados para que o balanço das duas fases seja mantido [25,26,27].

Molibdênio: atua conjuntamente com o cromo (Cr) para formar a fase ferrítica. Em altas concentrações, assim como o cromo (Cr), contribui para geração de compostos intermetálicos, aumentando o campo de precipitação da fase sigma (σ), prejudiciais à liga [25]. Elevados teores de molibdênio, da ordem de 3% a 3,2% são necessários para obtenção de elevada resistência à corrosão localizada em meios ácidos e à corrosão por frestas em água do mar de zonas temperadas, não devendo ultrapassar o valor de aproximadamente 4% [28,29,30,31]. Mesquita et. al [32], em estudos com o aço inoxidável duplex, observou claramente a influência positiva da adição de 3% de molibdênio na resistência à corrosão por pite em soluções alcalinas contaminadas com íons cloreto.

Níquel: atua na formação da estrutura austenítica por provocar a mudança da estrutura básica do aço para cúbica de face centrada, além de atrasar a formação de fases intermetálicas. Teores ótimos de níquel são importantes para manter a proporção 1:1 de ferrita/austenita compensando o efeito do cromo e molibdênio após solubilização e resfriamento acelerado. Esse balanço é de grande importância para se ter resistência à corrosão como também boas propriedades mecânicas, visto que, menores teores de níquel levam a uma maior quantidade de ferrita e, conseqüentemente, diminuição da tenacidade [25,26].

Nitrogênio: é um elemento intersticial grande formador da estrutura austenítica, cerca de 30 vezes mais eficiente que o níquel (Ni). Além disso, o nitrogênio (N) garante a elevada resistência mecânica (pela formação de uma solução sólida com a base metálica). Este elemento retarda a precipitação de carbonetos de cromo em temperaturas de tratamento entre 675 e 900°C, devido à formação preferencial de nitretos, evitando-se um empobrecimento acentuado de cromo em regiões intergranulares nessas condições [25].

Como já citado anteriormente, a diferença básica entre os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AIDSD) consiste principalmente nas concentrações de cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N) que essas ligas apresentam e, conseqüentemente, no Índice de Resistência Equivalente ao Pite (PRE), parâmetro este que será abordado de forma sucinta à *posteriori* [33]. A Tabela 2 apresenta faixas dos percentuais em peso dos elementos de liga presentes em alguns aços duplex.

Tabela 2: Principais Aços Inoxidáveis Duplex Comerciais [34].

| Classificação do Aço (ASTM) | Cr (%) | Ni (%) | Mo (%) | N (%) | Cu (%) | W (%) |
|-----------------------------|-----------|---------|---------|-----------|---------|-------|
| UNS S31803 | 22,0 | 5,5 | 3,0 | 0,16 | - | - |
| UNS S32550 | 25,0-26,0 | 5,5-7,0 | 3,0-3,3 | 0,16-0,17 | 1,5-2,0 | - |
| UNS S32750 | 25,0 | 7,0 | 4,0 | 0,28 | - | - |
| UNS S32760 | 25,0 | 6,5-7,0 | 3,5-3,7 | 0,25 | 0,7 | 0,7 |
| UNS S32707 | 27 | 6,5 | 5 | 0,4 | - | - |

Os AID e AISD apresentam elasticidade duas vezes maior do que os aços ferríticos ou austeníticos e também alta resistência à corrosão sob tensão e corrosão intergranular, quando comparados aos austeníticos. Apresentam ainda alta tenacidade e ductilidade em comparação com os aços ferríticos e martensíticos [35, 36, 37, 38].

Esses aços possuem menos teor de níquel e a combinação disto com a alta resistência torna o aço duplex uma alternativa bastante atraente do ponto de vista técnico-econômica em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos e altas ligas de níquel, haja vista o custo do níquel no mercado internacional [36].

2.2 Metalurgia Física do Aço Duplex

Os aços inoxidáveis duplex são baseados no sistema Fe-Cr-Ni e, conforme visto anteriormente, as composições químicas desses aços têm sido ajustadas de forma que a microestrutura do metal base contenha percentuais próximos a 50% de ferrita (δ) e 50% de austenita (γ). Contudo, estes aços solidificam 100% como δ e para que este balanço de fases seja alcançado deve haver uma transformação parcial no estado sólido da δ para γ (processo controlado por difusão).

Em condições de equilíbrio, existe uma partição de elementos de liga de modo que os elementos estabilizadores da δ (cromo, molibdênio, tungstênio) se concentrarão no interior da δ , enquanto que, da mesma maneira, os elementos estabilizadores da γ (níquel, carbono, nitrogênio e cobre) estarão no interior da γ . [39]

A Figura 2 mostra a microestrutura típica de um aço inoxidável superduplex UNS S32750, onde podemos observar uma estrutura formada por lamelas alternadas de δ (fase escura) e γ (fase clara).

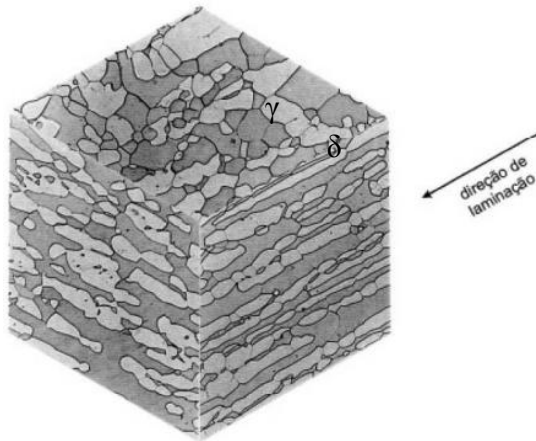


Figura 2: Microestrutura do AISD UNS S32750, como recebido [40].

Devido à grande quantidade de elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis duplex, a previsão da microestrutura deste aço é difícil, pois estes elementos modificam o diagrama de fase do sistema ternário Fe-Cr-Ni. Por isso, diversos pesquisadores desenvolveram formulações empíricas (Cr_{eq} e Ni_{eq} já analisadas no item 2.1.3) que tentam prever as frações de ferrita e austenita presentes.

O diagrama de fases pseudobinário do aço inoxidável duplex (Figura 3) mostra que as ligas que possuem cromo equivalente aproximadamente 1,85 vezes o seu níquel equivalente, ou mais, solidifica 100% δ . Os aços inoxidáveis duplex possuem essa relação por volta de 2,25 e 3,5.

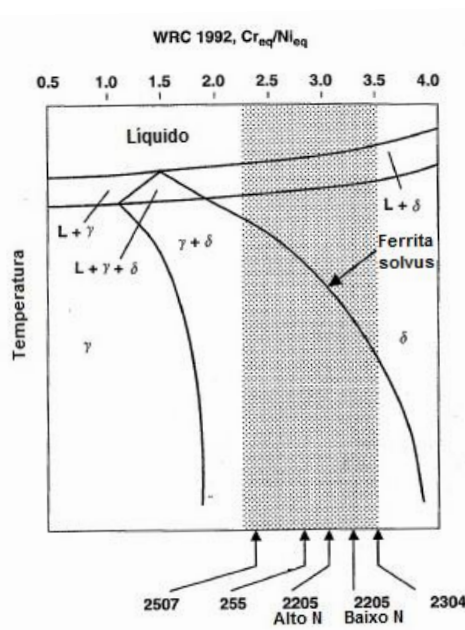


Figura 3: Diagrama de fases pseudobinário de composições do aço inoxidável duplex em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} . A região sombreada representa AID's comerciais [15].

ASSIS [39] mostrou em seu trabalho um diagrama de fases pseudobinário para os aços duplex e superduplex com as regiões que limitam as principais transformações que podem ocorrer nestes aços, isto pode ser visto na Figura 4.

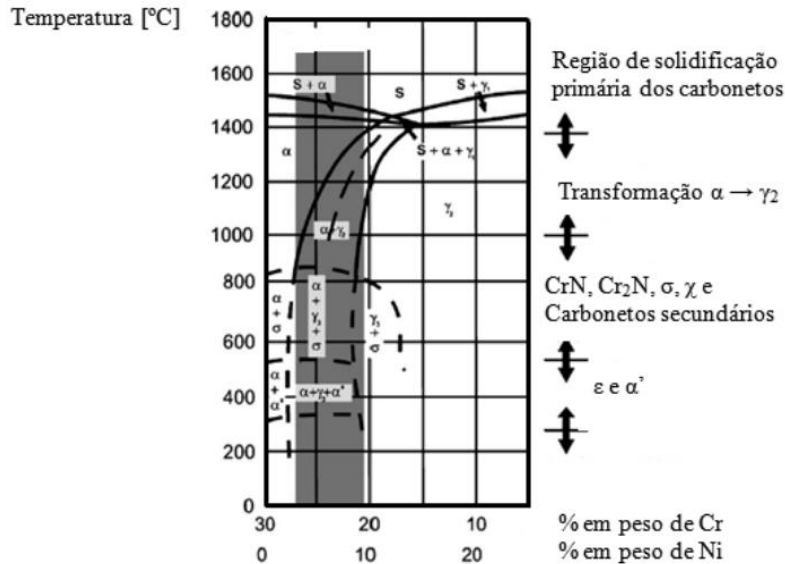


Figura 4: Diagrama de fases pseudobinário dos aços duplex e superduplex [39].

Os diagramas pseudobinários vistos acima mostram que em altas temperaturas (acima da linha ferrita *solvus*), as ligas permanecem totalmente δ . A γ irá nuclear e crescer abaixo da linha *solvus* (650°C-1200°C), ou seja, operações de recozimento ou trabalhos a quente geralmente são feitos em temperaturas abaixo desta linha, onde a austenita e ferrita podem coexistir em equilíbrio e, dependendo das condições de resfriamento, isentas de outras fases [15].

Em temperaturas mais baixas (300°C-650°C) a transformação da δ em γ pode não acontecer pelo processo de nucleação e crescimento. Neste intervalo de temperatura poderão ocorrer transformações adifusionais do tipo martensítico, ou seja, a difusão pode não mais contribuir para o equilíbrio das duas fases e, com isso, a proporção em peso das fases δ e γ não será mais alterada, seja qual for a composição e o balanço de fases presente, seria como se esta tivesse sido temperada. A temperatura abaixo da qual não há mais transformação controlada pelo processo difusional recebe o nome de temperatura efetiva de têmpera, conceito proposto por VITEK e DAVID [41,42].

Em aços inoxidáveis duplex, se a temperatura efetiva de têmpera for alta (próximo à temperatura da linha *solvus*), a microestrutura possuirá mais δ e conseqüentemente, mais difícil será alcançar o balanço de fases δ e γ com percentuais iguais devido à menor possibilidade de formação de γ e também de outras fases cujo

processo de nucleação e crescimento são controlados por difusão, como, por exemplo, fases secundárias intermetálicas deletérias (σ , χ , Cr_2N , CrN , etc.). Por outro lado, se a temperatura efetiva de têmpera for bem abaixo da temperatura *solvus* mais γ se formará e também haverá aumento na susceptibilidade de precipitação de fases secundárias intermetálicas deletérias. Na prática, a temperatura de processamento deve ser tão baixa quanto possível para que o balanço de fases de 1:1 entre δ e γ seja alcançado, porém, alta o suficiente para evitar a presença de fases intermetálicas indesejadas. Esta prática também minimiza a quantidade de nitrogênio em solução sólida na fase δ [15].

Logo, a microestrutura formada depende da composição química da liga, do tratamento termomecânico e das condições de resfriamento, pois, uma vez que as ligas são rapidamente resfriadas a partir do campo ferrítico, a formação da γ poderá ser suprimida.

2.3 Metalurgia Física da Soldagem no Aço Duplex

Conforme visto anteriormente, os aços inoxidáveis duplex solidificam como δ (Figura 5a). A partir do campo *solvus* da δ , durante o processo de solidificação, as fases δ e γ poderão apresentar morfologia completamente distintas, a saber: δ acicular, γ alotriomórfica, δ equiaxial e γ *Widmanstätten*, conforme pode ser visto nas linhas em destaque em verde e vermelho na Figura 5b [15].

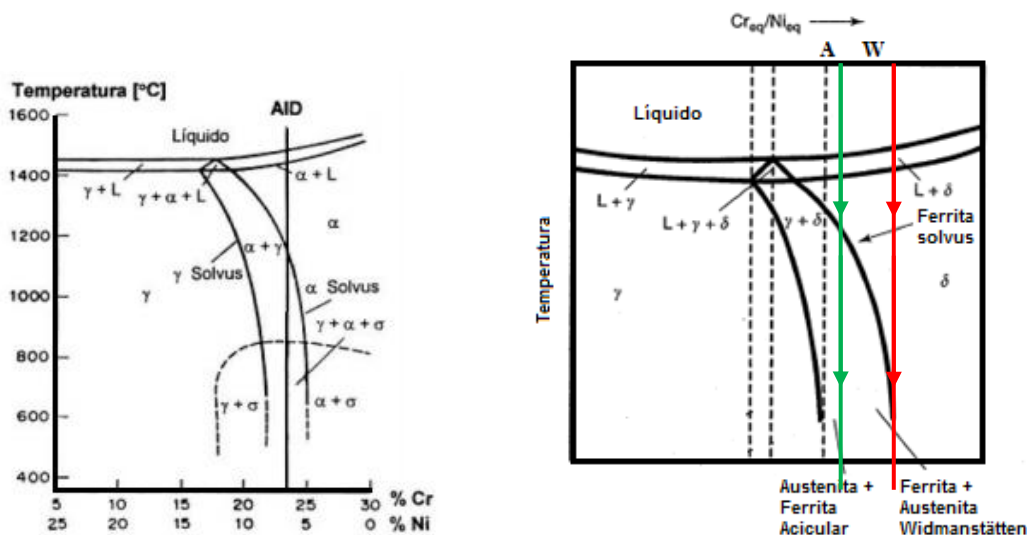


Figura 5: (a) Diagrama pseudobinário de uma liga de Fe-Cr-Ni com 70% de Fe. (b) Relação de tipos de solidificação para o diagrama de fases pseudobinário. Adaptados de [15].

A proporção das fases e a morfologia das mesmas dependerão da composição química (Figuras 5a e 5b) e, principalmente, do tratamento termomecânico e da taxa de resfriamento imposta.

Devido às transformações que ocorrem quando os aços inoxidáveis duplex são submetidos a aquecimentos e resfriamentos numa operação de soldagem, suas propriedades podem ser modificadas, seja por uma alteração da composição química das fases seja por uma alteração de sua microestrutura (relação δ/γ , morfologia entre as fases e/ou precipitação de fases indesejáveis). Estas alterações podem afetar expressivamente o desempenho da junta de maneira negativa. De forma prática, uma energia de soldagem elevada provoca uma baixa velocidade de resfriamento, favorecendo a precipitação de γ e também de fases secundárias. Por outro lado, uma baixa energia de soldagem, resulta em uma elevada velocidade de resfriamento, redução da cinética de precipitação de fases secundárias deletérias, mas, poderá reduzir significativamente a transformação de $\delta \rightarrow \gamma$, resultando numa relação δ/γ desfavorável. Outro ponto importante é que além da busca de um aporte de calor adequado, deve-se ainda considerar o fato de que na soldagem é frequente a necessidade de união de equipamentos e/ou componentes de grandes espessuras, em outras palavras, a soldagem é realizada com múltiplas camadas e multipasses, com isso a junta é submetida a vários ciclos térmicos, ou seja, múltiplos aquecimentos e resfriamentos ao longo da espessura que irá influenciar na microestrutura formada [23,43].

Na maioria dos casos, a precipitação de fases nesta classe de material está associada com procedimentos de soldagem, por isso é de grande importância conhecer a metalurgia física da soldagem dos aços inoxidáveis duplex e como as variáveis do processo influenciam nas alterações metalúrgicas. Entre as regiões de uma junta temos o metal de solda (região da poça de fusão), a ZTA (zona termicamente afetada) e o metal de base (região não afetada pelo calor).

A microestrutura da ZTA e do metal de solda, devido à composição química e ao histórico térmico, apresenta uma morfologia diferente da observada no metal de base não afetado termicamente, sendo, portanto, as regiões de maior interesse no estudo da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas. A Figura 6 mostra as modificações que podem ocorrer em uma junta soldada, na qual é possível observar que há regiões fundidas, parcialmente fundidas, de crescimento de grão ferrítico, de transformação parcial e regiões que não sofrem influência térmica.

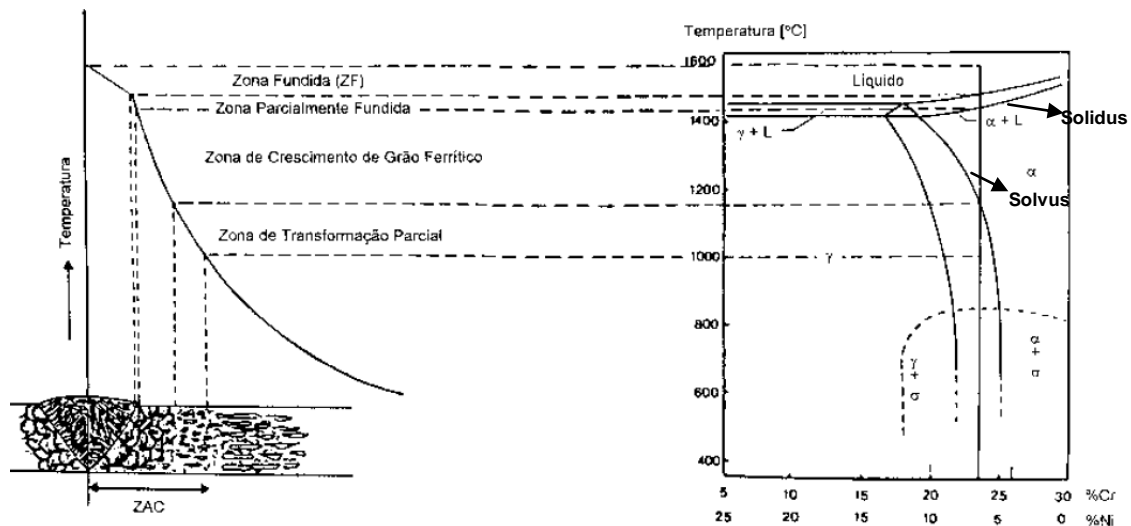


Figura 6: Diagrama esquemático das alterações microestruturais presente em cada região de uma junta soldada [44].

A zona termicamente afetada (ZTA) apresenta regiões submetidas a altas e baixas temperaturas. As regiões submetidas a altas temperaturas são delimitadas pelas temperaturas *solvus* e *solidus* da δ , onde o aço está completamente ferritizado. É nesta região que ocorre o crescimento de grão dependendo da temperatura e do tempo de permanência do material acima da linha *solvus* (Figura 6). Este crescimento de grão pode causar uma queda na tenacidade do material.

As regiões submetidas a baixas temperaturas apresentam como limite superior a temperatura *solvus* da δ , ou seja, estão no campo bifásico. Porém, com uma fração volumétrica final de γ que pode ser diferente da do metal de base. A quantidade e morfologia da γ precipitada dependem da velocidade de resfriamento, da composição química da liga e do tamanho de grão ferrítico [41]. A fração final de γ nestas regiões é maior do que nas regiões submetidas a altas temperaturas. Este fato reduz, consideravelmente, a precipitação intragranular de outro microconstituente secundário, o nitreto de cromo (Cr_2N e/ou CrN) pois, menores serão os percentuais em peso de N, na forma de solução sólida supersaturada, na δ delta. Contudo, dependendo da taxa de resfriamento e do fato de a migração de N da δ delta para γ ocorrer em forma do gradiente de composição química, a precipitação dos microconstituintes supracitados poderá ocorrer de forma intergranular nas interfaces $\delta - \gamma$. Na zona fundida, durante a solidificação, há um crescimento epitaxial e competitivo a partir dos grãos da ferrita da zona parcialmente fundida produzindo uma estrutura colunar grosseira de grãos ferríticos. Durante o resfriamento, poderá ocorrer a precipitação de outras fases secundárias, por exemplo, fase σ , χ , e nitretos de cromo (Cr_2N e/ou CrN).

É importante citar que as alterações microestruturais ocorrem em função dos múltiplos ciclos térmicos aos quais as juntas soldadas são submetidas durante a soldagem. As Figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, a diferença de temperatura que ocorre em diferentes pontos de uma junta soldada e um exemplo de ciclos térmicos sofridos por um ponto próximo à raiz durante uma soldagem multipasses.

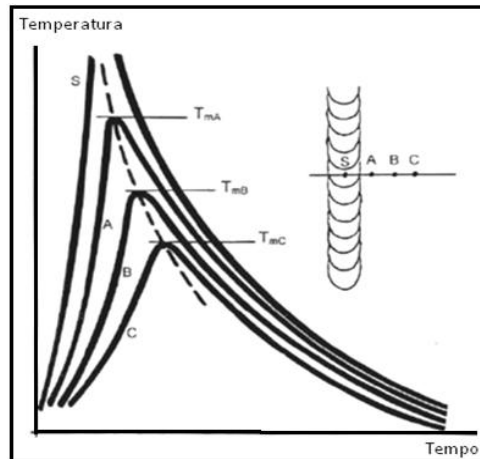


Figura 7: Ciclos térmicos de soldagem em diferentes pontos de uma junta soldada [41].

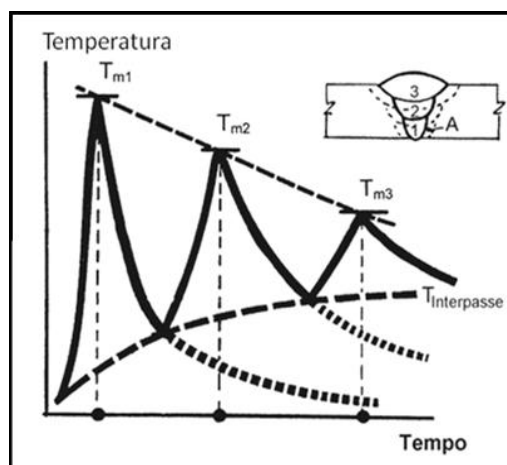


Figura 8: Exemplo de ciclos térmicos sofridos por um ponto próximo à raiz (ponto A) de uma solda multipasses [41].

Na Figura 7 observa-se que à medida que o ponto se afasta da solda, as temperaturas máximas são decrescentes e atingidas com certo atraso. O tempo de permanência acima de certa temperatura decresce no mesmo sentido. Teoricamente, as velocidades de resfriamento decrescem à medida que a distância aumenta. Já na Figura 8 observa-se que um ponto que está próximo à raiz sofre influência dos passes subsequentes, bem como a região interpasse. Logo, podemos destacar que durante a soldagem devem ser tomadas precauções, tais como, favorecer a difusão dos

elementos de liga de forma que elementos gamagêneos migrem para γ e os alfa gêmeos migrem para δ delta, como também evitar a formação de fases intermetálicas. A cinética de precipitação das fases intermetálicas e a sua influência na resistência à corrosão dependem da composição química local da região. Portanto, cada liga deve ser estudada visando conhecer o efeito da soldagem na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades do material [45].

Dessa forma, fazendo um estudo da microestrutura temos que a γ do metal de solda dos AID, geralmente, é formada a partir da δ e de acordo com sua morfologia pode se dividir em três tipos: alotriomórfica (nos contornos de grão da δ primária); Widmanstätten (placas laterais com crescimento a partir dos grãos da $\gamma_{\text{alotriomórfica}}$) e de precipitados intragranulares (também chamadas de γ_2). A morfologia da austenita depende do tamanho de grão ferrítico e taxa de resfriamento conforme visto anteriormente [43].

Em grãos ferríticos grandes, poucos núcleos são formados em elevadas temperaturas, no entanto, em baixas temperaturas, estas regiões ficam supersaturadas em elementos austenitizantes, de modo que a γ poderá nuclear e crescer na forma de Widmanstätten. Grãos finos aumentam o número de núcleos formados acima da temperatura de formação de Widmanstätten, facilitando o surgimento da morfologia alotriomórfica [46]. A Figura 9 ilustra os tipos de austenita citados.

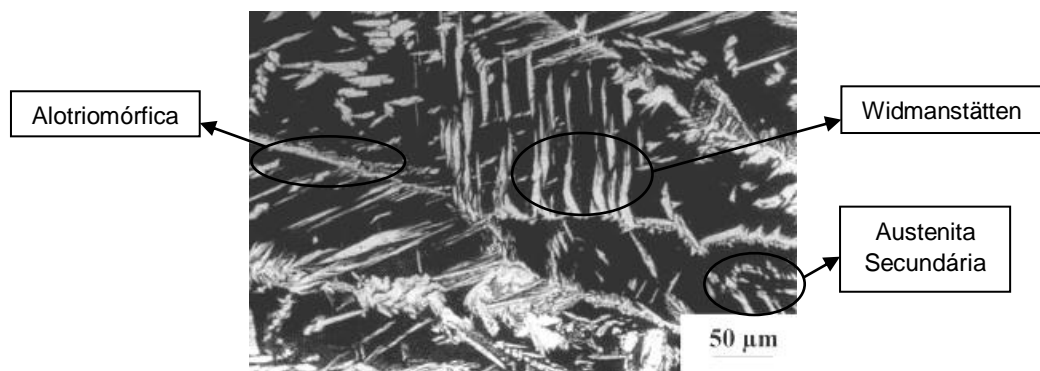


Figura 9: Microestrutura do metal de solda do aço inoxidável duplex UNS S31803 soldado com o processo GTAW. [47]

Os AID's, quando expostos a temperaturas entre 350°C e 1000°C, mesmo que por curtos intervalos de tempo, podem sofrer alterações microestruturais importantes, devido a precipitação de fases consideradas deletérias por comprometer as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material. A Tabela 3 mostra as

principais fases secundárias destes aços, suas estruturas cristalinas e faixas de temperaturas de precipitação.

Tabela 3: Principais fases secundárias do aço duplex [48].

| Fase | Estrutura Cristalina | Temperatura de precipitação (°C) |
|---|----------------------|----------------------------------|
| Nitreto (Cr_2N) | Hexagonal | 550-1000 |
| Carboneto (M_{23}C_6) | CFC | 550-900 |
| Sigma (FeCr) | Tetragonal | 650-1000 |
| α' (alto Cr) | CCC | 350-750 |
| Austenita Secundária | CFC | 600-1000 |

Os carbonetos, nitretos e a fase sigma σ são os que mais afetam negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos aços duplex. Estas fases aparecem mais facilmente devido à sua rápida cinética de precipitação [49,50].

A diferença básica entre os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) consiste, principalmente, nas concentrações de cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N) que essas ligas apresentam e, conseqüentemente, no Índice de Resistência Equivalente ao Pite (PRE), parâmetro este que será abordado à *posteriori* [33]. Alguns autores [16,51] dizem que os aços superduplex, por possuírem teores maiores de Cr e Mo, e em alguns casos de W, são mais susceptíveis à precipitação de fases do que os duplex. Logo, é oportuno fazermos a seguinte analogia: quanto maiores forem os valores de PRE maior será a susceptibilidade de precipitação de fases intermetálicas e, conseqüentemente, menor será a soldabilidade da liga.

Com base nessas informações, foi feito um estudo acerca da precipitação das principais fases secundárias que podem surgir em juntas soldadas do aço inoxidável superduplex a fim de se conhecer a real influência destas fases na resistência à corrosão, como também da influência dos parâmetros do processo MIG/MAG na formação destas.

2.4 Processo MIG/MAG ou GMAW – *Gas metal arc welding*

Neste tópico, fez-se uma análise do processo de soldagem utilizado neste trabalho. O GMAW é um processo de soldagem por fusão que utiliza um arco elétrico sob atmosfera protetora de um gás (ativo ou inerte, ou seja que interage ou não com a poça de fusão) entre um eletrodo consumível e a peça de trabalho. No Brasil, este processo de soldagem é denominado *MIG (Metal Inert Gas)* quando o gás utilizado é inerte (Argônio/Hélio). Por outro lado, se o gás for ativo (CO₂ ou misturas Ar/O₂/CO₂), o processo é chamado *MAG (Metal Active Gas)* [52,53].

Em comparação com outros processos de soldagem (eletrodo revestido, arco submerso e GTAW do inglês “*Gas Tungsten Arc Welding*” ou TIG) algumas vantagens podem ser citadas, entre elas: alta velocidade de soldagem, alta taxa de deposição, não há necessidade de remoção de escória (em alguns caso, entretanto, dependendo do tipo de consumível, parâmetros de soldagem e gás de proteção, poderá ocorrer a formação de uma fina camada de escória composta, principalmente, por oxigênio, manganês e silício, que deverá ser totalmente removida), menos distorção nas peças, a soldagem pode ser feita em todas as posições quando os parâmetros apropriados são utilizados. Por outro lado, este processo é mais complicado em termos, justamente, da seleção e ajuste de seus parâmetros devido ao seu maior número de variáveis e a forte inter-relação entre elas e a qualidade da poça de fusão e estabilidade de arco elétrico. A escolha incorreta destes parâmetros resulta em soldas tanto de baixa qualidade (geometricamente falando) quanto devido a problemas metalúrgicos e/ou operacionais, por exemplo, instabilidade do arco, falta de fusão ou de penetração, porosidade etc [54,55].

A seleção adequada do arame de solda em combinação com o gás de proteção produzirá o depósito químico que determina as propriedades físicas e mecânicas do metal de solda e, em alguns casos, dependendo da diluição, das regiões adjacentes a linha de fusão (região do metal de solda e do metal de base termicamente afetado pelo calor). Basicamente, existem cinco fatores principais que influenciam a escolha do arame para a soldagem MIG/MAG, são eles: composição química do metal de base, propriedades mecânicas do metal de base, gás de proteção empregado, tipo de serviço ou os requisitos da especificação do procedimento de soldagem aplicável e o tipo de junta [56].

Para o caso da soldagem de AID e AISD, a composição química do arame, independente da sua classificação, deve ser similar à composição química do metal de base. Ou seja, os elementos principais que conferem resistência à corrosão desses aços devem estar inseridos também na composição do arame, por exemplo, o cromo e

o molibdênio. A especificação AWS A5.9 é específica do arame sólido utilizado em soldagens MIG/MAG do aço inoxidável UNS S32750 e é classificado como ER 2594 [57].

O gás de proteção, segundo sua natureza e composição, tem uma influência preponderante nas características do arco, no tipo de transferência metálica, na velocidade de soldagem, na perda por projeções (respingos), na penetração e no formato do cordão de solda e no custo final da operação de soldagem. Outros fatores também sofrem influência do gás de proteção, por exemplo, a temperatura da poça de fusão, a perda de elementos químicos, a sensibilidade à fissuração e porosidade. As propriedades físicas e químicas dos gases como potencial de ionização, condutividade térmica, potencial de oxidação e tensão superficial, entre outras, definem as principais características operacionais do arco de soldagem e as propriedades da solda [58].

A adição de N_2 ao gás de proteção é considerada adequada quando provoca a redução intencional da fase ferrita. Hertzman [59] relata que para os AID e AISD o nitrogênio aumenta o campo austenítico permitindo uma maior fração volumétrica de elementos como cromo e molibdênio em solução sólida na austenita (aumentando a solubilidade). Com isso, haveria diminuição na cinética de precipitação de fases intermetálicas melhorando a tenacidade e a resistência à corrosão por pite. Outro efeito benéfico seria aumento da fração volumétrica de austenita, que é responsável pela solubilização de uma maior quantidade de nitrogênio evitando o aumento na tendência à formação de nitretos. De acordo com Kim [60] as soldas de AID e AISD, obtidas com a adição de N_2 no gás de proteção, mesmo em ambientes com alta concentração de cloretos, tem a sua resistência a corrosão por pite aumentada, fato este intrinsecamente relacionado com seu importante peso na equação que descreve o índice de resistência equivalente ao pite.

Utilizando gases de proteção sem nitrogênio, Pinto e Gomez [61,62] quantificaram os percentuais de ferrita de 50,04% e 57,25% em metais de solda utilizando aportes 0,67 kJ/mm e 1,4 kJ/mm, respectivamente. Segundo os autores, não houve a presença de nitretos. Todavia, Gomez [62] utilizando um consumível duplex conforme SFA A5.9 ER2209 com cerca de 0,14% de N observou valores de dureza do metal de solda mais elevados quando comparado com o metal de base, 265HV1 e 245HV1, respectivamente, esta variação foi explicada devido à presença de nitretos de cromo .

No nosso trabalho optou-se por utilizar os gases inertes argônio e hélio com o intuito de analisar a microestrutura formada no metal de solda sem que houvesse reação ou influência do gás de proteção [63].

Outro fator que influencia diretamente as transformações microestruturais em soldas e que é o parâmetro em estudo neste trabalho é o aporte térmico. Ele é definido como sendo a relação entre a potência que é a fonte geradora de energia que transfere calor à peça e a velocidade de deslocamento desta fonte (no caso em estudo o cabeçote de soldagem). É importante citar que este parâmetro é função da voltagem (V), corrente elétrica (I), velocidade de deslocamento da fonte (mm/s) e da eficiência da transferência (η) conforme visto na equação 3.

$$H = V \times I \times \eta / V_s \quad (3)$$

Onde H é o aporte de calor (geralmente apresentado em kJ/mm), V é a tensão em Volt, I a corrente elétrica em Âmpere, η a eficiência térmica de soldagem (parâmetro adimensional $0 < \eta < 1$) e V_s a velocidade de soldagem em mm/s.

Para um mesmo processo, a eficiência (η) pode ser considerada constante, pois traduz a parcela da energia efetivamente transferida à peça. Para $\eta=1$ (situação dificilmente atingida), toda a energia gerada pela fonte de calor é integralmente transferida e, para situações onde ocorrem perdas, $\eta < 1$. Estas perdas podem decorrer da energia calorífica perdida para o meio ambiente, da perda do material fundido para fora da poça de fusão (salpicos), do aquecimento por efeito Joule dos cabos. Embora a eficiência térmica contribua para diminuir o aporte de calor à peça, ele não pode ser em hipótese nenhuma, fator controlador do mesmo [64]. A Tabela 4 mostra a eficiência térmica de vários processos de soldagem. Alguns autores consideram a eficiência térmica do processo MIG/MAG como sendo 0,9 [65] e outros consideram como sendo 0,85 para muitas condições de soldagem [66].

Tabela 4: Eficiência Térmica de vários processos de soldagem [68].

| Processo de Soldagem | Eficiência Térmica |
|-----------------------------|---------------------------|
| Arco Submerso | 0,9 - 1 |
| Eletrodo Revestido | 0,7 - 0,85 |
| MIG/MAG | 0,7 - 0,85 |
| TIG | 0,2 - 0,8 |
| Feixe de elétrons | 0,8 - 0,95 |
| Laser | 0,4 - 0,7 |

De acordo com a norma Petrobras N-133 rev.L [57], uma atenção especial deve ser dada ao aporte térmico, principalmente em soldagem multipasses, pelo risco de precipitação de carbeto, nitreto e fases intermetálicas devido à permanência na faixa de temperaturas críticas conforme já visto anteriormente. A norma cita ainda que em nenhum caso o aporte térmico deve ser menor do que 0.5 kJ/mm, pois, um aporte térmico muito baixo aumenta a velocidade de resfriamento, resultando em baixa formação de austenita que pode ficar abaixo de 35%. O aporte térmico também não deve exceder a 1,5 kJ/mm, segundo a N-133 rev.L, exceto para o duplex 2205 no qual é permitido até 2,0 kJ/mm. Neste caso, maiores valores de aporte térmico de soldagem podem provocar a precipitação de fases secundárias deletérias, reduzindo as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Para Chehuan [10], o processo manual GMAW-P é extremamente dependente do soldador e pode levar a uma variação local de aporte de calor em função das diferentes posições de soldagem (plana, vertical descendente e ascendente e sobrecabeça). Para aportes mais baixos (0,8 kJ/mm), essa variação intrínseca da soldagem manual não apresenta grande impacto nas propriedades da junta, pois o aporte é mantido dentro da faixa de trabalho. No entanto, para faixas de aportes mais elevados (2,0 kJ/mm) qualquer variação pode levar a precipitação de fases intermetálicas, devido a uma redução na velocidade de resfriamento, elevando o tempo de permanência entre 1000°C e 600°C.

2.5 Precipitação nos Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex, devido à alta complexidade de composição química, constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis ($\Delta G \ll 0$), ou seja, microestrutura fora do equilíbrio, no estado solubilizado à temperatura ambiente. Qualquer adsorção de calor que eles recebam faz com que busquem uma condição mais estável energeticamente falando, que é conseguida através da precipitação de fases e/ou microconstituintes secundários (carbonetos e fases intermetálicas) [20,68,69].

A formação destes precipitados está associada a uma redistribuição ou concentração de elementos de liga em locais específicos (por exemplo, contornos de grão) e é favorecida pela imposição do material a certas faixas de temperatura (550°C e 1000°C), sendo muito comum na realização de procedimentos de soldagem e processamentos termomecânicos inadequados ou em tratamentos térmicos mal programados [15]. A Figura 10 representa de forma esquemática a localização de

precipitação mais provável dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, da fase sigma e dos nitretos de cromo (Cr_2N).

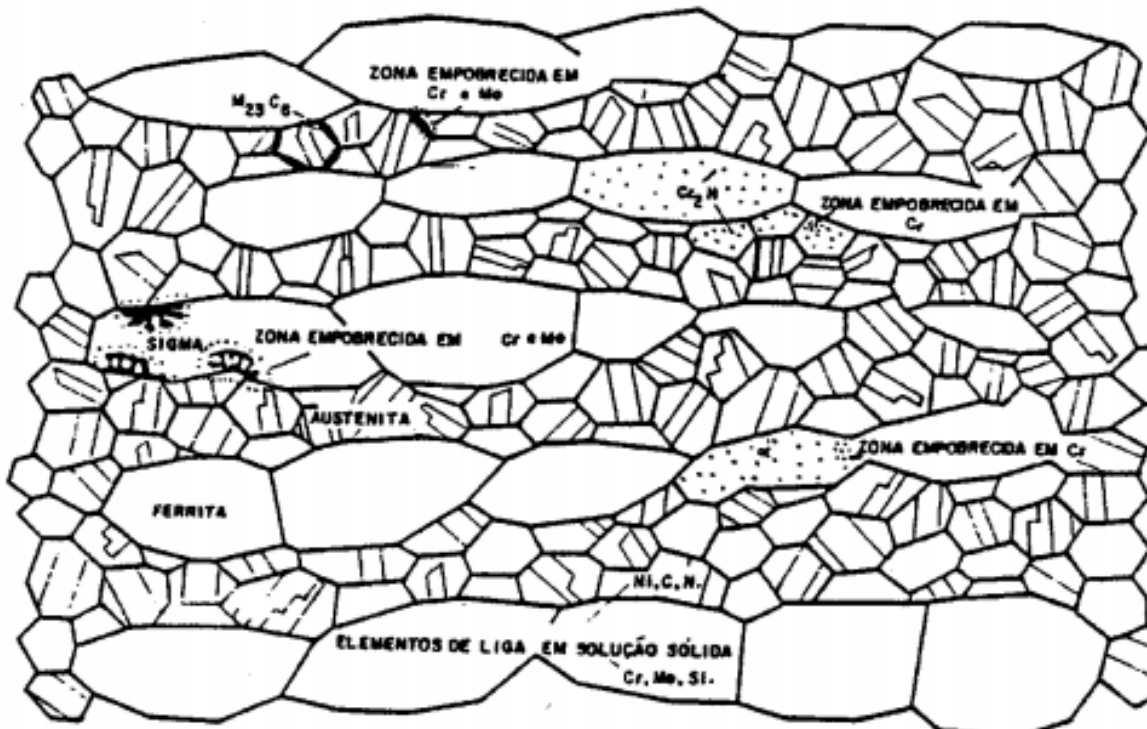


Figura 10: Representação das fases que afetam as propriedades de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex [16].

2.5.1 Fase Sigma (σ)

A fase sigma (σ) é um composto intermetálico, de baixa ductilidade, não magnético e apresenta uma célula unitária tetragonal. Ela precipita nas interfaces δ/δ ou δ/γ e cresce em direção à ferrita que fornece elementos de liga (cromo e molibdênio) para sua formação. Esse processo ocorre no estado sólido através de uma reação eutetóide do tipo: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$, onde γ_2 é uma austenita empobrecida de cromo e molibdênio se comparada com a austenita original [6,68].

Diferentes morfologias podem ser encontradas para a fase sigma, dependendo da temperatura de formação. Em temperaturas mais baixas (750°C) tem-se uma fase sigma com morfologia do tipo coral-like, temperaturas mais elevadas (950°C) resultam em uma fase sigma maior e mais compacta e em temperaturas de (850°C) uma estrutura intermediária é encontrada, como pode ser observado na Figura 11.

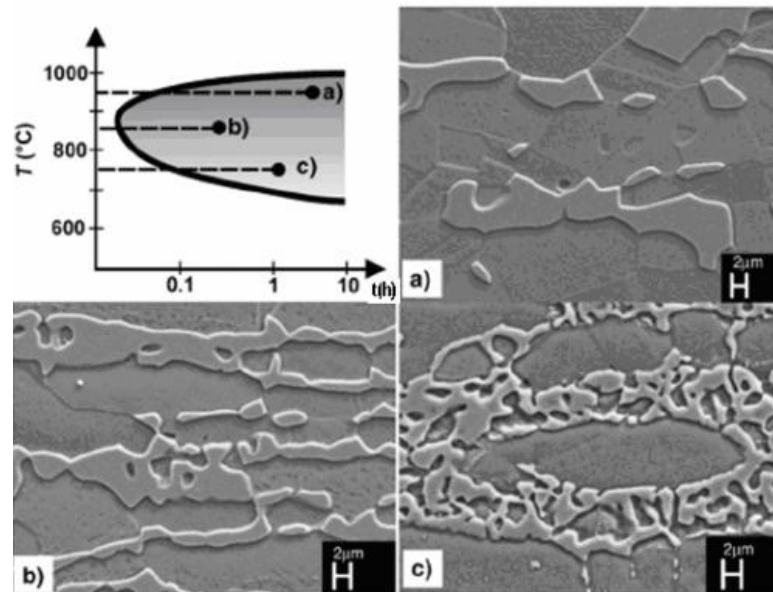


Figura 11: Diferentes morfologias da fase sigma após envelhecimento isotérmico: (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C [70].

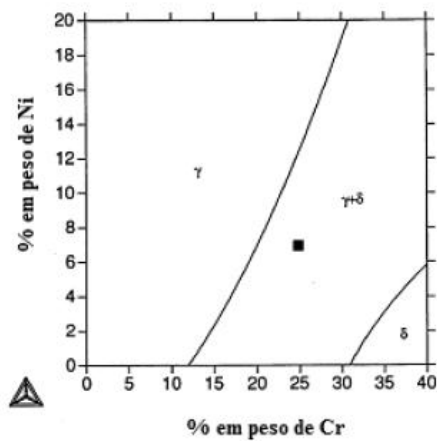
Ao analisar o efeito da presença de fase σ em acessórios para tubos à base de aços duplex SAF 2205, Borvik et al. [71] constataram, via ensaio de impacto Charpy V, que teores acima de 2% são suficientes para reprovar o material, pois a energia média absorvida não atendeu aos requisitos da norma NORSOK M630 utilizada para certificar materiais para tubulações na indústria de óleo e gás [72].

Silva e Avillez [73] citaram que esta fase é termodinamicamente estável a partir de aproximadamente 950°C, quando se verifica a máxima fração volumétrica de sigma na estrutura do aço. Acima deste limite, a fase sigma volta a ficar instável, pois esta é a temperatura de início da solubilização do aço inoxidável superduplex. Os precipitados podem ser dissolvidos novamente durante o tratamento térmico de solubilização. Para os aços inoxidáveis superduplex este tratamento deve ser realizado na temperatura de 1050°C ou acima. Poucos minutos entre 1050-1070°C são suficientes para os aços UNS S32550 e UNS S32750, já para os aços superduplex que contêm tungstênio, como o UNS S32760, a temperatura de 1100°C é recomendada [74].

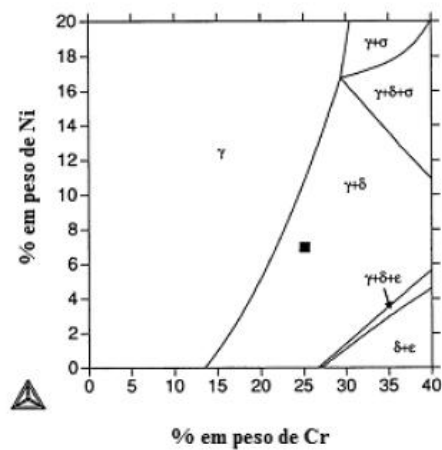
A cinética de precipitação no aço UNS S32750 é muito mais rápida devido à quantidade de Cr e Mo serem maiores quando comparados com outros aços duplex, por exemplo, o UNS S31803 [75]. Em estudos com o aço duplex SAF 2205, Lopez e colaboradores [51], mostraram que é possível se observar maior propensão à corrosão localizada, à corrosão sob tensão e também queda na ductilidade dos aços em que esta fase está presente. A perda de resistência à corrosão pode ser explicada devido ao enriquecimento de Cr e Mo na fase σ , deixando o contorno entre esta e a γ

empobrecida destes elementos e, conseqüentemente, causa um processo localizado de degradação devido o filme passivo ser menos protetor [8].

Estudos feitos por Nilsson [76] apresentam sistemas de seções isotérmicas Fe-Cr-Ni-Mo-N de um aço inoxidável superduplex SAF 2507 obtidos a partir do programa *Thermocalc* em temperaturas na faixa de 1200°-800°C. Ao analisar os diagramas da Figura 12 observa-se que há uma maior estabilidade no campo da fase sigma (σ) com o aumento do peso percentual de Cr. O molibdênio também é conhecido por aumentar o intervalo de estabilidade desta fase em altas temperaturas [77]. É importante citar que estes diagramas devem ser usados apenas de forma qualitativa, pois eles descrevem condições em equilíbrio, as quais raramente são encontradas na prática.



(a)



(b)

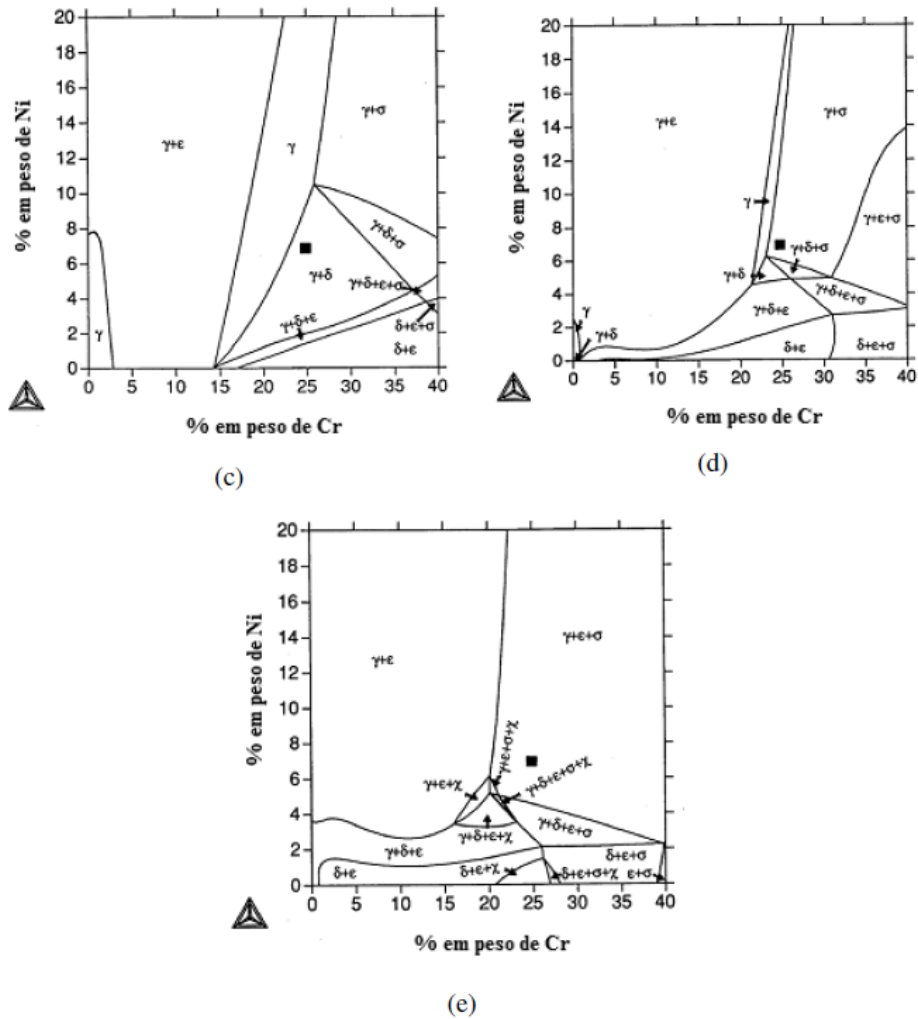


Figura 12: Sistemas de seções isotérmicas Fe-Cr-Ni-Mo-N de um aço inoxidável superduplex SAF 2507 obtidos a partir do programa *Thermocalc* em temperaturas na faixa de: a) 1200°, b) 1100°C, c) 1000°C, d) 900°C, d) 800°C [76].

A precipitação da fase sigma pode ocorrer no metal de solda como também na zona afetada termicamente em baixas temperaturas. De acordo com Wang [78], pequenas quantidades desta fase (cerca de 0,9%) foram encontradas com a utilização de aporte térmico mais alto (1,8 kJ/mm), quando se tem uma taxa de resfriamento mais baixa. ASSIS [39] cita em seu trabalho que a presença de fase σ reduz a tenacidade à fratura, diminui a energia de impacto Charpy, aumenta a dureza e os parâmetros relacionados aos testes de tração, por exemplo, limite de escoamento. A Figura 13 mostra a comparação dos valores de fases intermetálicas em percentual com o aumento da dureza e diminuição de energia de impacto Charpy V.

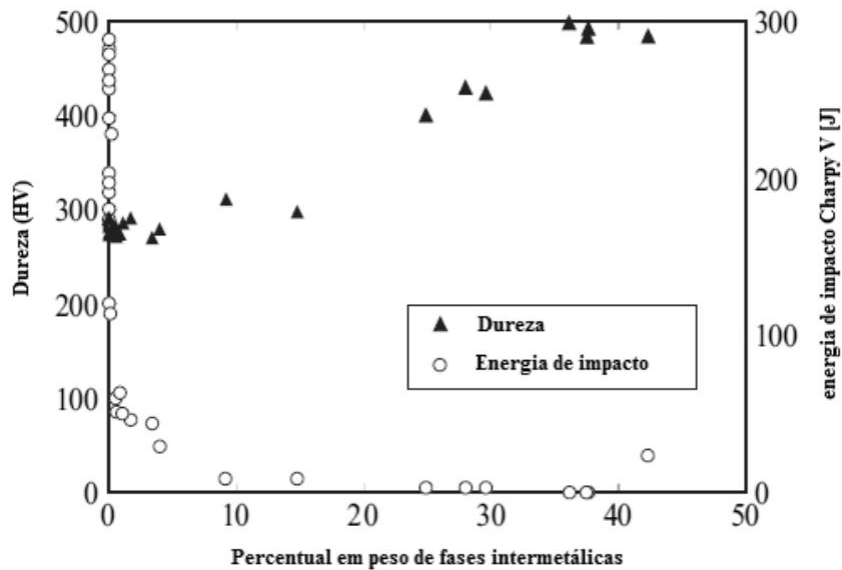


Figura 13: Comparação entre o percentual de fases intermetálicas e os valores de dureza Vickers e de energia de impacto Charpy V [39].

2.5.2 Fase Chi (χ)

A fase χ se forma preferencialmente nos contornos δ/γ , podendo ocorrer também nos contornos δ/δ , entre 700 e 900°C. É uma fase dura e frágil que pode comprometer as propriedades mecânicas do aço. Ela contém Mo, possuindo uma concentração significativamente maior do que na fase sigma. Este elemento, em geral, é necessário para a sua formação e está presente em praticamente todos os aços inoxidáveis duplex [6,10].

Esta fase é observada frequentemente como precipitação intermediária antes de se transformar na fase sigma. Mesmo em condições que não ocorra fase sigma nos AISD, deve ser esperada também uma perda de tenacidade significativa em função da presença da fase χ [74]. Esta fase desaparece depois de se tornar completamente rodeada tanto pela fase σ como pela γ recém-formada.

A Figura 14 mostra uma imagem obtida de um MEV em estudos feitos por Hong et. al. [75] com o aço UNS S32750. Ela indica a precipitação das fases χ e σ em condições de envelhecimento à 900°C por 10min, seguido por têmpera em água.

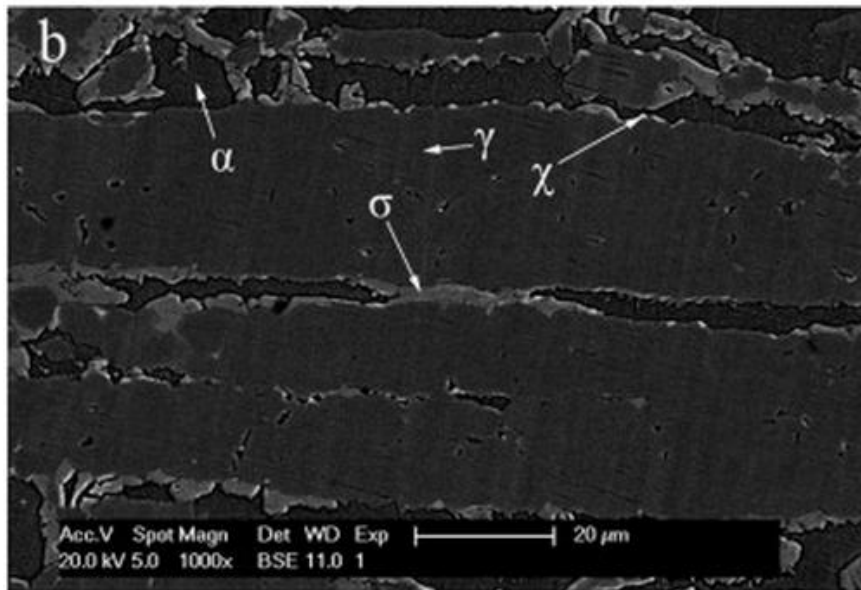


Figura 14: Precipitação das fases χ e σ em condições de envelhecimento à 900°C por 10min seguido por têmpera em água [75].

2.5.3 Carbetos (Cr_{26}C_3) e Nitretos (Cr_2N , CrN)

Os carbetos costumam precipitar antes das demais fases, devido à alta mobilidade do átomo de carbono (C), causando empobrecimento de Cr no contorno de grão. Dessa forma, ocorre o fenômeno conhecido por sensitização. Atualmente, o uso de quantidades cada vez menores de C nas ligas tem garantido pouca ou, eventualmente, nenhuma precipitação observável, principalmente em aços superduplex [76].

Os nitretos de cromo, por sua vez, podem apresentar duas composições químicas: Cr_2N ou CrN . Sua precipitação depende do teor de nitrogênio do aço, da quantidade de γ e, particularmente da velocidade de resfriamento quando o mesmo for exposto a temperaturas muito elevadas. Com o aumento do uso do nitrogênio como elemento de liga na composição química do aço duplex, e em particular do aço superduplex, o estudo da precipitação de Cr_2N no intervalo de temperatura 700°C-900°C tem se tornado mais importante [6,76].

Quanto mais alta a temperatura de solubilização, maior é a quantidade de δ . À medida que essa temperatura diminui a δ não comporta o N em solução sólida e, portanto, se a taxa de resfriamento for alta, o N não tem tempo suficiente para se difundir até o grão de γ adjacente. Com isso, haverá precipitação de nitretos de cromo no interior do grão da δ [79,80]. A Figura 15 mostra nitretos de cromo (Cr_2N e/ou CrN)

precipitados na matriz ferrítica de um aço inoxidável superduplex recozido à 1250°C por 40 minutos.

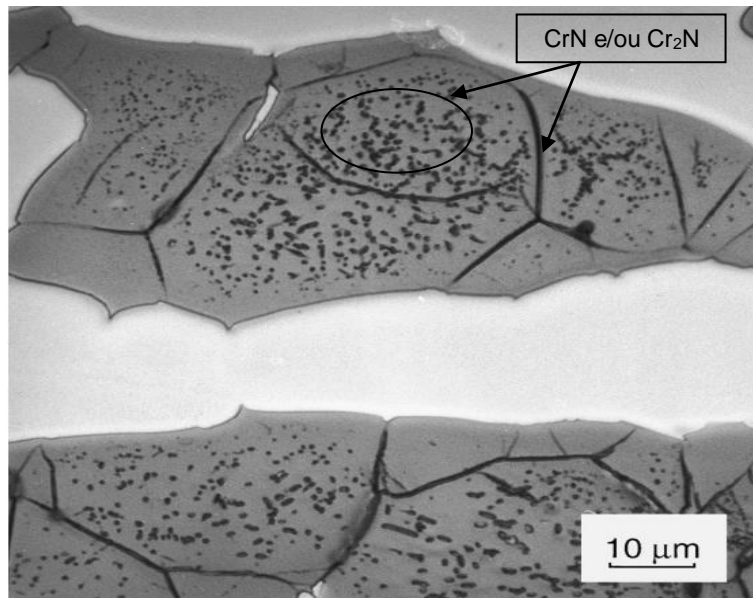


Figura 15: Nitretos de cromo precipitados na matriz ferrítica de um aço inoxidável superduplex recozido à 1250°C por 40min [81].

A presença de Cr_2N e/ou CrN tem sido frequentemente observada em aços inoxidáveis duplex por causa das mais altas quantidades de N e Cr. Em alguns casos, os nitretos são prejudiciais no que se refere à resistência à corrosão de materiais expostos a ambientes agressivos. Todavia, o risco de ocorrer iniciação de corrosão localizada depende da sua quantidade, tamanho e distribuição, como também de sua localização e regiões circunvizinhas [82,83]. A precipitação de nitretos pode causar empobrecimento de Cr e N na matriz ferrítica. Contudo, se um grande número de pequenas partículas é formado durante o resfriamento rápido, sem tempo suficiente para que haja difusão, é pouco provável que aconteça um gradiente considerável da composição na região ao redor deles. Estas observações indicam que o tamanho e distribuição destes precipitados podem influenciar no local de empobrecimento de Cr e N e, conseqüentemente, na susceptibilidade à corrosão localizada [82].

Em soldas e em suas zonas termicamente afetadas (ZTA's) podem ocorrer resfriamentos rápidos a partir de temperaturas próximas à linha *solvus* da δ , deste modo, há uma tendência destas áreas conterem mais δ do que o metal de base. O nitrogênio é muito mais solúvel na γ (cerca de 0,30% em peso) do que na δ (menos de 0,05% em peso) em temperaturas acima de 1040°C. Se a liga está em temperaturas abaixo da linha ferrita *solvus*, o nitrogênio se difunde da δ em direção à γ , se o

resfriamento é rápido o nitrogênio não consegue alcançar a γ e, conseqüentemente, poderá ficar preso no interior da δ formando precipitados [15,84].

Chehuan [10] reporta em seu trabalho que a precipitação intragranular na δ pode ser observada na ZTA de todas as juntas soldadas com diferentes aportes térmicos (0,8, 1,2 e 2,0 kJ/mm) pelo processo MIG/MAG manual, o que se supõe ser precipitação de Cr_2N . WANG [78], utilizando o processo TIG pulsado, mostrou que a precipitação de nitretos de cromo ocorreu na região do acabamento da solda de um aço superduplex (Zeron 100) quando uma rápida taxa de resfriamento foi alcançada. Isto foi atribuído à alta quantidade de δ e a grande distância entre as ilhas de δ e γ , onde esta age como consumidoras do nitrogênio. Ele também mostrou que na zona termicamente afetada por altas temperaturas (região adjacente ao metal de solda) ocorreram reações de formação de nitretos de cromo quando a solda é resfriada rapidamente, neste caso, quando foi utilizado um aporte térmico de 1,1 kJ/mm [78]. A Figura 16(a) mostra a microestrutura da ZTA no eixo do enchimento da junta soldada com o aporte 1,2 kJ/mm [10] e a Figura 16(b) mostra a precipitação de nitretos de cromo na região do acabamento no metal de solda [78].

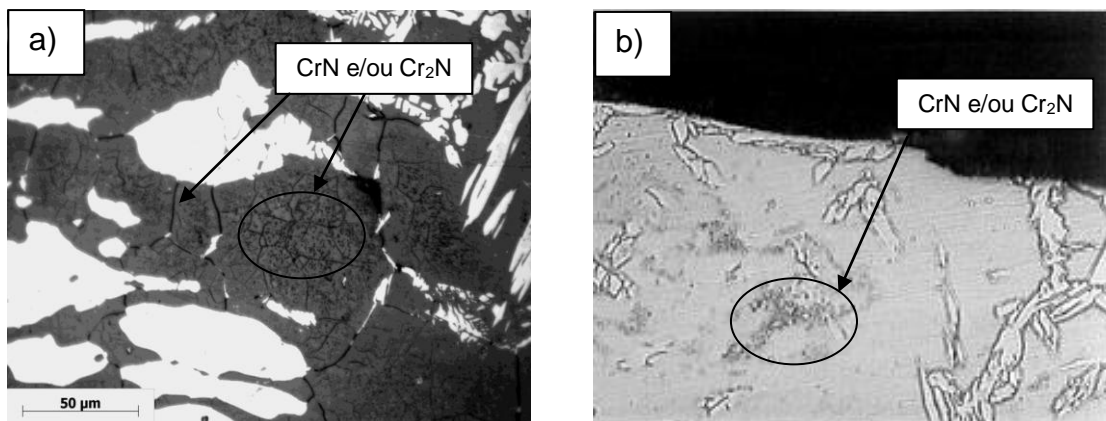


Figura 16: a) Microestrutura da ZTA no eixo do enchimento de uma junta soldada com o aporte 1,2 kJ/mm (MIG/MAG); b) precipitação de nitretos de cromo na região do acabamento no metal de solda de uma junta soldada com o aporte 1,1 kJ/mm (TIG), aumento 400x [10,78].

2.5.4 Austenita Secundária (γ_2)

Os aços inoxidáveis duplex, durante o resfriamento, apresentam transformação de fase a partir do campo ferrítico, ou seja, parte desta fase transforma-se em austenita primária (γ_1). Se o resfriamento for muito rápido, a formação de γ_1 pode ser prejudicada e uma microestrutura ferrítica metaestável supersaturada em nitrogênio se formará. Desta forma, durante um tratamento isotérmico ou um reaquecimento devido

a processos de soldagem ocorrerá uma difusão adicional que pode resultar em um crescimento da γ existente ou nucleação de uma nova γ . Esta segunda nucleação é chamada de austenita secundária (γ_2) e a sua formação pode alterar significativamente o balanço de fases δ/γ da microestrutura [15,41,85,86].

Durante a soldagem multipasses, o aporte e os ciclos térmicos podem ser controlados para promover a formação de γ_2 por meio do reaquecimento do metal de solda depositado previamente. A γ_2 , formada no metal de solda de um aço inoxidável duplex, contém teores de Cr, Mo e N menores do que a γ_1 existente na microestrutura. Acredita-se que a precipitação do Cr_2N juntamente com a γ_2 , tem relação com os baixos teores de Cr e N da γ_2 , visto que, o nitreto retira estes elementos da δ que, posteriormente, irá se transformar em γ_2 . Todavia, a precipitação da γ_2 leva a uma diminuição na resistência à corrosão localizada [87].

O mecanismo de formação da γ_2 tem sido muito estudado por Ramirez [41], ele relata que a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N), em temperaturas de reaquecimento de 900 e 1000°C em algumas das interfaces δ/γ , antecede o crescimento da γ_2 e que existe um mecanismo de colaboração em que o nitreto retira o Cr, Mo e N da δ e enriquece esta em Ni e Cu, facilitando o crescimento da γ na forma de γ_2 . O nitrogênio necessário para estas transformações é suprido pela dissolução dos nitretos de cromo intragranulares da δ . A Figura 17 mostra o mecanismo de precipitação cooperativa da γ_2 crescendo na interface $\delta-\gamma_1$.

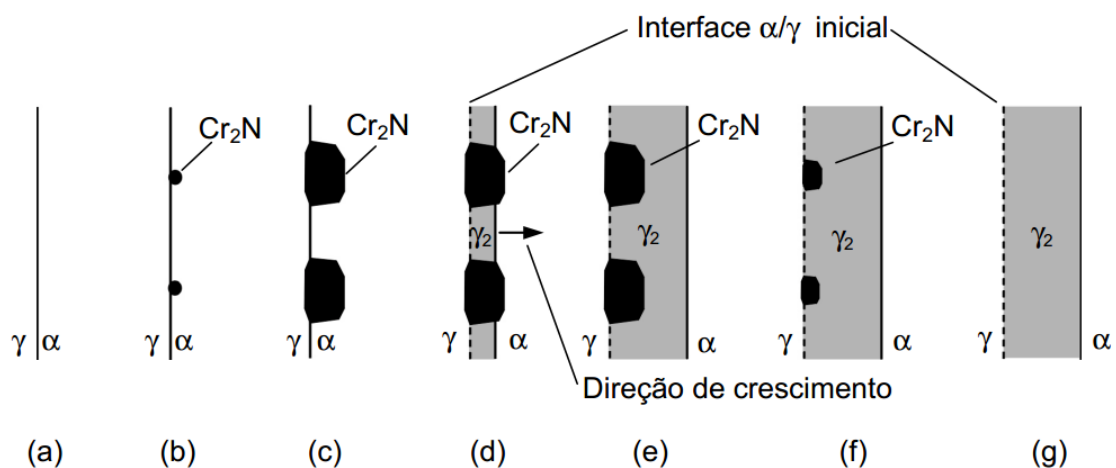


Figura 17: Mecanismo esquemático de precipitação cooperativa da γ_2 crescendo na interface $\alpha-\gamma_1$ [41].

A γ_2 também pode surgir ao redor da γ_1 conforme pode ser observado na Figura 18. Esta diferenciação é possível por causa da mudança de composição química, a qual gera comportamentos diferentes devido ao ataque utilizado. Portanto,

esta clara diferenciação entre a austenita primária e secundária permite determinar em qual classificação se enquadra a austenita intergranular, ou seja, a γ_1 apresentará uma camada de γ_2 . Caso não presente, a austenita intragranular é classificada como γ_2 [41].

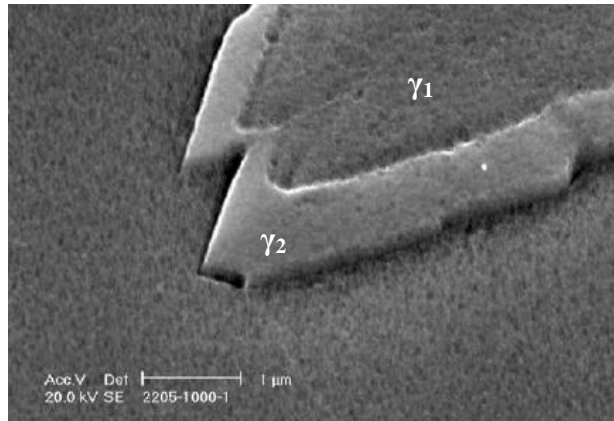


Figura 18: Surgimento de γ_2 ao redor da austenita primária [41].

No aço UNS S32750 foi observado maior precipitação de γ_2 intergranular quando se fez o tratamento térmico a 1000°C por 10s, porém, não foi identificada nenhuma influência prejudicial com esta precipitação. Ramirez [41] explica que, neste caso, houve tempo para ocorrer a difusão com o qual a composição química das γ_2 intergranulares ou da matriz ao redor dela não prejudicou a resistência à corrosão por pites. Este resultado indica que não é a austenita secundária intragranular que prejudica a resistência à corrosão por pites dos aços superduplex e sim a sua composição química ou a da matriz ao redor dela, nos estágios iniciais da sua precipitação, ou seja, se a γ_2 tiver tempo suficiente para homogeneizar a sua composição química e a da matriz ao seu redor, tanto a resistência à corrosão como a tenacidade serão beneficiadas pois, o efeito prejudicial na resistência à corrosão será evitado e teremos uma maior fração de γ .

Em soldas multipasses do AISD SAF 2507 (UNS S32750), a formação de γ_2 está intimamente relacionada com a dissolução de Cr_2N no interior da ferrita δ , pois, o nitrogênio liberado na dissolução (faixa entre 1000 e 1200°C), ao atuar como estabilizador da austenita, promove a formação de γ_2 intragranular [88,89]. NILSSON e colaboradores [87] mostraram a precipitação cooperativa de γ_2 e pequenas partículas de Cr_2N nas interfaces δ/γ_1 , no aço UNS S32750 submetido a tratamentos isotérmicos (700-900°C), através de um mecanismo de decomposição eutetóide ($\delta \rightarrow \text{Cr}_2\text{N} + \gamma_2$). Esses nitretos em conjunto com o crescimento de γ_2 exercem o efeito de ancoramento

dos contornos de grão δ/γ . A nucleação e o crescimento da γ_2 podem ocorrer no contorno de grão δ/γ crescendo fora da austenita primária ou no interior dos grãos ferríticos, associados com os nitretos de cromo previamente precipitados [15,80].

A Figura 19 mostra imagens da microestrutura de uma junta soldada com o aporte 0,8 kJ/mm pelo processo manual GMAW-P. A Figura 19(a) mostra uma predominância de $\gamma_{\text{alotriomórfica}}$ e a Figura 19(b) mostra uma grande quantidade de γ_2 devido ao fato de ser uma região interpasses (linha de fusão entre os passes), ou seja, região reaquescida.

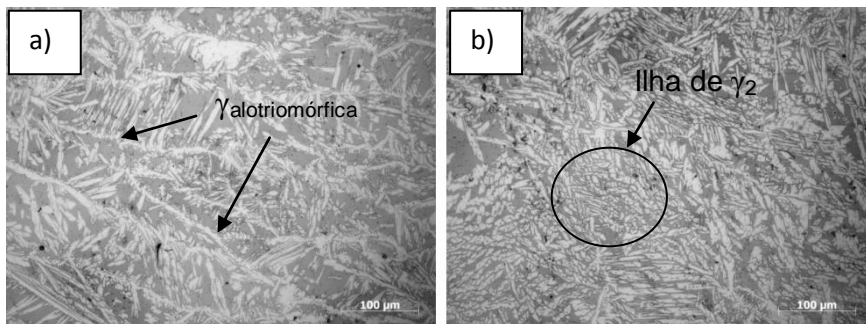


Figura 19: Microestrutura do enchimento da junta soldada com o aporte 0,8 kJ/mm [10].

Um número elevado de núcleos de γ_2 em região de interpasse também foi observado por PINTO [90] em estudos com o aço UNS S32750 soldados com os aportes térmicos 0,6 e 3,0 kJ/mm pelo processo MIG. Neste trabalho, observou-se que o tubo soldado com o maior aporte apresentou núcleos de γ_2 , mesmo não possuindo grandes quantidades de regiões interpasse comparado a junta do tubo soldado com o menor aporte. Contudo, a tenacidade à fratura não foi influenciada pela variação do aporte térmico de soldagem aplicado. Esta variação do aporte modificou a microestrutura da junta soldada, proporcionando uma maior presença de nitretos de cromo e núcleos de γ_2 nos tubos soldados com o aporte 0,6 kJ/mm em relação ao soldado com o 3,0 kJ/mm, devido a maior velocidade de resfriamento e aplicação de muitos passes. Entretanto, a formação destas fases pode não ter apresentado comportamento deletério em relação à tenacidade à fratura nos ensaios realizados, pois os valores de CTOD obtidos pelas amostras soldadas pelo maior aporte foram semelhantes aos de menor aporte térmico.

2.6 Resistência à Corrosão Localizada dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

A corrosão por pite é um mecanismo comum de degradação desses aços. Uma equação que relaciona a influência dos elementos de liga neste tipo de corrosão é estabelecida pela Resistência Equivalente ao Pite traduzido do inglês “*Pitting Resistance Equivalent Number - PRE_N*”. O PRE_N é calculado empiricamente pela equação 4 [91].

$$PRE_N = \%Cr + 3,3x(\%Mo) + 16x(\%N) \quad (4)$$

Alguns aços inoxidáveis superduplex apresentam tungstênio (W) como elemento de liga em sua composição química. A influência deste elemento na resistência equivalente ao pite ainda é pouco abordada dentro da metalurgia física destes aços, principalmente no que tange a estabilidade da camada passiva e sua influência na cinética de precipitação de fases intermetálicas, mas há consenso de que este elemento age no sentido de aumentar a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis superduplex. Para os aços inoxidáveis superduplex, quando há o W está presente como elemento de liga a resistência equivalente ao pite é expressa como PRE_W e a equação empírica apresenta a forma conforme descrita na equação 5 [8].

$$PRE_W = \%Cr + 3.3 \%Mo + 16 \%N + 1.65 \%W \quad (5)$$

Quanto maior o valor do PRE_N, maior é a resistência à corrosão por pite. Contudo, haja vista que esta equação empírica leva em consideração a presença, principalmente, dos elementos Cr, Mo e N e que estes elementos são os principais constituintes das principais fases intermetálicas (σ , χ , CrN e Cr₂N) a norma ISO 15156-3 relata que o aumento de PRE_N implica em aumento da susceptibilidade à precipitação de fases intermetálicas e, conseqüentemente, aumento da susceptibilidade à corrosão localizada. Podemos dizer, então, que a resistência à corrosão localizada depende de vários fatores: relação γ/δ , presença de fases intermetálicas e distribuição de elementos de liga nas fases δ e γ .

A Figura 20 apresenta curvas experimentais de tempo, temperatura e transformação (curvas TTT) representativas de três aços inoxidáveis austeno-ferríticos (UNS S32750 – SAF 2507, UNS S 31803 – SAF 2205 e UNS S32304 – SAF 2304), onde a principal diferença são os percentuais em peso de Cr, Mo e N, e, intrinsecamente falando, a resistência equivalente ao pite.

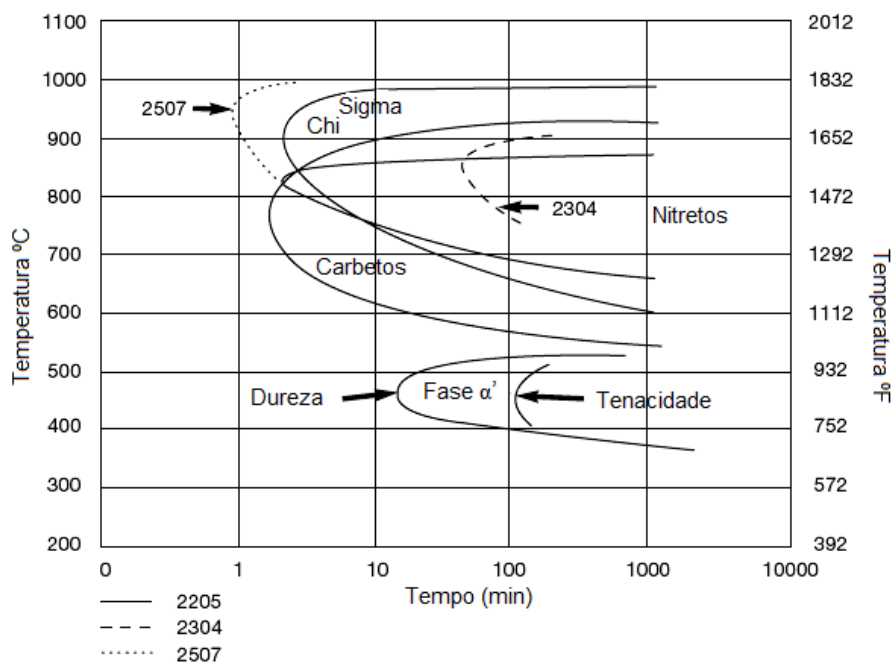


Figura 20: Curva de precipitação de fases secundárias para alguns aços duplex [94].

Ao observar a Figura 20 percebe-se que a cinética de precipitação de fases intermetálicas (σ , χ e Carbetos) no aço SAF 2507 é sempre maior do que a dos aços SAF 2205 e SAF 2304. Esta comparação mostra que maiores percentuais em peso de elementos de liga como Cr, Mo e N facilitam a formação de fases deletérias [94].

Manter a relação 1:1 das fases ferrita (δ) e austenita (γ) e evitar a formação de fases intermetálicas (Cr_2N , σ e χ) no resfriamento é de extrema importância, principalmente durante a soldagem multipasses. Segundo Tavares e colaboradores [92], uma microestrutura adequada neste processo de união de materiais é conseguida quando o aporte de calor (H) na junta é controlado no intervalo de 0,5 a 2,0 kJ/mm. Entretanto, Cheham e colaboradores [10] mostraram que, durante a soldagem manual de tubos de 203,20 mm de diâmetro externo ($\approx 8''$) e 19,05 mm de espessura ($\approx \frac{3}{4}''$), utilizando o processo GTAW para os passes de raiz e reforço e GMAW para os passes de enchimento e acabamento, o aporte médio de 0,8 kJ/mm resulta em grande quantidade de regiões de reaquecimento (interpasses), devido a necessidade de maior quantidade de cordões de solda para preenchimento total da junta soldada, o que resulta, conseqüentemente, numa microestrutura de maior susceptibilidade à corrosão localizada, em virtude da decomposição eutetóide da ferrita delta em austenita secundária e nitretos de cromo ($\delta \rightarrow \text{CrN}$ e/ou $\text{Cr}_2\text{N} + \gamma_2$) nestas regiões. Já para o aporte médio de 2.0 kJ/mm, a variação deste para valores superiores ao valor médio estipulado, comum em condições práticas de soldagem, pode resultar em aumento da susceptibilidade à corrosão localizada devido a

decomposição eutetóide da ferrita delta em fases intermetálicas e austenita secundária ($\delta \rightarrow \sigma$ e/ou χ e/ou CrN e/ou $\text{Cr}_2\text{N} + \gamma_2$). Neste mesmo trabalho, com base na estatística dos resultados apresentados e na caracterização microestrutural realizada, os autores sugerem que uma faixa de segurança operacional de soldagem no que tange ao controle do aporte de calor é considerada ser maior que 0,8 kJ/mm e menor que 2,0 kJ/mm.

Na prática, o que se deve entender é que elevados valores de aporte de calor implicam em longos períodos de exposição no intervalo de temperatura de 600 a 1000 °C, e que isto pode ocasionar a precipitação das fases secundárias intermetálicas (σ , χ , CrN e/ou Cr_2N e γ_2). Já valores baixos de aporte de calor favorecem o aumento percentual de δ e, conseqüentemente, aumentam a possibilidade de precipitação de nitretos de cromo. Logo, a energia de soldagem deve ser alta o suficiente para promover a formação de ferrita δ , sem a precipitação de fases secundárias intermetálicas, e baixa o suficiente para prevenir a precipitação de fases deletérias, minimizando as regiões de reaquecimento preferenciais para formação de CrN e/ou Cr_2N e γ_2 [74,79,92,93,95,96].

2.7 Ensaio Eletroquímico DL-EPR (Reativação Eletroquímica Potenciocinética em Dupla Varredura)

Conforme já visto anteriormente, uma soldagem realizada com os parâmetros fora da faixa especificada pode levar à alteração microestruturais indesejadas (precipitação de fases secundárias deletérias) e, conseqüentemente, reduzir a resistência à corrosão da junta soldada. Neste sentido, o desenvolvimento de técnicas eletroquímicas que permitam uma análise quantitativa da susceptibilidade à corrosão localizada ganha respaldo técnico, prático e científico. Neste sentido, o ensaio reativação eletroquímica potenciocinética com dupla varredura (DL-EPR), realizado conforme ISO 12732:2008, se apresenta como uma metodologia experimental que tornaria possível avaliar quantitativamente o aumento da susceptibilidade à corrosão localizada de forma simples e prática.

O procedimento experimental consiste numa polarização anódica, com varredura em potencial constante (mV/s), a partir do potencial de corrosão (E_{OCP}), até a região passiva ($\eta \approx 700$ mV), seguido de uma varredura reversa, na mesma

velocidade de varredura em potencial, até o potencial de corrosão. De forma sucinta podemos dizer que após o teste é possível extrair os seguintes parâmetros:

1. Um valor de corrente crítica na varredura anódica (chamada de corrente de ativação - I_a);
2. Um valor de corrente crítica na varredura catódica (chamada de corrente de reativação - I_r);
3. Um valor de área sob a curva anódica (chamada de carga de ativação Q_a);
4. Um valor de área sob a curva catódica (chamada de carga de reativação Q_r).

A Figura 21 mostra um exemplo das curvas obtidas com o ensaio eletroquímico de DL-EPR e os parâmetros que podem ser extraídos após os testes.

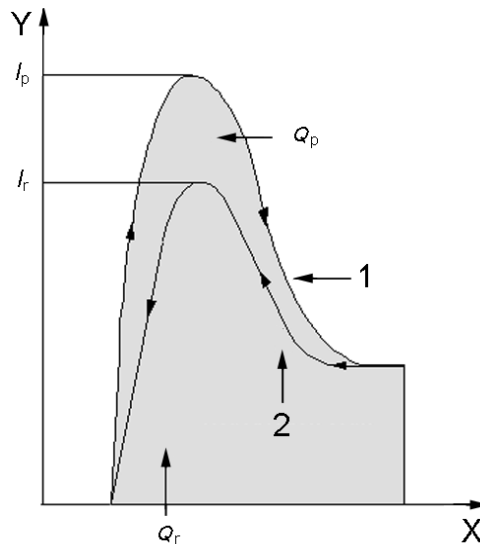


Figura 21: Curvas obtidas com o ensaio eletroquímico DL-EPR [98].

A análise quantitativa acerca da susceptibilidade à corrosão localizada é feita através das relações de corrente (I_r/I_a) ou carga (Q_r/Q_a), pois quanto maiores forem as relações de corrente e/ou de carga, maiores serão a susceptibilidade à corrosão localizada do aço inoxidável em estudo [9].

Entretanto, a norma pode apresentar aspectos práticos que devem ser analisados de forma crítica. Por exemplo, Assis e colaboradores [100] apresentaram resultados utilizando a técnica de DL-EPR para avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada em um aço inoxidável superduplex (UNS S32750 – SAF 2507), em função da presença de fases intermetálicas, e mais de um valor de corrente crítica ocorrem durante as varreduras realizadas nas diferentes amostras. Os autores discutem que o fenômeno de múltiplos valores de corrente crítica nas varreduras

anódica e catódica não são levados em consideração pela norma. Com isso, ressaltam que neste caso não é possível utilizar o parâmetro I_r/I_a para avaliação quantitativa da susceptibilidade à corrosão por pite, pois, o surgimento de múltiplos processos de dissolução, que ocorrem em diferentes faixas de sobretensão aplicadas, impossibilita selecionar qual valor de corrente crítica deve ser utilizado para cálculo de I_r/I_a . Como alternativa, os autores concluem que em casos com mais de um valor de corrente crítica a área sob as curvas (Q_r/Q_a) seria o melhor parâmetro a ser utilizado, tendo em vista que estes englobariam os diferentes processos de dissolução que ocorrem em virtude das diferentes fases intermetálicas presentes.

Com relação ao uso da técnica para avaliação de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex e superduplex, ASSIS e colaboradores [101] apresentaram resultados experimentais acerca de uma célula eletroquímica para avaliação *in situ* de juntas soldadas e observaram que para uma amostra soldada nas condições de baixo aporte (0,8 kJ/mm), livre de fases deletérias, obteve-se uma relação de $Q_r/Q_a = 0,30$. Já para a amostra soldada com alto aporte térmico (3,0 kJ/mm) houve aumento na relação de Q_r/Q_a para um valor de 0,58. Os autores constataram a presença de fases intermetálicas nesta amostra e atribuíram este fato ao aumento de susceptibilidade à corrosão localizada. Outro fator importante que foi ressaltado pelos mesmos autores foi que o valor da relação $Q_r/Q_a = 0,30$, da amostra soldada com baixo aporte e livre de fases intermetálicas é ainda maior do que os valores de Q_r/Q_a obtidos para amostra extraída do metal de base, na condição solubilizada, ou seja, sem a presença de fases intermetálicas deletérias. Neste caso, eles relatam que, em juntas soldadas, não são somente a presença de fases intermetálicas que influenciam no resultado obtido por esta técnica, mas também fatores como a relação ferrita/austenita, a presença de nitretos de cromo (Cr_2N ou CrN) e de austenita secundária podem influenciar nos parâmetros obtidos experimentalmente durante os testes de DL-EPR. Os autores ressaltam ainda que os valores de Q_r/Q_a obtidos para o metal de base na melhor condição microestrutural não devem ser utilizados como limites de referência para análise quantitativa do metal de solda, visto que a presença de γ_2 e alterações de composições químicas locais em γ e δ ($PRE_{N\gamma}$ e $PRE_{N\delta}$) podem indicar alta susceptibilidade à corrosão localizada.

Hong et al. [75] relataram que a condição ótima do ensaio DL-EPR para avaliar o grau de sensitização e a corrosão intergranular do aço UNS S32750 é em uma solução 2 M H_2SO_4 + 1.5 M HCl com uma taxa de 1.5 mV s⁻¹ à uma temperatura de 30°C. A partir dos resultados obtidos, eles afirmaram que o grau de sensitização e de corrosão intergranular obtidos por DL-EPR aumentaram juntamente com o tempo de envelhecimento (10 min para 4h) em função do aumento da precipitação da fase σ e

do empobrecimento de Cr na austenita secundária. Entretanto, levando em consideração a prerrogativa da norma ISO 12732 de que a solução 3M HCl é que apresenta resultados satisfatórios em aços austeno-ferríticos, vale a pena ressaltar que o uso de diferentes condições experimentais de uma forma geral (diferentes eletrólitos, temperatura, velocidade de varredura, etc.) deve ser feito de forma crítica, visando analisar quais implicações em termos de sensibilidade de detecção isto resulta.

2.8 Corrosão Sob Tensão por Sulfetos

A corrosão sob tensão pode ser definida como sendo a nucleação e crescimento de trinca em certos materiais, quando tensionados em ambientes corrosivos, sob condições tais que nem a sollicitação mecânica nem a corrosão ambiente isoladamente conduziriam à falha [102]. Portanto, para que ocorra a corrosão sob tensão é necessário a ação conjunta de tensões trativas, meio corrosivo e material susceptível, conforme mostra a Figura 22, sendo as condições metalúrgicas do material, por exemplo, fases presentes e dureza, fatores frequentemente decisivos. O resultado do processo corrosivo é a formação de trincas (transgranulares e/ou intergranulares), geralmente em uma superfície, até então, aparentemente intacta. [103,104,105].

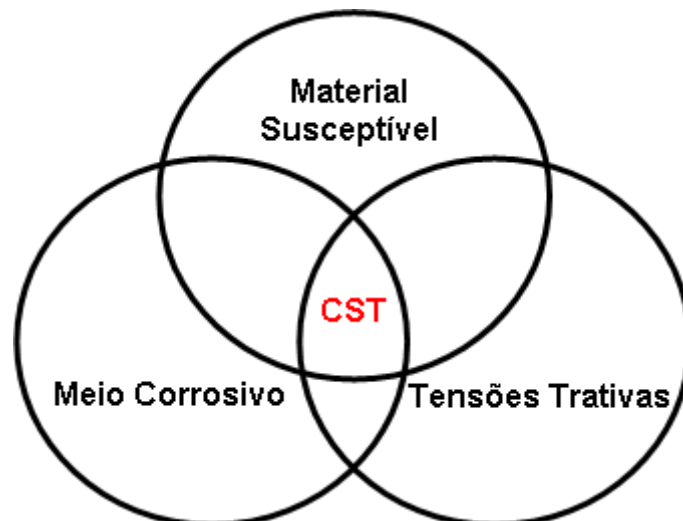


Figura 22: Condições para ocorrer corrosão sob tensão.

Um dos tipos de corrosão sob tensão considerada mais severa é a que ocorre em meio contendo gás sulfídrico (H_2S), isto porque a maioria dos metais utilizados

comercialmente é susceptível à corrosão na presença desse gás. O H₂S pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais, sendo provenientes dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos [106].

O H₂S vem sendo encontrado em reservatórios de petróleo e gás e, quando entra em contato, por exemplo, com o aço, tem-se a formação de uma camada de sulfeto de ferro (FeS) na superfície, porém, esta camada raramente é uniforme e pode ser facilmente arrancada da superfície do metal, deixando uma pequena região exposta ao meio corrosivo [107]. A Figura 23 mostra esquematicamente e de maneira simplificada como pode ocorrer corrosão em ambientes contendo gás sulfídrico.

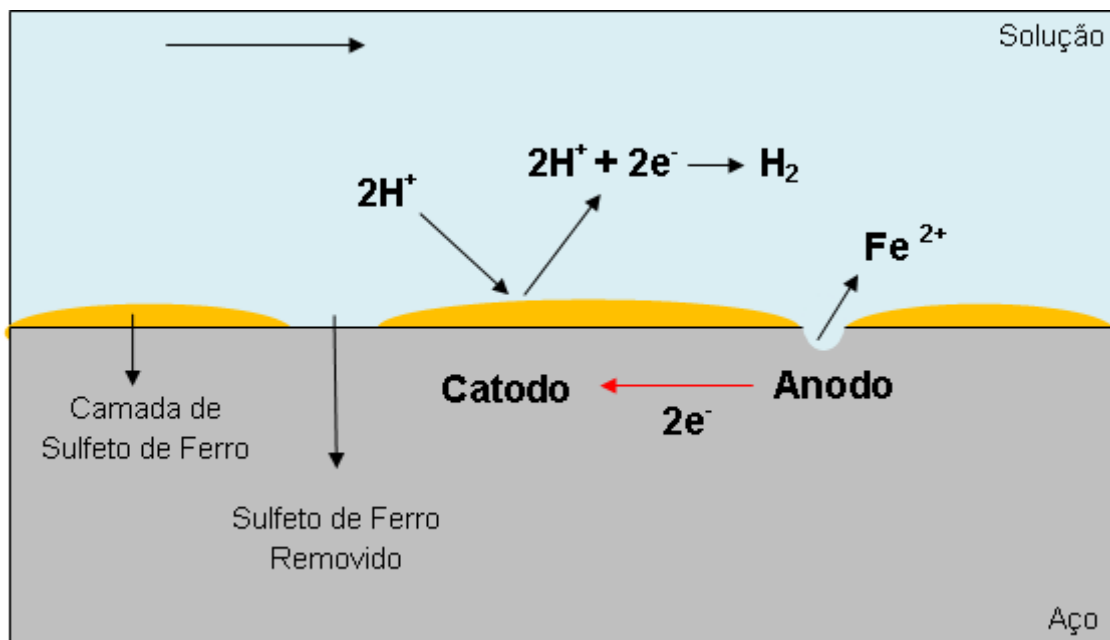


Figura 23: Mecanismo de Corrosão pelo H₂S. Adaptado de [107].

Tecendo uma breve discussão do que podemos observar na Figura 23, podemos verificar que a reação de corrosão do ferro em meios contendo H₂S envolve principalmente a reação anódica no ferro e a catódica no hidrogênio conforme as equações 6 e 7 [108].





A reação global que rege esse mecanismo, dependendo do pH, pode ser observada na equação 8.



O FeS é a camada de sulfeto de ferro apresentada como a região laranja na Figura 23. Esta região raramente é uniforme, conforme visto anteriormente, e por isto pode causar uma corrosão localizada (pite) autocatalítica, que, mesmo em pequenas dimensões, apresentará um nível de tensões maior do que o restante do material, pois se tornará um concentrador de tensões quando este estiver submetido a tensões de tração, podendo cooperar com a nucleação e propagação de trincas.

Outro fator que merece atenção é o mecanismo catódico, o qual pode ser observado na equação 7. Com este mecanismo temos a formação de hidrogênio atômico que, por possuir um diâmetro atômico muito pequeno, irá adsorver, será absorvido devido ao gradiente de composição química que se estabelece entre as superfícies de entrada e saída e se difundirá pelo reticulado cristalino, penetrando na rede cristalina do material e, desta forma, causando um processo de degradação comumente chamado de fragilização pelo hidrogênio.

Logo, mesmo não sendo o objetivo deste trabalho estudar os mecanismos de corrosão sob tensão por sulfetos, há grande interesse em entender se a microestrutura resultante do metal de solda é ou não susceptível ao processo de corrosão sob tensão e se existe alguma correlação entre susceptibilidade à corrosão localizada e corrosão sob. Por exemplo, num estudo incipiente, comparando os testes de susceptibilidade à corrosão localizada (DL-EPR, ISO 12732) com os testes de corrosão sob tensão (flexão em quatro pontos, ISO 7539-2) de juntas soldadas pelo processo GMAW-P manual com aportes 0,8 kJ/mm, 1,2 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, Chehuam [10] mostrou que as amostras que apresentaram maior susceptibilidade à corrosão localizada (amostras soldadas com os aportes 0,8 kJ/mm e 2,0 kJ/mm) também foram as que apresentaram menor resistência à corrosão sob tensão. O mesmo autor mostra que a técnica DL-EPR mostrou-se com resolução suficiente para classificar em termos de maior ou menor susceptibilidade à corrosão localizada em função do aporte de calor utilizado.

Este trabalho tem como principais objetivos avaliar a influência da evolução microestrutural do metal de solda de juntas soldadas com diferentes aportes de calor, utilizando os processos GTAW para os passes de raiz e reforço e GMAW para os

passos de enchimento e acabamento, na susceptibilidade à corrosão localizada e obter resultados acerca da correlação entre a susceptibilidade à corrosão localizada e corrosão sob tensão por sulfeto de um aço inoxidável superduplex.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material Utilizado

O material de base (MB) utilizado foi o superduplex, especificação UNS S32750, de geometria tubular possuindo diâmetro externo de 152,4 mm e espessura de parede de 19,05 mm, sua composição química e o PRE_N podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5: Composição Química e PRE_N do aço UNS S32750

| Material UNS | % em peso | | | | | | | | | | PRE_N |
|-----------------|-----------|-------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|-----|----------------|
| | C | Cr | Ni | Mo | N | Cu | Mn | S | W | Fe | |
| S32750 | 0.031 | 25.38 | 6.72 | 3.80 | 0.21 | 0.136 | 1.176 | 0.0005 | 0.020 | Bal | ≈ 41.4 |

3.2 Soldagem dos Tubos

Os tubos foram soldados circunferencialmente pelo processo semiautomático MIG/MAG com diferentes aportes térmicos (0.8 kJ/mm, 1.2 kJ/mm e 2.0 kJ/mm, levando em consideração eficiência térmica de 0.85) com gás de proteção contendo 70% Ar + 30% He na posição de soldagem 1G. O metal de adição utilizado foi o AWS A5.9, classificação 25.9.4 NL, com 1,2 mm de diâmetro O percentual em peso dos principais elementos de liga presentes no consumível é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Composição Química do Metal de Adição

| Material | %Cr | %Ni | %Mo | %N |
|-------------------|-----|-----|-----|------|
| SFA 5.9 25.9.4 NL | 25 | 9.5 | 4 | 0.25 |

O chanfro foi do tipo “J” com ângulo de 45° e sem abertura de raiz. A Figura 24 mostra, esquematicamente, o dimensional do chanfro.

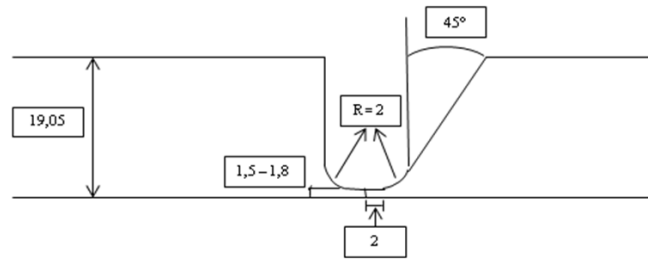


Figura 24: Dimensões do chanfro.

Os principais parâmetros de soldagem estão listados na Tabela 7. É importante citar que foi considerada uma eficiência térmica de 0,85 visto que em processos de soldagem existem perdas de acordo com o que foi visto no tópico 2.8. Outro fator importante é que o passe de raiz foi realizado manualmente utilizando o processo TIG utilizando vareta ZERON 100.

Tabela 7: Principais parâmetros de soldagem utilizados nas juntas em estudo.

| Aporte de calor para $\eta = 0,85$ [66,67] (kJ/mm) | Aporte de calor bruto (kJ/mm) | Iméd (A) | Vméd (V) | V sold (mm/s) | Posição | Vazão de Gás (l/min) | Número de Passes |
|--|-------------------------------|----------|----------|---------------|---------|----------------------|------------------|
| 0,8 | 0,94 | 133 | 25,7 | 3,4 | 1G | 20 | 9 |
| 1,2 | 1,41 | 131 | 26,7 | 2,5 | 1G | 20 | 7 |
| 2,0 | 2,35 | 138 | 27,9 | 1,6 | 1G | 20 | 5 |

A Figura 25 mostra o tubo e os equipamentos utilizados neste trabalho.



Figura 25: Tubo e equipamento utilizados na soldagem.

Após a soldagem, foram feitas as seguintes análises:

- Microscopia Ótica (MO): identificação, quantificação de fases e/ou microconstituintes e balanço de fases austenita/ferrita. A norma utilizada foi a ASTM E1245-03;
- DL-EPR: método eletroquímico de reativação potenciocinética eletroquímica cíclica, com dupla varredura, para avaliar a influência de fases secundárias na susceptibilidade à corrosão localizada. A norma seguida foi a ISO 12732-08;
- Ensaio de corrosão sob tensão em meio contendo H₂S por aplicação de carga por flexão em quatro pontos, seguindo procedimento descrito na norma ISO 7539-2;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV): com objetivo de identificar a presença e morfologia das fases secundárias na zona termicamente afetada e no metal de solda que não puderam ser analisados com a microscopia ótica.
- Ensaio de Microdureza Vickers com carga de 100gf para avaliar a influência das alterações microestruturais nas propriedades mecânicas seguindo a norma ASTM E 384-08a.

3.3 Caracterização Microestrutural

3.3.1 Microscopia Ótica (MO)

Na identificação e quantificação das fases ferrita (δ), austenita (γ) e de fases secundárias (nitretos, sigma, γ_2), foi utilizado o microscópio ZEISS – Axio Image. Primeiramente, as amostras foram submetidas à preparação metalográfica com lixamento desde granulometria #100 até #600 seguido por polimento eletrolítico utilizando solução 940 ml de etanol + 60 ml de HClO₄, aplicando uma sobretensão de 3V por 2 minutos. Em seguida, foi feito o ataque eletrolítico em duas etapas com o HNO₃ 40%: 1ª etapa com sobretensão de 1,2V por 2 minutos e 2ª etapa com sobretensão de 0.7V durante 7 minutos para identificação das fases δ e γ e da austenita secundária (γ_2) e KOH 40% a uma tensão de 3V por 12 segundos para identificação da fase sigma (σ). Todos os ataques foram feitos em temperatura ambiente.

No que se refere ao ataque, existem vários reagentes que podem ser utilizados com o propósito de revelar as possíveis microestruturas presentes, tais como: 20% NaOH e 40% KOH que são recomendados para a diferenciação entre ferrita e

austenita, além da revelação de fases intermetálicas [109,110]. O emprego do reagente Behara mostra-se útil quando é desejável um bom contraste entre as fases δ e γ . Todavia, não é apropriado para a revelação de fases intermetálicas e nitretos [111,112,113]. No entanto, neste trabalho o reagente que se mostrou mais eficiente foi o HNO_3 40%.

Para a quantificação de fases foram utilizados 20 campos de cada região do metal de solda (raiz, enchimento e acabamento) para cada aporte de calor. Em seguida, foi feito o tratamento das imagens utilizando procedimento automatizado descrito na norma ASTM E1245-03, com auxílio de softwares específicos obtendo desta forma, os valores em porcentagens das fases supracitadas, com intervalo de confiança de 95% e acurácia relativa menor que 10%. A Figura 26 representa de forma ilustrativa o procedimento de segmentação (conversão da imagem obtida em tons de cinza para preto e branco) de uma imagem obtida em microscopia e que foi utilizada para fazer a quantificação de fases.

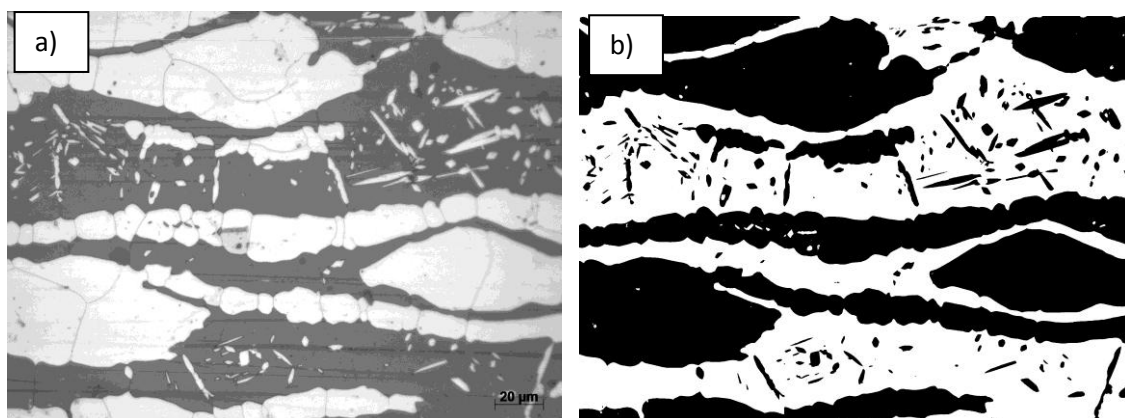


Figura 26: (a) Micrografia do MB (Aumento 500x); (b) Segmentação para fazer a quantificação de fases.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de fases que não foram identificadas com a microscopia ótica (MO) utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO MA 25. Este microscópio foi utilizado principalmente após os ensaios de DL-EPR, a fim de analisar as regiões que sofreram o processo de dissolução preferencial.

3.4 DL-EPR (Reativação Eletroquímica Potenciocinética em Dupla Varredura)

O teste foi conduzido em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 100 Autolab, utilizando o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo. Os corpos de prova foram embutidos em resina epóxi e lixados com lixas de granulometria #320 a #600. O eletrólito consistiu em uma solução HCl 3M à 25°C, com velocidade de varredura de 0,56 mV/s, conforme descrito na norma ISO 12732. O material foi polarizado a partir do E_{OCP} (≈ -500 mV) até um valor de sobretensão onde o material atinge o estado de completa passivação no sentido anódico ($\eta \approx +700$ mV). Depois, o sentido de polarização foi invertido, ou seja, partiu-se do estado passivo ($\eta \approx +700$ mV) até o E_{OCP} ($E_{OCP} \rightarrow \eta \approx +700$ mV $\rightarrow E_{OCP}$). A região submetida ao ensaio de DL-EPR compreendeu uma faixa ao longo de toda a extensão do cordão de solda conforme pode ser visto na Figura 27.



Figura 27: Região submetida ao ensaio eletroquímico DL-EPR.

A escolha desta região foi feita devido ao fato de ser necessária a análise de todo o cordão de solda, pois, em função dos múltiplos reaquecimentos que ocorrem durante a soldagem multipasses podem ocorrer alterações microestruturais que reduzem a resistência à corrosão localizada e corrosão sob tensão da junta soldada. Na Figura 28 pode ser visto uma fotografia da montagem do ensaio eletroquímico.

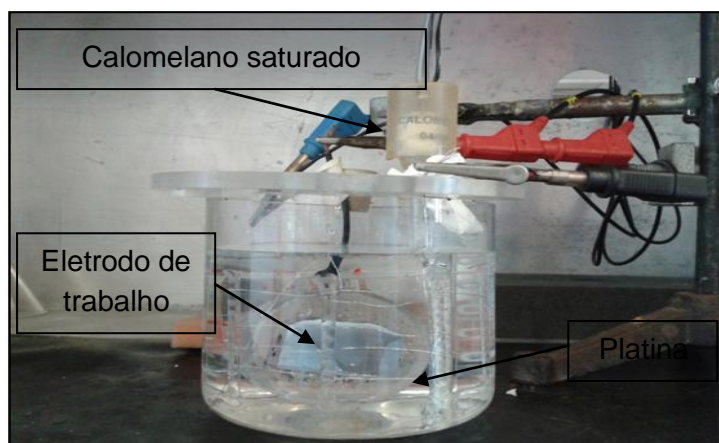


Figura 28: Ensaio de DL-EPR

Três ensaios eletroquímicos foram feitos para cada corpo de prova soldado com os aportes térmicos 0,8 kJ/mm (CP1), 1,2 kJ/mm (CP2) e 2,0 kJ/mm (CP3). Após os testes de DL-EPR foi feita uma análise para confirmar quais regiões do metal de solda são mais susceptíveis ao processo de dissolução.

3.5 Corrosão sob Tensão - Flexão em Quatro Pontos

Este ensaio foi realizado para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão por sulfeto de todo o cordão de solda (seção transversal das juntas soldadas). O procedimento seguido está descrito na norma ISO 7539-2 e a metodologia de aplicação do carregamento foi feita através de flexão em quatro pontos, conforme descrito na Figura 29.

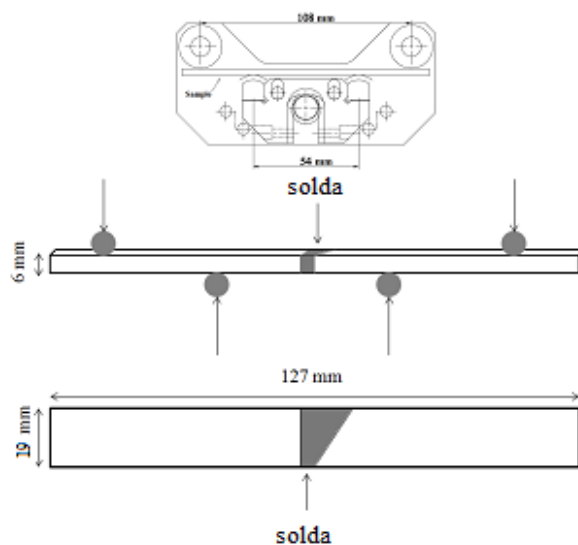


Figura 29: Metodologia de aplicação do carregamento.

Para este ensaio foram utilizados 3 corpos de prova (CP's) para cada aporte estudado. Inicialmente estes CP's foram fresados com as dimensões normalizadas (Figura 29). Após devidamente limpos, foram acoplados os sensores de deformação (“*strain gauges*”) de forma que o seu centro estivesse posicionado no centro da solda. A tensão aplicada no corpo de prova é referente a 80% do limite de escoamento real cujo valor obtido a partir do ensaio de tração foi de 745 MPa e o valor do módulo de elasticidade foi de 210 GPa, a instrumentação e controle são feitos por sistema de monitoramento de microdeformação da região de interesse. A Figura 30 mostra alguns corpos de prova preparados e as Figuras 31 (a) e (b) mostram o sistema de monitoramento da microdeformação do material e a carga sendo aplicada, respectivamente.

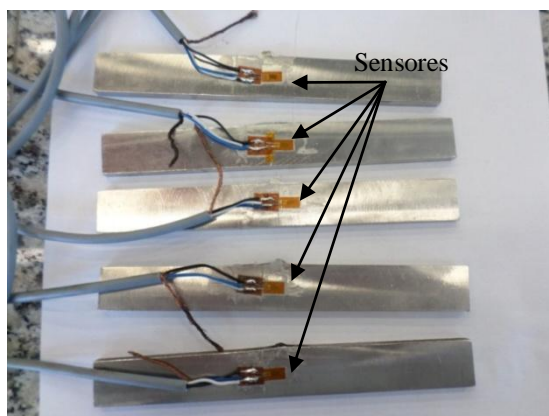


Figura 30: Corpos de prova com os *strain gauges* colados.

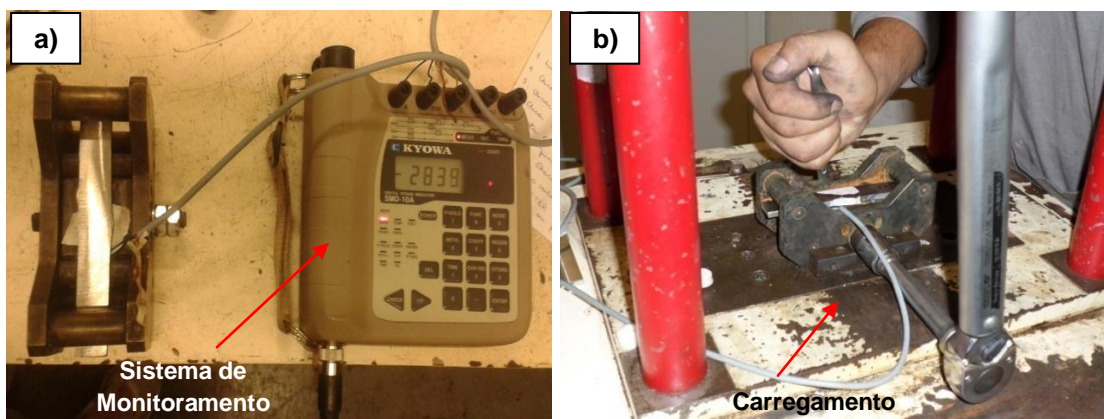


Figura 31: (a) Sistema de monitoramento da microdeformação do material. (b) Carga sendo aplicada.

Logo após, a célula contendo a solução B da norma TM0177-2005 (NaCl 5% + CH₃COOH 2,5% + CH₃COONa 0,41%), foi desaerada com N₂ por um período que manteve a relação de 1h/L de solução. Em seguida, esta solução foi transferida para a célula de teste também previamente desaerada. Então, iniciou-se a passagem de H₂S

(100%) com uma vazão de 200 ml/min. O pH medido após a saturação foi 3,57, estando de acordo com a norma. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. A Figura 32 mostra as células utilizadas neste teste.



Figura 32: Células utilizadas no ensaio de corrosão sob tensão flexão em quatro pontos.

Finalizado o período de 720h, cessou-se a passagem do H_2S e iniciou-se a passagem de N_2 pela célula para remoção do H_2S para que esta pudesse ser aberta. Os corpos de prova foram retirados da célula, lavados e analisados em estereoscópio com aumento de 10x. A Figura 33(a) mostra a célula no momento em que foi aberta e a Figura 33(b) mostra um corpo de prova sendo retirado da célula.

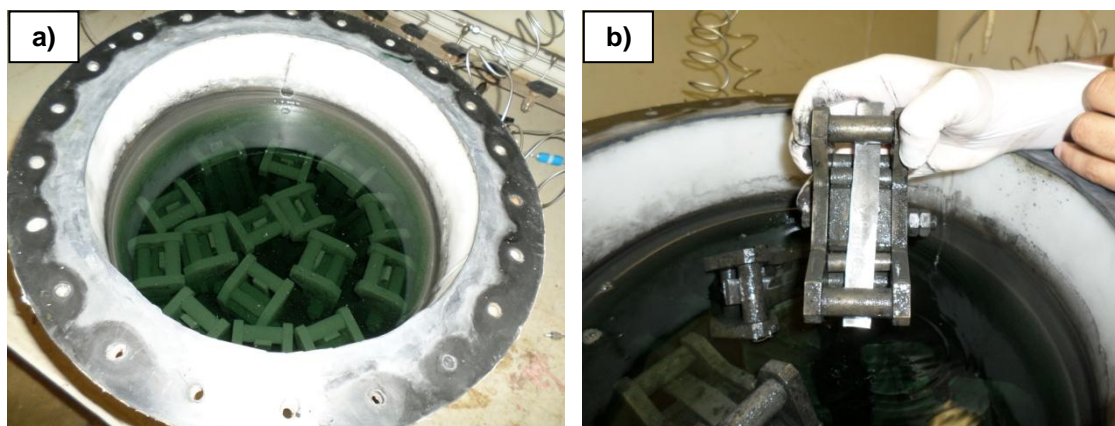


Figura 33: (a) Célula de teste no momento em que foi aberta e (b) Corpo de prova sendo retirado.

Após o ensaio, foi realizado o registro fotográfico dos corpos de prova em estereoscópio, para observar a presença de pites (corrosão localizada) e/ou trincas de corrosão sob tensão. Com isso, uma análise primária do tipo “falha/não falha” foi realizada (fratura total da seção submetida ao carregamento máximo, região posicionada entre os roletes internos).

3.6 Microdureza Vickers

Este ensaio permite inferir a presença de fases intermetálicas, uma vez que a presença destas implica em aumento de microdureza, conforme visto no tópico 2.4.1. Dessa forma, foram realizados ensaios de microdureza Vickers utilizando carga de 100 gf. O perfil de microdureza foi obtido para uma amostra obtida a partir de cada aporte de calor. Cinco medidas de dureza na fase austenita (γ) e cinco na fase ferrita (δ) foram obtidas em cada região MB1, ZTA1, Solda, ZTA2 e MB2 dos eixos (raiz, enchimento e acabamento) presentes no cordão de solda. A Figura 34 mostra o microdurômetro utilizado e a Figura 35 representa o modo de obtenção das medidas da microdureza Vickers.

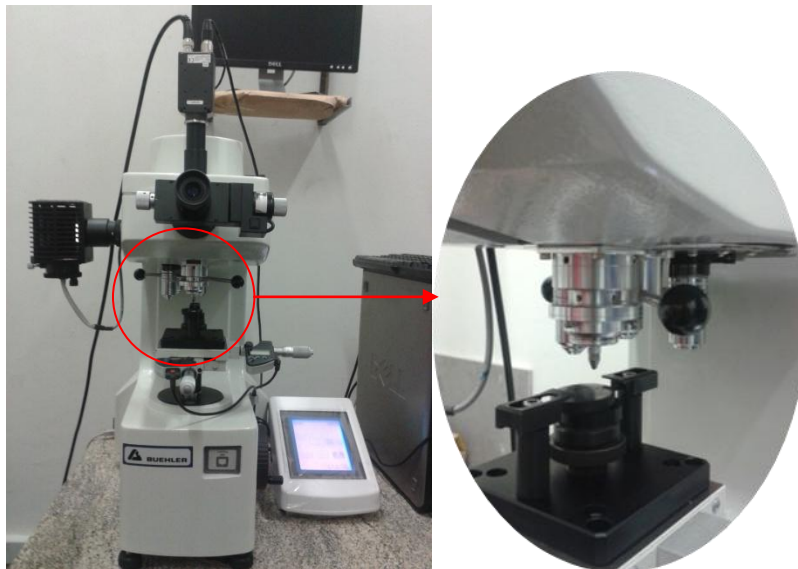


Figura 34: Microdurômetro de marca BUEHLER.

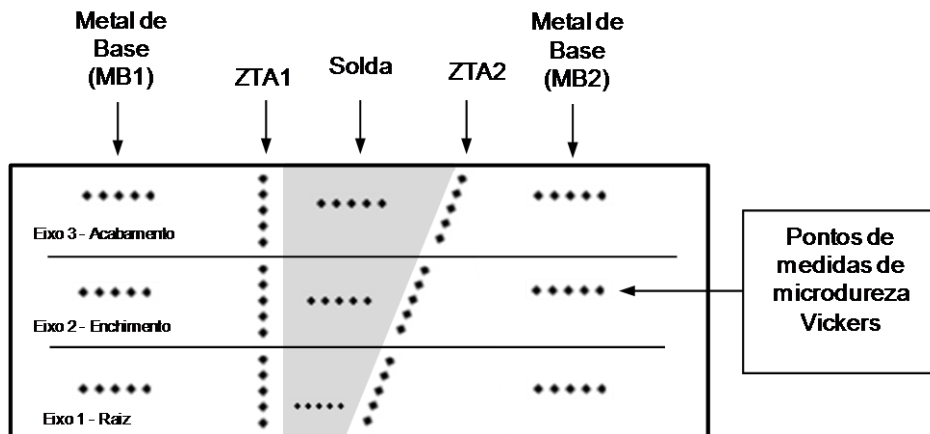


Figura 35: Representação da obtenção das medidas da microdureza Vickers.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscópio Ótico - Identificação e Quantificação das fases

A caracterização do material soldado teve início com a imagem obtida a partir das seções transversais dos cordões de solda das juntas soldadas com os aportes térmicos 0,8 kJ/mm; 1,2 kJ/mm e 2,0 kJ/mm. As Figuras 36 (a), (b) e (c) mostram, respectivamente, essas imagens.

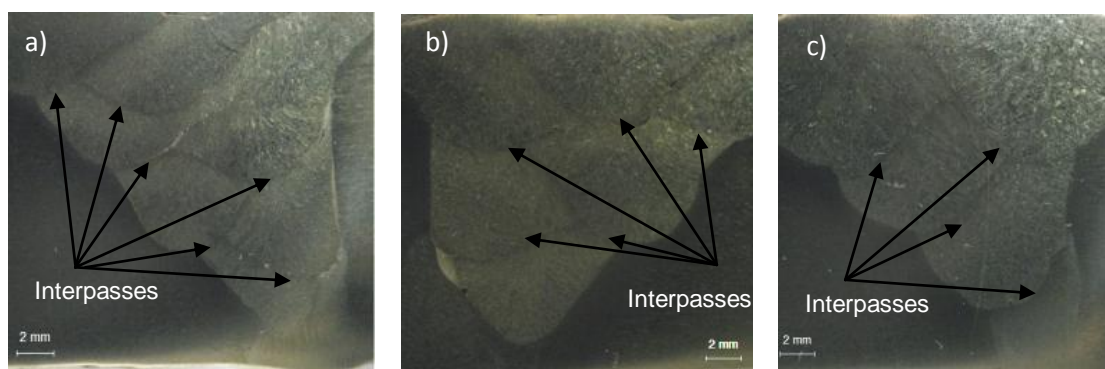


Figura 36: Macrografias dos cordões soldados com os aportes térmicos: a) 0,8 kJ/mm; b) 1,2 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm

Comparando as Figuras 36 (a), (b) e (c) observa-se que a junta soldada com o aporte de calor 0,8 kJ/mm apresentou um maior número de reaquescimentos, pois apresenta um maior número de passes para o preenchimento da junta do que as soldadas com os aportes 1,2 kJ/mm e 2,0 kJ/mm. A maior velocidade de soldagem fez com que fosse necessário um maior número de passes para o preenchimento da junta devido à pequena quantidade de metal depositado em cada passe. Em consequência disto, é possível observar as regiões que foram reaquescidas pelos passes posteriores (linha de fusão entre os passes). As regiões do acabamento não sofrem influência dos passes subsequentes, no máximo, dos passes dispostos na mesma camada. Na junta soldada com o aporte 2,0 kJ/mm (Figura 36c), o número de passes é significativamente menor devido ao fato de o volume de metal de solda depositado nos passes serem superiores em função da redução na velocidade de soldagem. A Figura 37 mostra o número de camadas em função do número de passes de cada junta soldada.

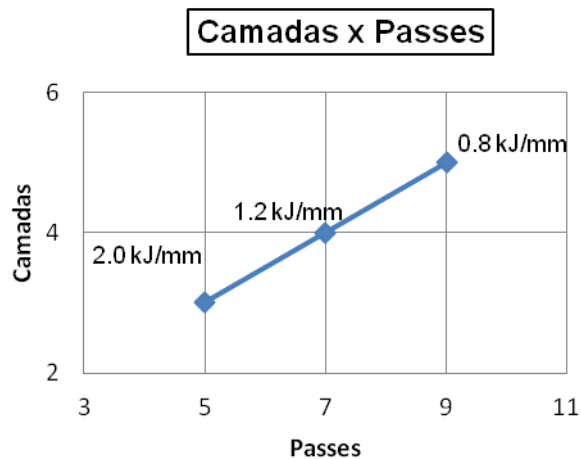


Figura 37: Gráfico do número de camadas versus o número de passes de cada junta soldada com os diferentes aportes térmicos

Para analisar o balanço das fases, foi feito o tratamento das imagens obtidas do microscópio ótico seguindo procedimento da norma ASTM E1245-03. A imagem mostrada na Figura 38 é um exemplo de micrografia que foi utilizada para a quantificação do metal de base (MB).

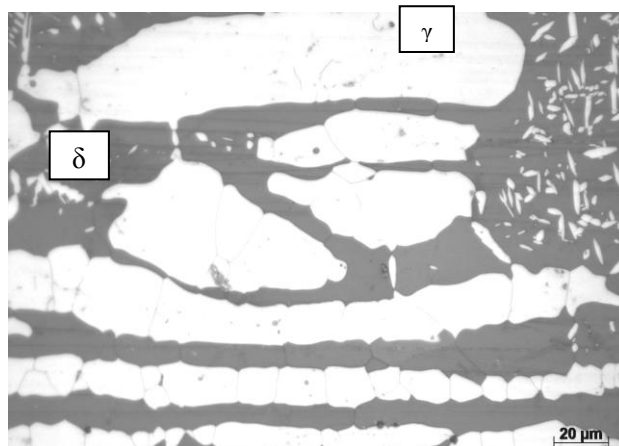


Figura 38: Micrografia do metal de base (MB). Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

As Figuras 39, 40 e 41 representam exemplos de micrografias obtidas no eixo da raiz, enchimento e acabamento, respectivamente, da junta soldada com o aporte de calor 0,8 kJ/mm.

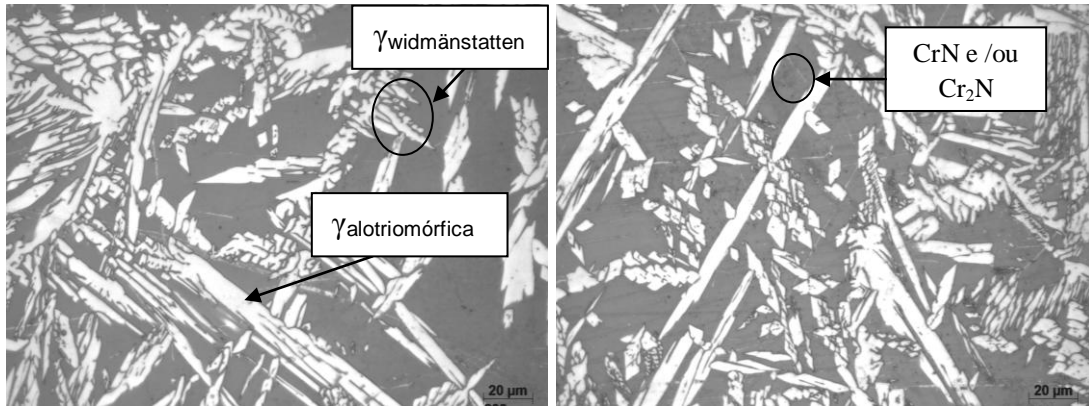


Figura 39: Micrografias do eixo da raiz do cordão soldado com o aporte de calor 0,8 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

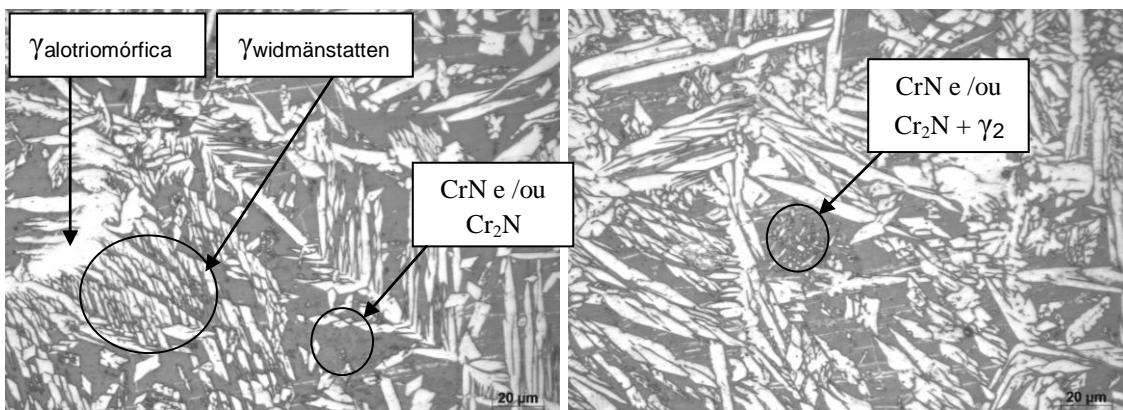


Figura 40: Micrografias do eixo do enchimento do cordão soldado com o aporte de calor 0,8 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

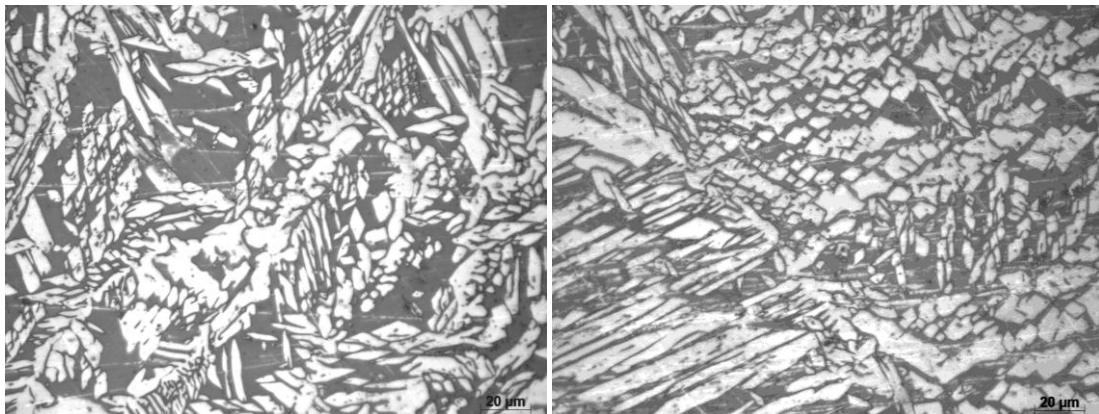


Figura 41: Micrografias do eixo do acabamento do cordão soldado com o aporte de calor 0,8 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

Na Figura 39 é possível visualizar a austenita na forma $\gamma_{alotriomórfica}$ com início de $\gamma_{widmännstatten}$. Observa-se pequena quantidade de austenita secundária (γ_2) e de precipitação de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr₂N) nos grãos da ferrita. Na Figura 40 temos duas micrografias da região do enchimento que apresentou maior quantidade de austenita ($\gamma_{alotriomórfica}$ e $\gamma_{widmännstatten}$) comparado ao eixo da raiz, observa-se

também ilha de γ_2 mais consolidada do que no eixo da raiz. A Figura 41 apresenta as micrografias da região do acabamento onde se observa uma microestrutura semelhante ao eixo do enchimento com a diferença de que a precipitação de nitretos de cromo não foi observada.

As Figuras 42, 43 e 44 representam exemplos de micrografias obtidas no eixo da raiz, enchimento e acabamento, respectivamente, da junta soldada com o aporte térmico 1,2 kJ/mm.

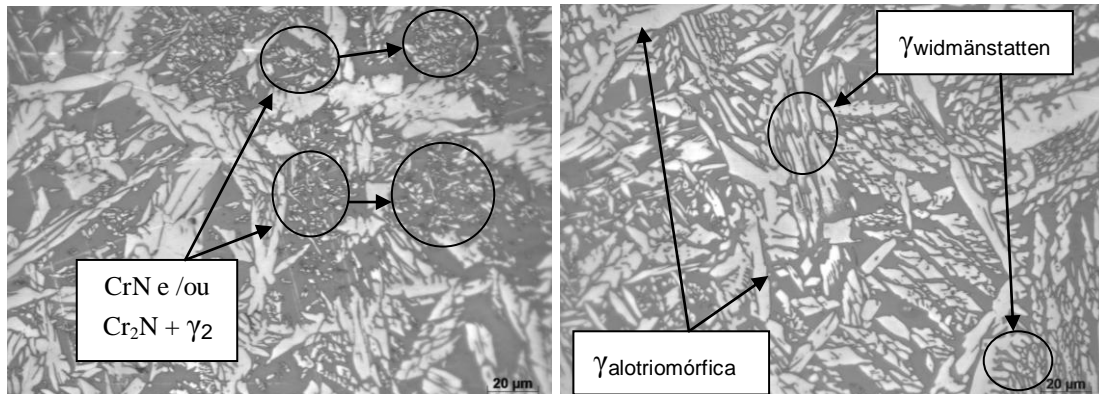


Figura 42: Micrografias do eixo da raiz do cordão soldado com o aporte de calor 1,2 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

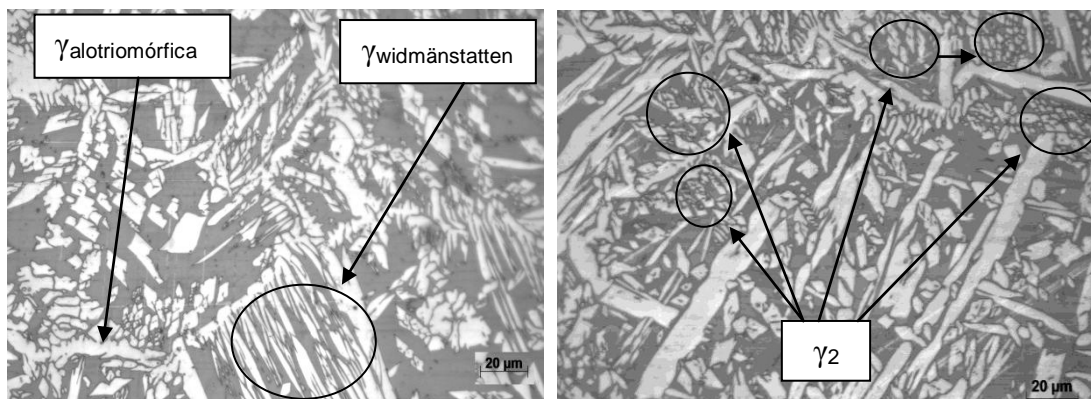


Figura 43: Micrografias do eixo do enchimento do cordão soldado com o aporte de calor 1,2 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

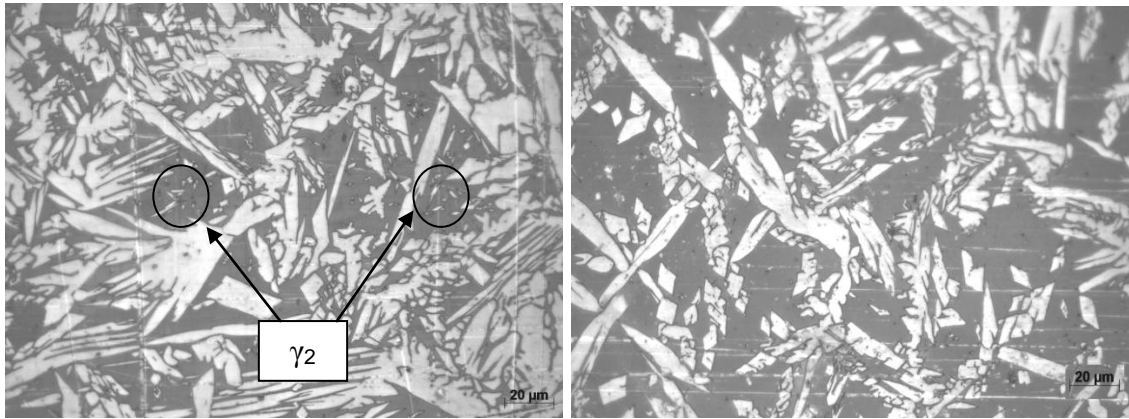


Figura 44: Micrografias do eixo do acabamento do cordão soldado com o aporte de calor 1,2 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

Na Figura 42 é possível observar a presença de $\gamma_{\text{alotriomórfica}}$ e $\gamma_{\text{widmånstatten}}$ em maior quantidade do que no passe de raiz soldado com o aporte 0,8 kJ/mm, as ilhas de γ_2 também podem ser notadas em maior quantidade. A Figura 43 apresenta $\gamma_{\text{alotriomórfica}}$ e $\gamma_{\text{widmånstatten}}$, mas quando comparada com o eixo do enchimento da junta soldada com o aporte 0,8 kJ/mm pode-se observar uma predominância de γ_2 na junta soldada com o aporte 1,2 kJ/mm. A região do acabamento (Figura 44) apresenta microestrutura semelhante, porém com menos ilhas de γ_2 .

As imagens mostradas nas Figuras 45, 46 e 47 representam exemplos de micrografias obtidas no eixo da raiz, enchimento e acabamento, respectivamente, da junta soldada com o aporte térmico 2,0 KJ/mm.

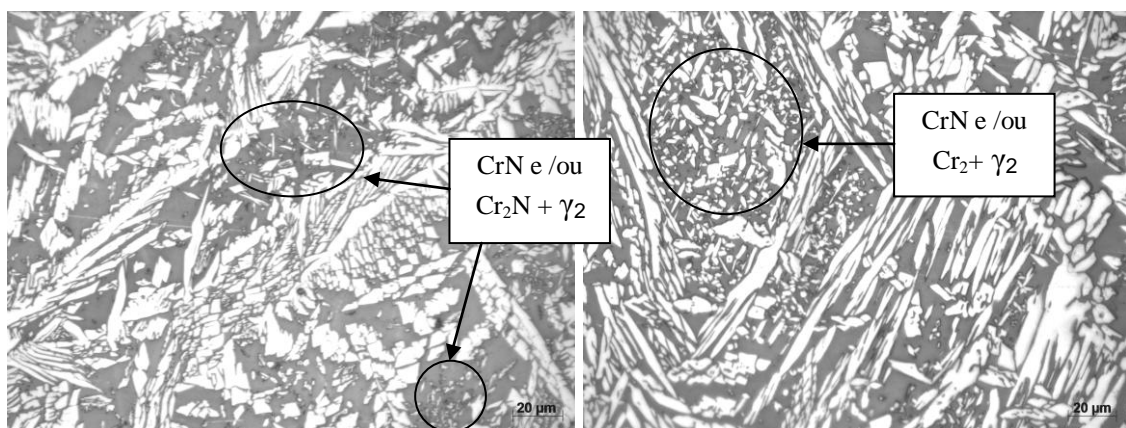


Figura 45: Micrografias do eixo da raiz do cordão soldado com o aporte de calor 2,0 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

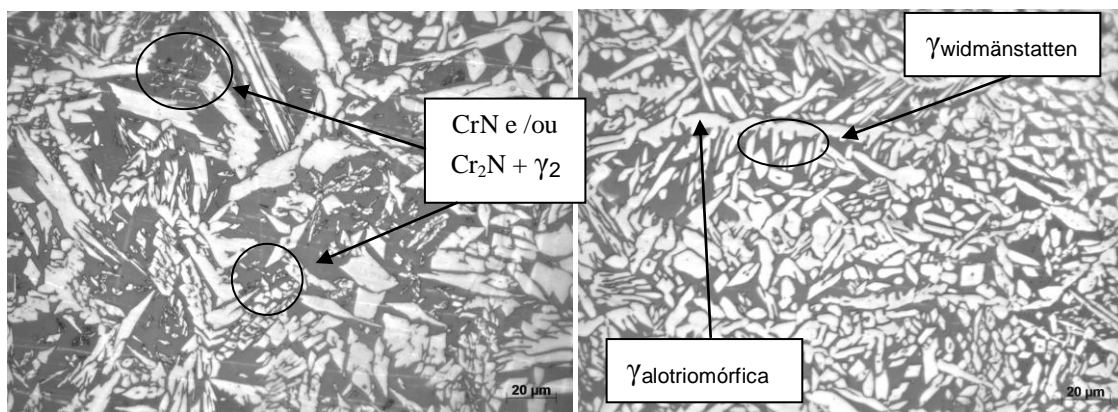


Figura 46: Micrografias do eixo do enchimento do cordão soldado com o aporte de calor 2,0 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

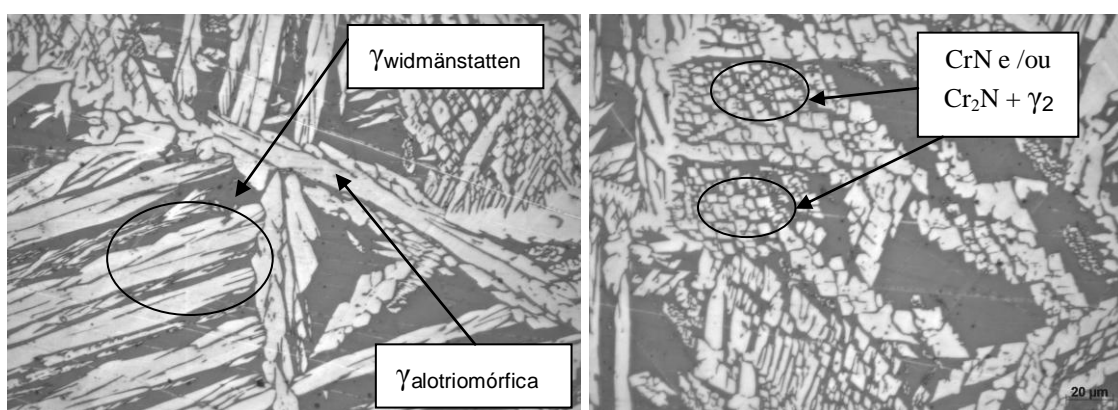


Figura 47: Micrografias do eixo do acabamento do cordão soldado com o aporte de calor 2,0 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 500x. (Austenita: Fase Clara)

As Figuras 45 a 47 mostram a presença de $\gamma_{\text{alotriomórfica}}$ e $\gamma_{\text{widmännstatten}}$ sendo aparentemente em maior quantidade do que as juntas soldadas com os aportes 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm. Austenita secundária também se fez presente nesta junta.

Após análise das imagens foi realizada a quantificação das fases γ e δ no metal de base, raiz, enchimento e acabamento, tanto para os corpos de prova soldados com os aportes de calor 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm como para o corpo de prova soldado com o aporte 2,0 kJ/mm. Vinte imagens de cada eixo foram adquiridas, conforme já dito anteriormente, e em seguida, a partir das médias das quantidades de cada fase, o desvio padrão, o número de campos utilizados e o parâmetro da norma ASTM E1245-03 inerente à quantidade de campos utilizados, foram calculados os percentuais em peso dentro de um intervalo de confiança de 95% e acurácia relativa $\leq 10\%$. Os resultados obtidos para a fase γ estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Quantificação de Fases do Metal de Base

| Austenita γ (%) | 95% IC |
|------------------------|--------|
| 52,06 | 4,08 |

Tabela 9: Quantificação de Fases do Metal de Solda

| | | Austenita γ (%) | 95% IC |
|-----------------|------------|------------------------|--------|
| CP1 (0,8 kJ/mm) | Raiz | 34,38 | 0,67 |
| | Enchimento | 40,26 | 2,09 |
| | Acabamento | 40,71 | 2,06 |
| CP2 (1,2 kJ/mm) | Raiz | 42,62 | 1,39 |
| | Enchimento | 41,63 | 1,76 |
| | Acabamento | 43,45 | 2,49 |
| CP3 (2,0 kJ/mm) | Raiz | 46,31 | 1,56 |
| | Enchimento | 48,64 | 1,10 |
| | Acabamento | 48,82 | 1,62 |

A partir desses resultados pode-se concluir que a distribuição da fração volumétrica das fases no material está de acordo com as normas ISO 15156-3 e NORSOK M001, ou seja, onde o percentual em peso de δ deve ser maior que 35% e menor que 65% e maior que 30% e menor que 70%, respectivamente [114]. Podemos observar também que a quantidade de austenita (γ_2 , $\gamma_{\text{alotriomórfica}}$, $\gamma_{\text{widmānstätten}}$) aumenta à medida que o aporte térmico aumenta, isto ocorre possivelmente devido a velocidade de resfriamento ser mais baixa quando se tem um maior aporte de calor e, conseqüentemente, menor taxa de resfriamento. Dessa forma, maior será o tempo de permanência do metal de solda em temperaturas que favorecem a transformação $\delta \rightarrow \gamma$, ou seja, menor temperatura efetiva de têmpera. Outro fator importante é que a fração γ manteve-se praticamente constante nos eixos raiz, enchimento e acabamento de todos os aportes de calor utilizados neste estudo, com uma diferença apenas no eixo da raiz da junta soldada com o porte 0,8 kJ/mm como podemos ver nas Figuras 48, 49 e 50.

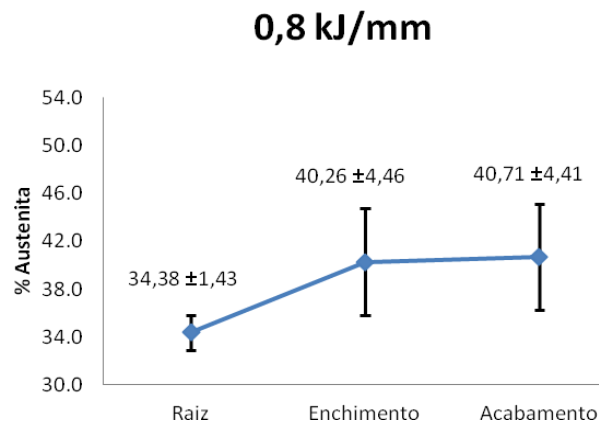


Figura 48: Quantidade de austenita na junta soldada com o aporte de calor 0,8 kJ/mm.

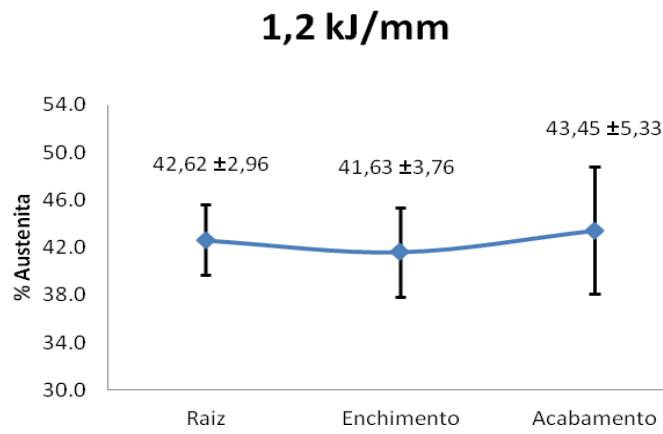


Figura 49: Quantidade de austenita na junta soldada com o aporte de calor 1,2 kJ/mm.

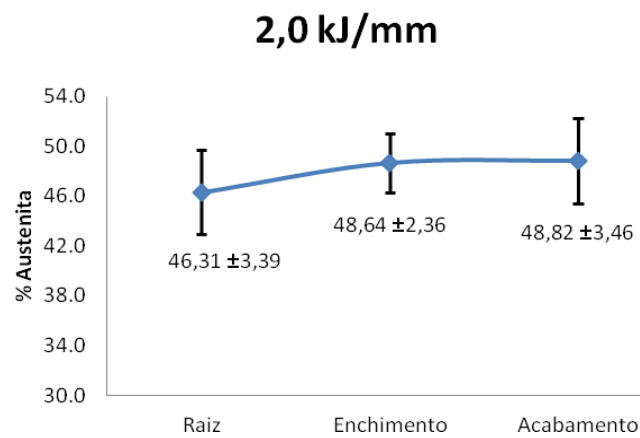


Figura 50: Quantidade de austenita na junta soldada com o aporte de calor 2,0 kJ/mm.

O aporte de calor e, conseqüentemente, a quantidade de reaquescimentos tem influência direta no percentual de γ total (γ_2 , $\gamma_{\text{alotriomórfica}}$, $\gamma_{\text{widmānstätten}}$) nas juntas soldadas, pois, à medida que se aumenta o aporte de calor a quantidade de γ total aumenta quando se compara os eixos (raiz, enchimento e acabamento) de cada junta soldada. Outro fator de extrema importância é que a cinética de precipitação de γ_2 parece ser controlado pela precipitação de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr₂N), para a amostra 0,8 kJ/mm, e não pela precipitação da fase sigma, visto que durante o processo metalográfico, utilizando microscopias óptica e eletrônica de varredura, não foi constatada a presença desta fase. Já para as amostras soldadas com os aportes de calor de 1,2 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, existem fortes indícios de que a presença a presença de maior fração volumétrica de γ ocorre de forma menos intensa devido a formação de nitretos e de forma mais significativa em função da menor taxa de resfriamento e, conseqüentemente, maior tempo de permanência na faixa de temperatura de transformação $\delta \rightarrow \gamma_{\text{alotriomórfica}}$ e/ou $\gamma_{\text{widmānstätten}}$. Este fato é melhor visualizado quando analisamos os percentuais em peso de CrN e/ou Cr₂N das amostras na Tabela 10.

Tabela 10: Percentuais em peso de CrN e/ou Cr₂N em função dos aportes de calor

| Amostra [kJ/mm] | % CrN e/ou Cr ₂ N (média) | \pm 95%CI | Acurácia relativa (%) |
|-----------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------|
| 0,8 | 5,297 | 0,027 | 0,510 |
| 1,2 | 0,764 | 0,002 | 0,262 |
| 2,0 | 1,153 | 0,004 | 0,347 |

Em seguida, foi feita a quantificação de fases da zona termicamente afetada (ZTA). As Figuras 51, 52 e 53 mostram, respectivamente, as micrografias das juntas soldadas com os aportes térmicos 0,8, 1,2 e 2,0 kJ/mm.

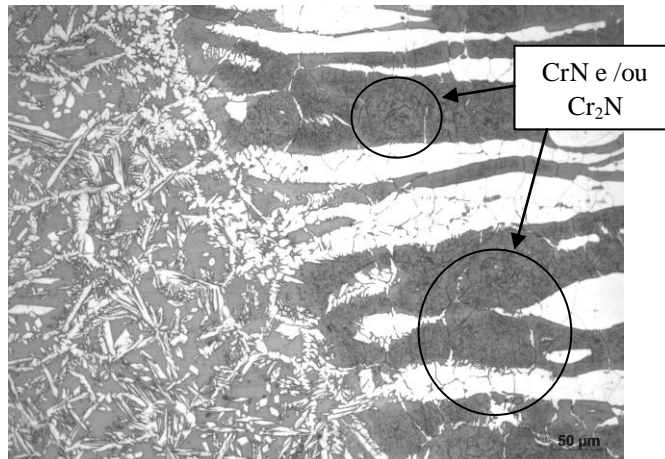


Figura 51: Zona Termicamente Afetada (ZTA) da junta soldada com o aporte de calor 0,8 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 200x. (Austenita: Fase Clara)

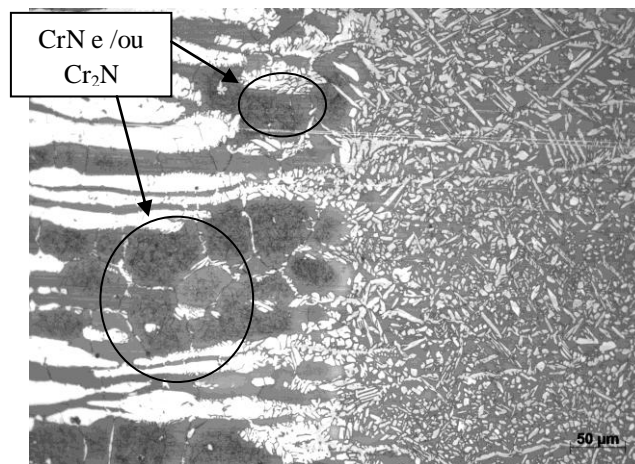


Figura 52: Zona Termicamente Afetada (ZTA) da junta soldada com o aporte de calor 1,2 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 200x. (Austenita: Fase Clara)

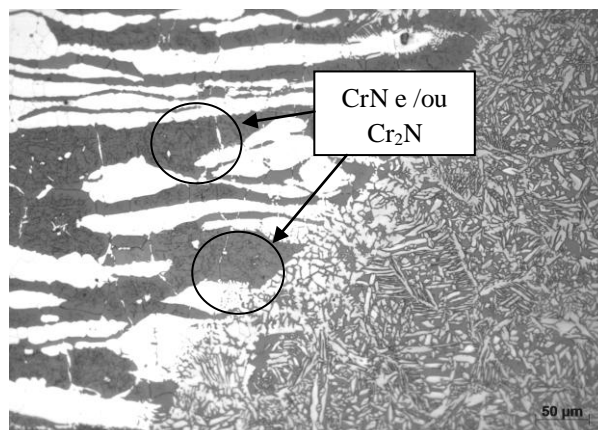


Figura 53: Zona Termicamente Afetada (ZTA) da junta soldada com o aporte de calor 2,0 kJ/mm. Microscopia ótica, ataque eletrolítico 40% HNO₃. Aumento: 200x. (Austenita: Fase Clara)

A partir das análises dessas micrografias percebe-se um aumento do grão ferrítico em todas as juntas na região da ZTA. Observa-se também uma intensa precipitação de nitretos de cromo, CrN e/ou Cr₂N, nos contornos e no interior dos grãos ferríticos, como também, início de formação de γ_2 nos contornos de grão da δ . A Tabela 11 nos mostra a quantidade de γ encontrada na região da ZTA.

Tabela 11: Quantificação de Fases da ZTA

| | Austenita γ (%) | 95% IC |
|-----------------|------------------------|--------|
| CP1 (0,8 kJ/mm) | 36,95 | 4,72 |
| CP2 (1,2 kJ/mm) | 35,67 | 3,80 |
| CP3 (2,0 kJ/mm) | 40,46 | 4,83 |

A quantificação de fases confirma o que foi visto nas micrografias apresentadas nas Figuras 51, 52 e 53, ou seja, a ZTA sofre influência da temperatura de forma que as taxas de resfriamento são tais que impedem a transformação da δ em γ e, conseqüentemente, ocorre intensa precipitação de nitretos. A Figura 54 mostra que o teor de γ presente na ZTA das juntas soldadas com os aportes 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm são bem próximas (em torno de 36%), enquanto que a junta soldada com o aporte 2,0 kJ/mm apresentou uma quantidade de γ um pouco maior. Isto corrobora com o fato de que a utilização de aportes mais altos tem-se uma taxa de resfriamento mais lenta, o que favorece a transformação de fases $\delta \rightarrow \gamma$. É importante citar que este comportamento foi visto ao longo de todos os eixos adjacentes ao metal de solda.

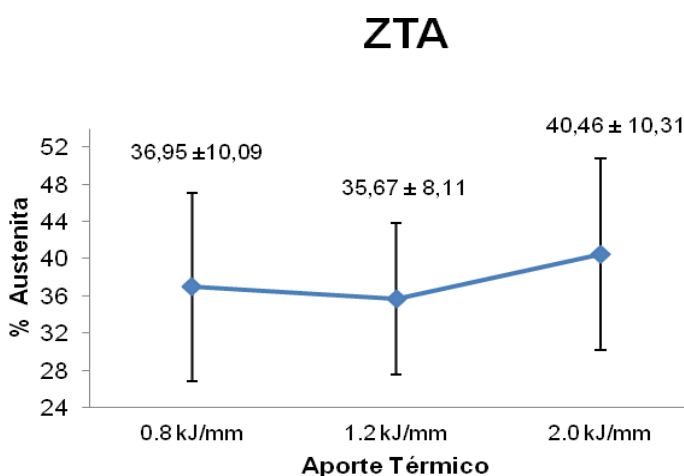


Figura 54: Quantidade de austenita na zona termicamente afetada das juntas soldadas.

4.2 DL-EPR

De acordo com o que foi visto anteriormente, processos de soldagem podem influenciar na formação de partículas, tais como nitretos de cromo e fase sigma, em aços inoxidáveis duplex. Esta formação poderá causar um empobrecimento local de elementos de liga uma vez que não foi permitida a difusão completa destes elementos. Estas zonas empobrecidas possuem uma resistência à corrosão localizada mais baixa, como também, baixa resistência à corrosão sob tensão.

A partir disto, o ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética com dupla varredura (DL-EPR) foi utilizado neste estudo a fim de identificar a susceptibilidade à corrosão localizada das juntas soldadas. Primeiramente, foram feitos três ensaios no metal de base com o intuito de comparar os resultados com os ensaios feitos nas juntas soldadas. A Figura 55 mostra a média das curvas dos ensaios DL-EPR feita no metal de base, a partir desta curva é possível observar que a relação $I_r/I_a = 0,0067$ será a referência para comparar os materiais submetidos aos procedimentos de soldagem do nosso trabalho, visto que nesta situação o metal de base não contém fases deletérias.

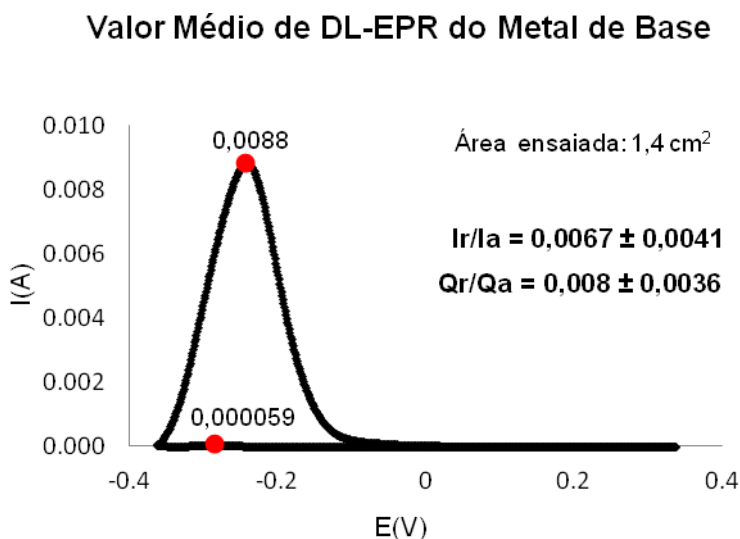


Figura 55: Curvas de Ensaio de DL – EPR do Metal de Base.

Logo após, foram feitos os ensaios com as juntas soldadas. As Figuras 56, 57 e 58 mostram as médias das curvas obtidas pelos ensaios realizados com as amostras soldadas utilizando os aportes 0,8 kJ/mm, 1,2 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, respectivamente.

Valor Médio de DL-EPR CP1 (0,8 kJ/mm)

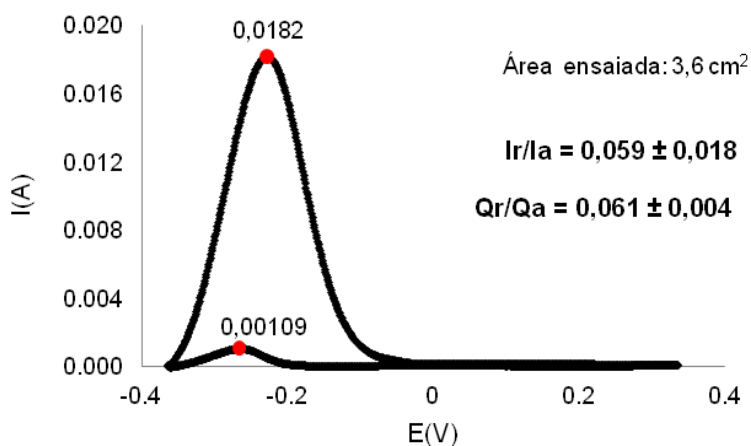


Figura 56: Curvas de Ensaio de DL – EPR do CP1.

Valor Médio de DL-EPR CP2 (1,2 kJ/mm)

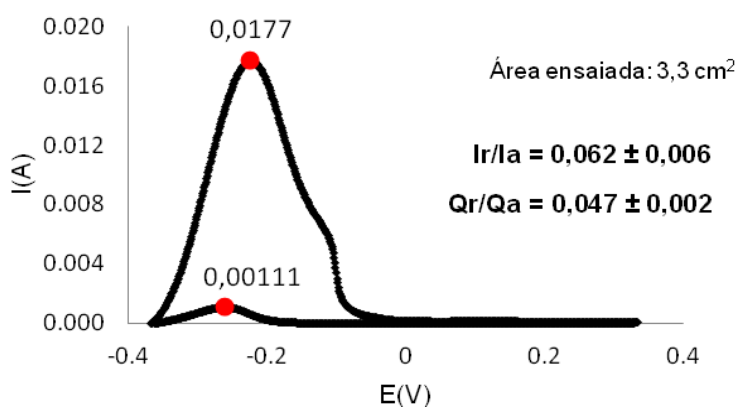


Figura 57: Curvas de Ensaio de DL – EPR do CP2.

Valor Médio de DL-EPR CP3 (2,0 kJ/mm)

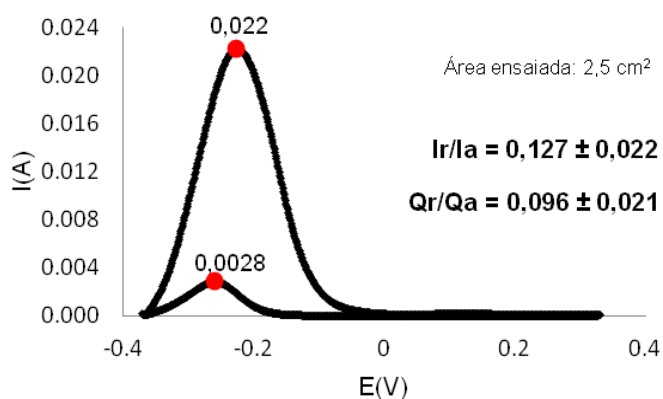


Figura 58: Curvas de Ensaio de DL – EPR do CP3.

Conforme podemos observar nos gráficos acima, todas as juntas soldadas apresentaram relação Ir/Ia maior do que 0,05 e, de acordo com a norma 12732:2008, o material é considerado com fases deletérias presentes, ou seja, houve uma corrosão localizada considerável. Como os aços duplex possuem baixos teores de carbono, esta susceptibilidade à corrosão localizada é atribuída à presença de fases na matriz que resultem na criação de regiões empobrecidas dos principais elementos de liga (Cr, Mo e N), responsáveis pela formação do filme passivo, e que tornam susceptíveis ao processo de dissolução, como por exemplo, nitretos de cromo e/ou fase sigma. Entretanto, ASSIS et. al. [101] concluíram que não é possível propor um limite geral de valores como referência para indicação da presença ou não de fases deletérias para todas as classes dos aços duplex utilizando a técnica DL-EPR. Neste caso, seria necessário estabelecer uma metodologia reprodutiva em laboratório utilizando o mesmo material em estado livre de fases deletérias para adquirir todos os parâmetros necessários e, então, comparar com o material em serviço.

Neste trabalho, o valor da relação Ir/Ia utilizado como referência para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada foi a do metal de base ($I_r/I_a = 0,0067 \pm 0,0041$), visto que, teoricamente, este deve estar livre de fases deletérias. Dessa forma, é possível observar que a maior susceptibilidade à corrosão localizada foi apresentada pela junta soldada com o aporte térmico 2,0 kJ/mm ($I_r/I_a = 0,127 \pm 0,022$). Isto pode ser explicado pelo fato de que a utilização deste aporte permitiu que algumas regiões da junta fossem submetidas a um intervalo de tempo maior em temperaturas que favorecem a precipitação de fases deletérias durante o resfriamento. A precipitação de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr₂N) pode ser um exemplo dessa fase prejudicial, pois, estando a sua precipitação associada à formação de γ_2 , conforme visto no tópico 4.1, tem-se um empobrecimento dos elementos formadores da camada passiva ao redor da γ_2 , o que favorece o processo de dissolução nesta região, contudo, esta junta apresentou melhor relação δ/γ . Isto é um forte indicativo de que a relação percentual entre as fases e a ausência de fases intermetálicas não são os únicos aspectos microestruturais a serem garantidos durante a soldagem, ou seja, a distribuição e morfologia da γ , bem como a presença de nitretos de cromo também são fundamentais para o bom desempenho de uma junta soldada de aço inoxidável superduplex.

A junta soldada com o aporte 0,8 kJ/mm, mesmo apresentando o maior número de passes e, conseqüentemente, sendo mais reaquecida, apresentou resultados de susceptibilidade à corrosão localizada, ou seja, relação Ir/Ia, muito próximos ao da junta soldada com 1,2 kJ/mm ($0,059 \pm 0,018$ e $0,062 \pm 0,006$, respectivamente).

Provavelmente, com a utilização daquele aporte térmico a velocidade de resfriamento é rápida o suficiente para evitar a formação de grande quantidade de fases deletérias, todavia, a transformação $\delta \rightarrow \gamma$ não é prejudicada, conforme visto na Tabela 9.

Com base nisto, iniciaremos uma investigação com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para tentar identificar o(s) possível (is) responsável (is) pelo processo de dissolução anódica que ocorre na varredura catódica (reativação) durante os testes de DL-EPR.

As micrografias apresentadas nas Figuras 59, 60 e 61 são, respectivamente, das juntas soldadas com os aportes 0,8, 1,2 e 2,0 kJ/mm.

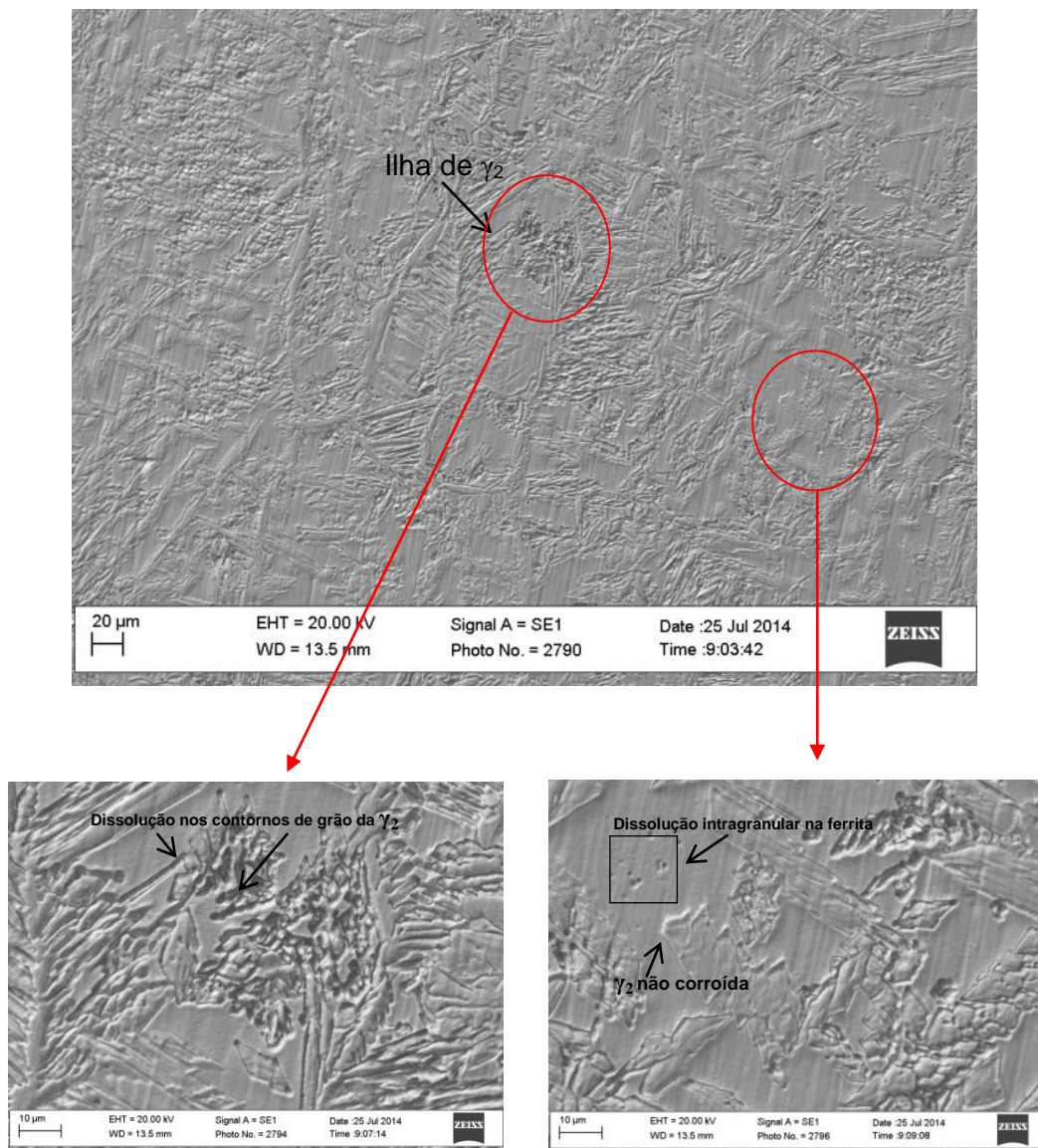


Figura 59: Micrografias da junta soldada com o aporte de calor 0,8 kJ/mm – MEV.

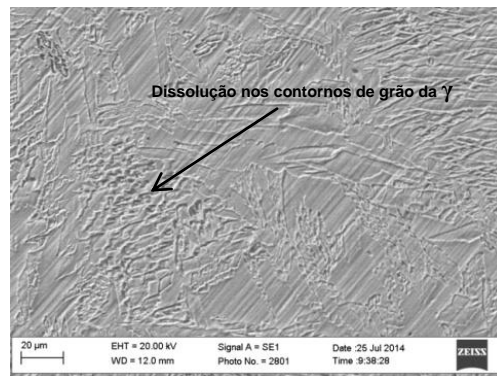
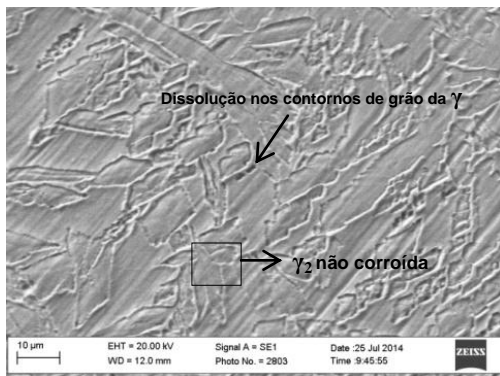
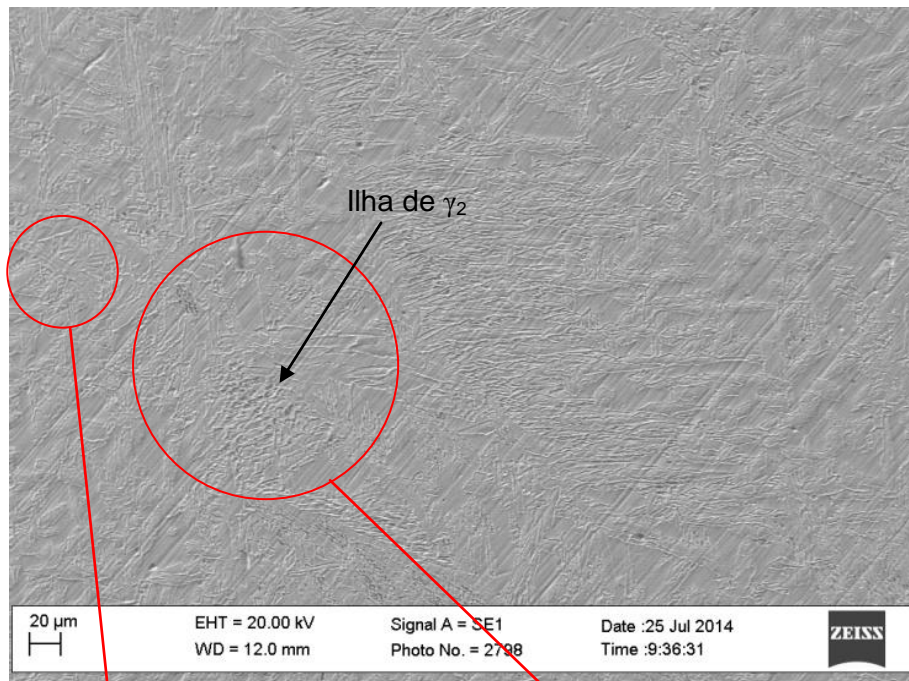


Figura 60: Micrografias da junta soldada com o aporte de calor 1,2 kJ/mm – MEV.

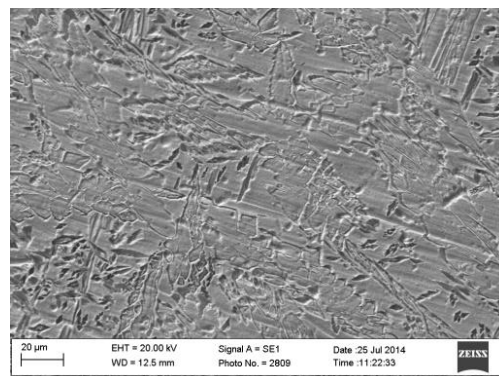
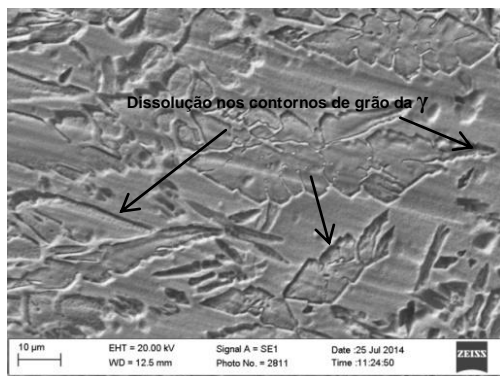
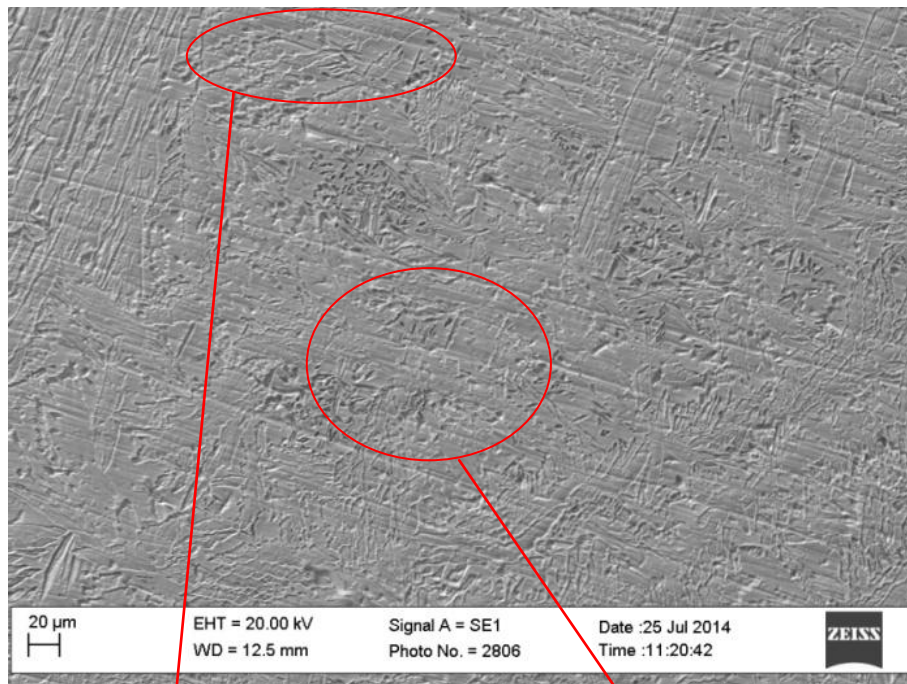


Figura 61: Micrografias da junta soldada com o aporte de calor 2,0 kJ/mm – MEV.

Na Figura 59 é possível observar dissolução intragranular na δ , provavelmente ocasionado pela precipitação de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr_2N), cujo nitrogênio não conseguiu se difundir para a γ . No entanto, com base nestas micrografias tem-se a confirmação de que a dissolução anódica que ocorreu durante a reativação no ensaio DL-EPR se dá preferencialmente nos contornos de grão da γ , mais especificamente, da γ_2 (ver Figura 59). Porém, existem regiões ao redor da γ_2 que não sofrem este processo de dissolução, como pode ser observado nas Figuras 59 e 60. Este resultado indica que não é a γ_2 que prejudica a resistência à corrosão por pites dos aços superduplex e sim a sua composição química ou a da matriz ao redor dela que implica em valores de PRE_N locais diferentes, favorecendo o processo de dissolução anódica em regiões que apresentam PRE_N mais baixos. Este

comportamento foi observado nas três amostras soldadas, contudo, a amostra soldada com o maior aporte térmico parece apresentar mais regiões que sofrem essa dissolução. Isto é observado na Figura 61 e corrobora com os resultados obtidos com o ensaio DL-EPR, cuja relação I_r/I_a foi maior, comparado aos dos outros aportes.

A partir disto, a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada para avaliação da composição química em determinados pontos do metal de solda, de forma a avaliar se há variação nos valores de PRE_N locais (Resistência Equivalente ao Pite).

A Figura 62 (a) e (b) mostram dois pontos escolhidos para avaliação do PRE_N da γ_2 que sofreu dissolução anódica ao seu redor (Figura 62a) e que não sofreu esta mesma dissolução (Figura 62b) da junta soldada com o aporte 0,8 kJ/mm.

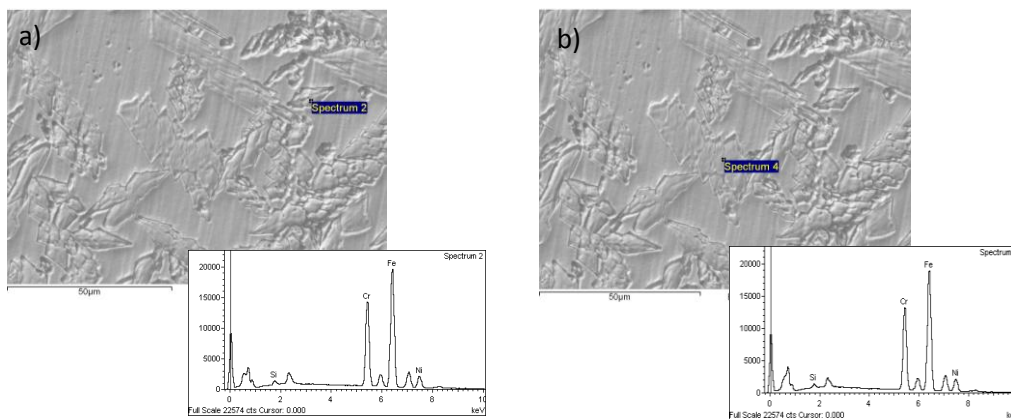


Figura 62: Composições químicas locais da junta soldada com o aporte 0,8 kJ/mm. a) Austenita que sofreu dissolução anódica ao seu redor. b) Austenita que não sofreu a mesma dissolução.

O mesmo foi feito para as amostras soldadas com os aportes de calor 1,2 kJ/mm (Figura 63) e 2,0 kJ/mm (Figura 64).

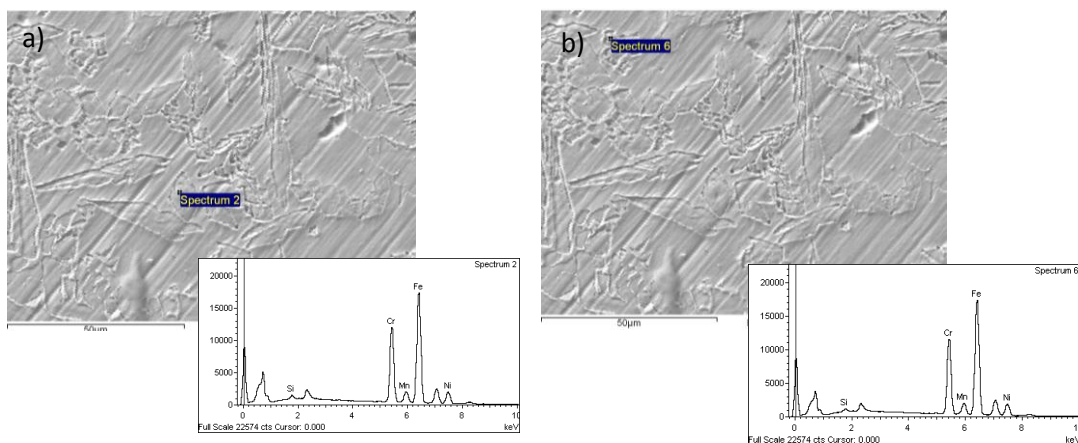


Figura 63: Composições químicas locais da junta soldada com o aporte 1,2 kJ/mm. a) Austenita que não sofreu dissolução anódica acentuada ao seu redor. b) Austenita que sofreu essa dissolução.

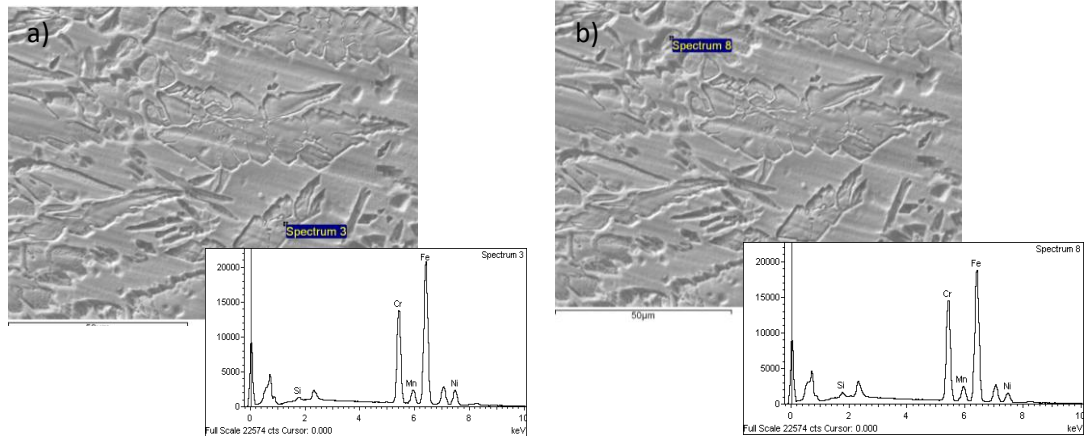


Figura 64: Composições químicas locais da junta soldada com o aporte 2,0 kJ/mm. a) Austenita que não sofreu dissolução anódica acentuada ao seu redor. b) Austenita que sofreu essa dissolução.

Conforme visto no tópico 2.5, o PRE_N é calculado empiricamente pela porcentagem em peso dos elementos cromo, molibdênio e nitrogênio. Devido à técnica EDS apresentar limitações na detecção de elementos de baixo número atômico ($Z < 6$), a porcentagem do nitrogênio utilizada nos cálculos foi o valor de solubilidade máxima do nitrogênio na austenita (0,3%) em temperatura de 1040°C [15]. Desta forma, as porcentagens locais dos elementos químicos (Cr, Mo, N) e os valores de PRE_N locais na γ foram calculados e podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12: Composição química local e PRE_N local.

| | Espectro | % Cr | % Mo | % N ^(*) | PRE_N local |
|-----------|----------|-------|------|--------------------|---------------|
| 0,8 kJ/mm | 2 | 26,80 | 4,40 | 0,30 | 46,12 |
| | 4 | 26,03 | 3,50 | 0,30 | 42,38 |
| 1,2 kJ/mm | 2 | 25,78 | 3,90 | 0,30 | 43,45 |
| | 6 | 25,40 | 3,19 | 0,30 | 40,73 |
| 2,0 kJ/mm | 3 | 25,33 | 3,23 | 0,30 | 40,79 |
| | 8 | 29,12 | 5,47 | 0,30 | 51,97 |

^(*) Solubilidade do nitrogênio na austenita em temperaturas acima de 1040°C

A partir dos resultados da Tabela 12 é possível observar valores diferentes de PRE_N local. Os valores obtidos na junta soldada com o aporte mais baixo (0,8 kJ/mm) mostram que a γ_2 que sofreu corrosão ao seu redor (Figura 62a) apresentou PRE_N mais alto ($PRE_{Nlocal} = 46,12$) comparado ao PRE_N da que não sofreu esta dissolução ($PRE_{Nlocal} = 42,38$), ver Figura 62b, ou seja, o enriquecimento em elementos de liga na γ_2 ocorre às custas do empobrecimento das regiões adjacentes e devido a precipitação

de nitretos de cromo. Desta forma, têm-se indícios de que a γ_2 pode ter concentrado elementos de liga, principalmente Cr, Mo e N em uma pequena região, deixando a sua vizinhança empobrecida destes.

A junta soldada com o aporte 1,2 kJ/mm apresentou valores de PRE_N locais próximos para as γ_2 analisadas, além disso, observando as Figura 60, 63(a) e 63(b), percebe-se que a γ_2 não sofreu dissolução anódica acentuada em seu redor, se comparado com o ataque corrosivo observado na amostra 0,8 kJ/mm (Figura 59). Provavelmente, este fato dever estar relacionado a melhor distribuição de elementos de liga e também a menor cinética de precipitação de nitretos de cromo e, conseqüentemente, com as variáveis tempo e temperatura atingidos ao longo da espessura em função do aporte de calor.

Já a junta soldada com aporte de 2,0 kJ/mm foi a que apresentou valores de PRE locais mais distintos entre as γ_2 analisadas. Um fato interessante e que pode ser observado na Tabela 12 diz respeito ao processo de dissolução que ocorre ao redor da γ_2 . Observa-se que a γ_2 que não sofre corrosão acentuada em seu redor (Figura 64a) foi a que apresentou o valor de PRE mais baixo ($PRE_{local} = 40,79$). Isto pode estar indicando que houve uma distribuição de elementos naquela região de forma que não resultasse em um gradiente significativo de elementos de liga e, conseqüentemente, regiões empobrecidas em Cr, Mo e N. No entanto, há regiões em que o valor de PRE é muito alto ($PRE_{local} = 51,97$), como no caso da γ_2 observada na Figura 64b, nestes casos, pode estar havendo um empobrecimento acentuado ao redor dela favorecendo a dissolução anódica nesta região.

4.3 Microdureza Vickers

Neste tópico serão discutidos os resultados do ensaio de microdureza Vickers, com carga de 100 gf das diferentes microestruturas (γ e δ) presentes no metal de base (MB), na zona termicamente afetada (ZTA) e no metal de solda referente às diferentes condições de soldagem empregadas neste estudo.

Foram realizadas medições na seção transversal da junta em cada eixo (raiz, enchimento e acabamento). Cinco valores de microdureza das fases δ e γ foram medidos com o objetivo de avaliar o efeito das alterações microestruturais provocadas pelos sucessivos passes de soldagem.

As Figuras 65, 66 e 67 mostram os valores médios da microdureza da ferrita medidos no Eixo 1 – Raiz, Eixo 2 – Enchimento e Eixo 3 – Acabamento para os corpos de prova soldados com diferentes aportes térmicos.

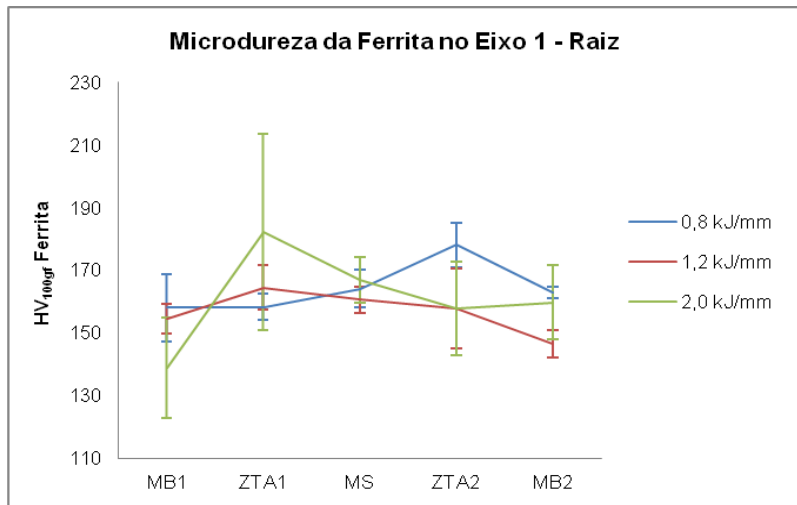


Figura 65: Medidas de Microdureza Vickers da Ferrita.

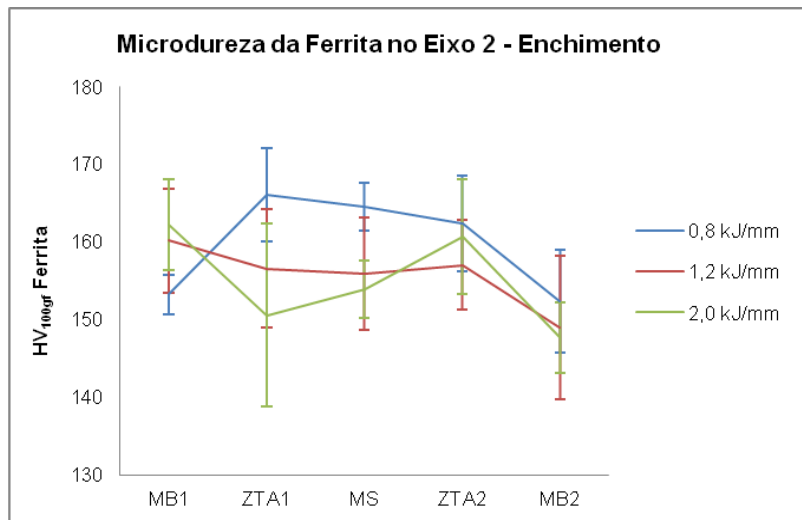


Figura 66: Medidas de Microdureza Vickers da Ferrita.

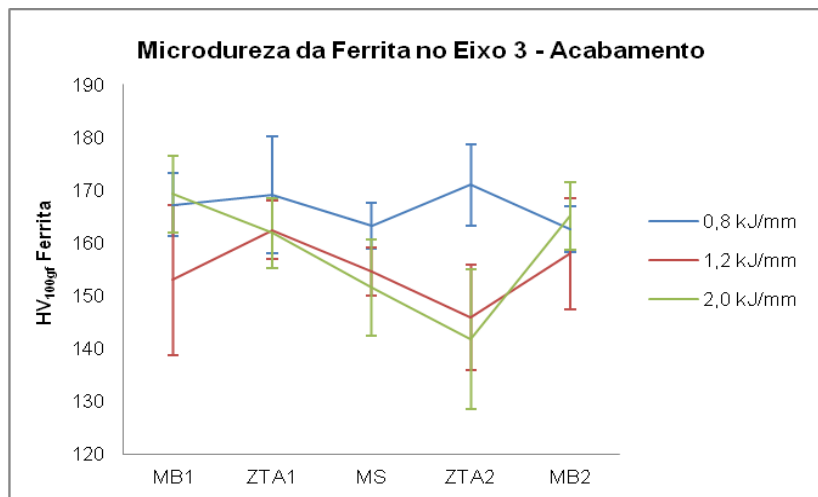


Figura 67: Medidas de Microdureza Vickers da Ferrita.

Pode-se observar que as medidas de microdureza Vickers da ferrita ficaram entre 125HV_{100gf} e 210HV_{100gf}. A maior parte das medidas estão entre 150 HV_{100gf} e 180 HV_{100gf} em todos os eixos e para todos os aportes térmicos utilizados. O máximo valor obtido foi no eixo da raiz utilizando o aporte de 2,0 kJ/mm, isto pode ser um indício de regiões com fases prejudiciais, por exemplo, a fase sigma, conforme visto no tópico 2.4.1 ou precipitados de nitretos de cromo.

Nas Figuras 68, 69 e 70 é possível observar o perfil de dureza da fase austenita.

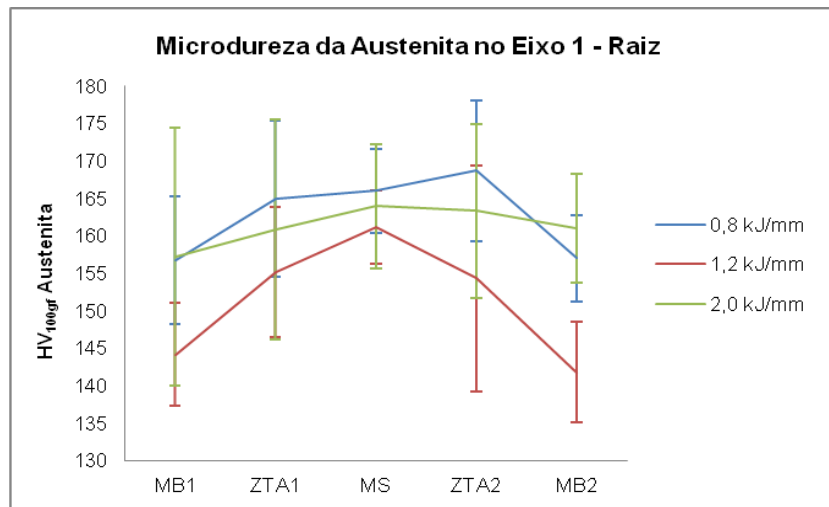


Figura 68: Medidas de Microdureza Vickers da Austenita.

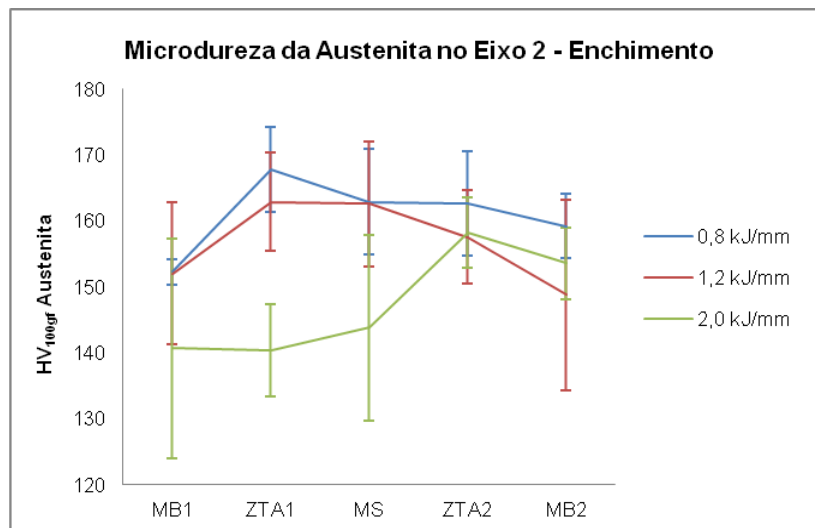


Figura 69: Medidas de Microdureza Vickers da Austenita.

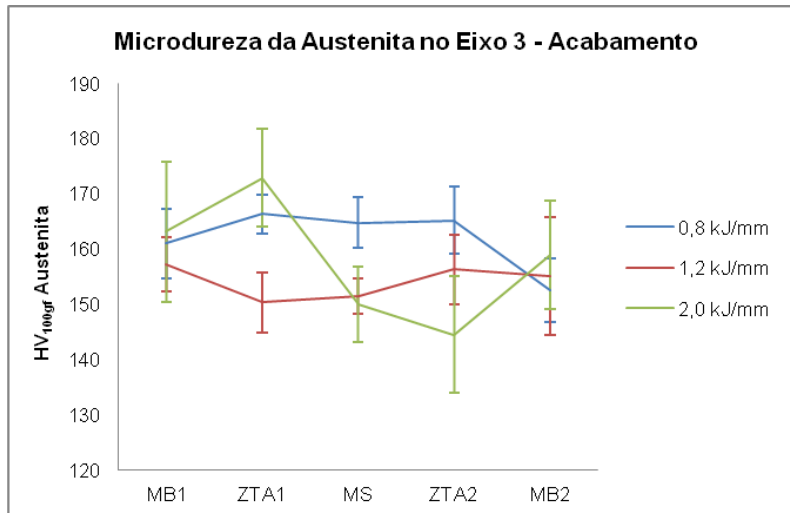


Figura 70: Medidas de Microdureza Vickers da Austenita.

Os valores medidos estão em um intervalo de 125 HV_{100gf} a 180 HV_{100gf}. No Eixo da Raiz observa-se um leve aumento de microdureza nas ZTA's e no metal de solda (MS). No eixo do enchimento tem-se os valores de microdureza da austenita bem próximos no que se refere ao metal de solda e ZTA's das juntas soldadas com os aportes 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm, os valores estão em torno de 150 HV_{100gf} e 170 HV_{100gf}. Na região do enchimento, as medidas de microdureza para os três aportes térmicos estão em torno de 150 HV_{100gf} e 170 HV_{100gf}.

Neste trabalho, para as condições de soldagem em estudo, não foram observados picos de microdureza acima de 310HV, o que não é recomendado para este material devido possivelmente à precipitação de fases frágeis [46]. De acordo com a norma DNV OS – F101 os valores de microdureza não devem ultrapassar 330HV.

4.4 CSTS - Flexão em Quatro Pontos

O ensaio de CSTS - Flexão em Quatro Pontos foi realizado pelo fato deste teste garantir que a maior parte da seção transversal da junta soldada estará sob ação de tensões de tração e exposta ao meio corrosivo contendo H₂S.

O critério de avaliação para este ensaio é do tipo falha/não falha e, de acordo com os resultados obtidos, nenhum corpo de prova falhou, ou seja, as trincas encontradas nos CP's não foram suficientes para causar a fratura dos mesmos. Isto pode ser explicado pelo fato de haver um relaxamento da carga durante o ensaio de flexão em quatro pontos, fazendo com que as trincas não se propaguem rapidamente.

Ao analisar detalhadamente os corpos de prova ensaiados observou-se que todas as amostras continham trincas. Nas Figuras 71, 72 e 73 é possível observar as regiões de interesse destacadas de vermelho, nestes locais vê-se claramente que as trincas estão presentes em áreas que sofreram rea aquecimento, ou seja, regiões interpasses (linha de fusão entre passes).



Figura 71: Macrografia da amostra 0,8 kJ/mm (todas as amostras apresentaram trincas)

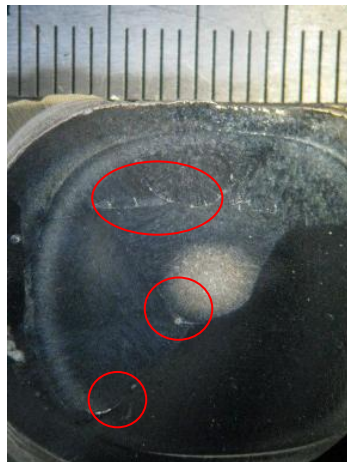
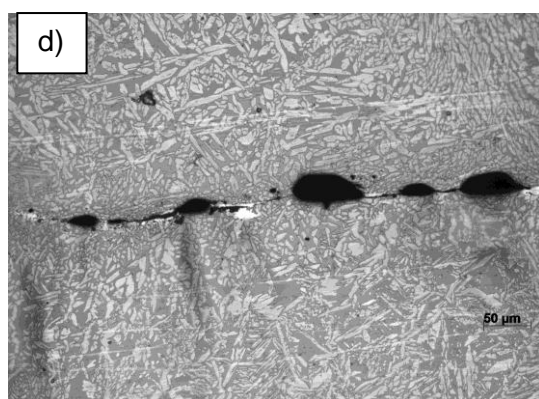
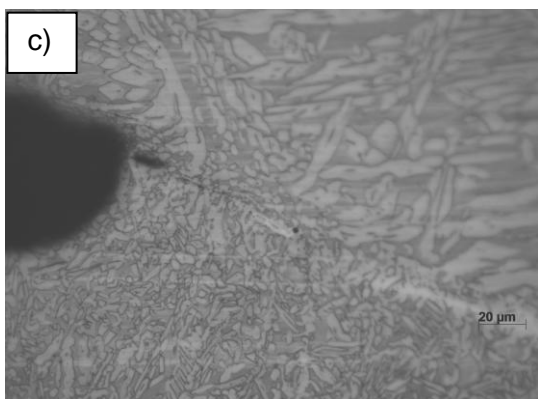
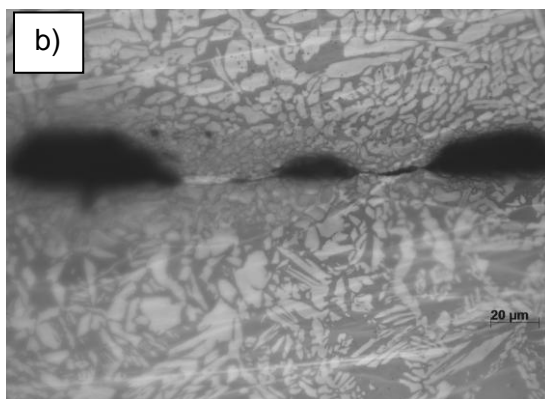
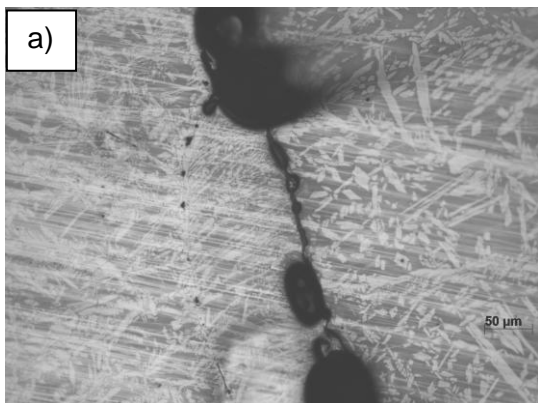


Figura 72: Macrografia da amostra 1,2 kJ/mm (todas as amostras apresentaram trincas)



Figura 73: Macrografia da amostra 2,0 kJ/mm (todas as amostras apresentaram trincas).

Após análises das macrografias obtidas no estereoscópio, foram feitas as micrografias para observar as regiões preferenciais de formação de trincas. Nas Figuras 74(a) a 74(f) temos as trincas formadas no corpo de prova soldado com o aporte 0,8 kJ/mm.



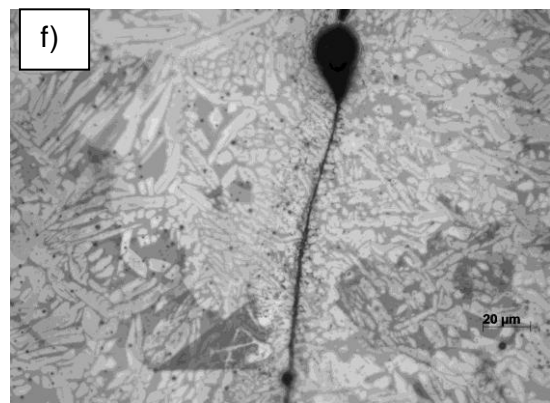
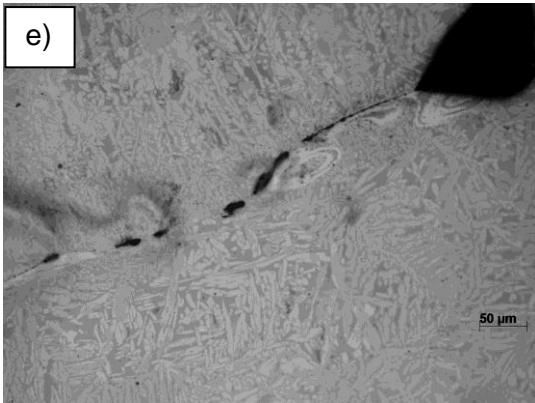
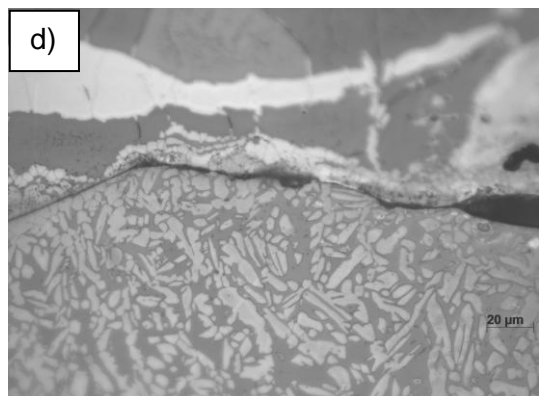
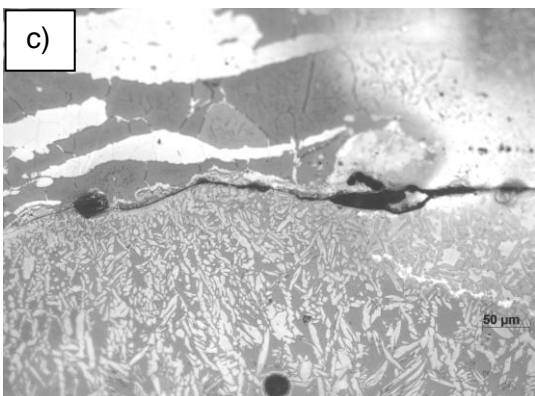
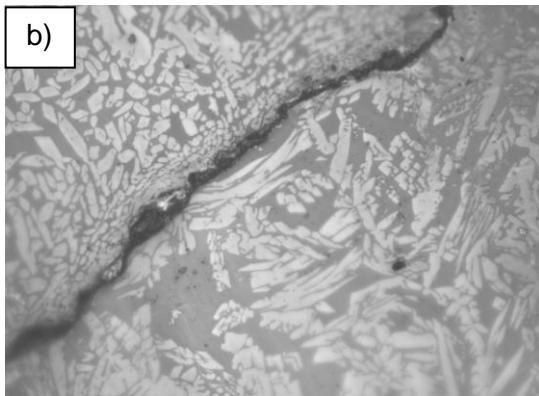
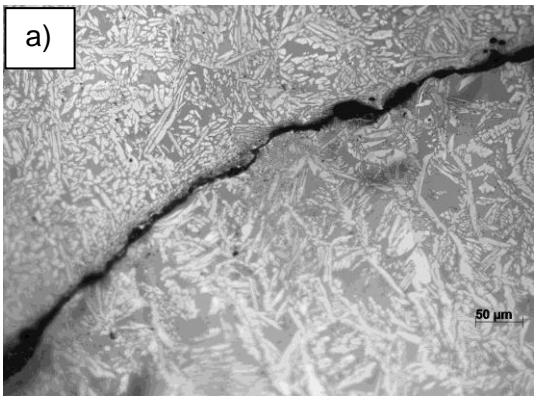


Figura 74: Caracterização das trincas que surgiram após teste de corrosão sob tensão nas amostras soldadas com aporte 0,8 kJ/mm.

Na Figura 74 é possível observar que as trincas aparecem em regiões que contêm grande quantidade de γ_2 , isto é típico de regiões que sofreram reaquecimento de passes subsequentes, ou seja, as trincas surgem preferencialmente em regiões interpasses (linha de fusão entre passes), conforme pode ser visto claramente na Figura 74(c). Alguns pites também são observados entre as trincas, por exemplo, nas Figuras 74(a), 74(b) e 74(d).

As imagens da Figura 75 mostram as trincas que surgiram nas amostras soldadas com o aporte 1,2 kJ/mm.



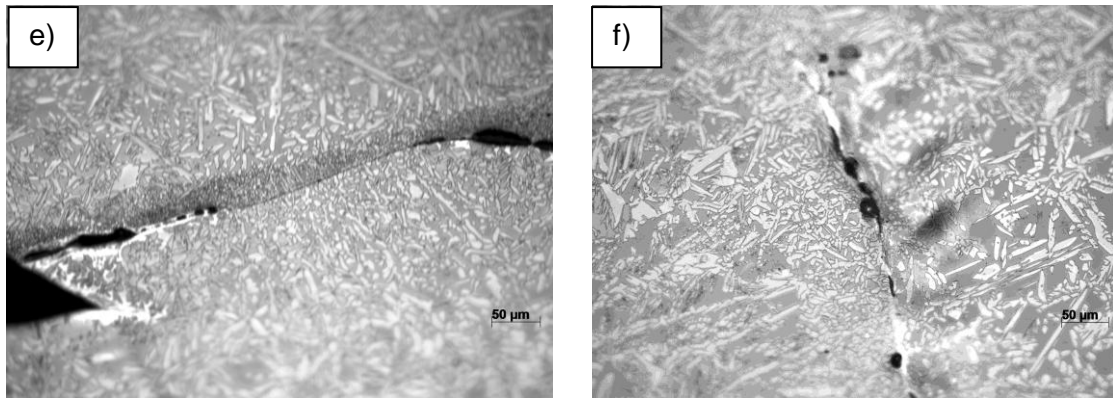
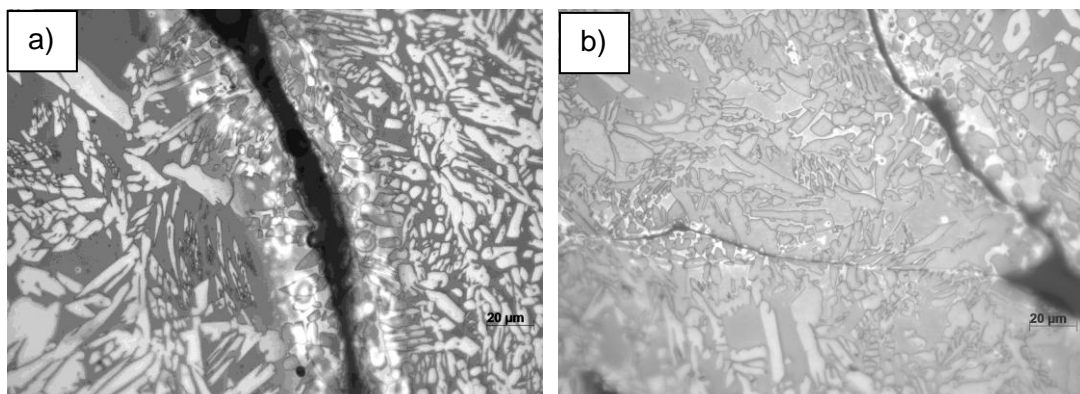


Figura 75: Caracterização das trincas que surgiram após teste de corrosão sob tensão nas amostras soldadas com aporte 1,2 kJ/mm.

Na Figura 75 é possível observar a mesma tendência de formação de trincas da amostra soldada com o aporte 0,8 kJ/mm, ou seja, em regiões interpassos contendo grande quantidade de γ_2 . Contudo, em comparação com a amostra 0,8 kJ/mm, a quantidade de pites parece ser menor na amostra soldada com o aporte 1,2 kJ/mm.

Já as amostras soldadas com o aporte 2,0 kJ/mm, quando se trata da análise da macrografia (Figura 73), observa-se a presença de trincas nos três corpos de prova utilizados neste ensaio. Na Figura 76 é possível observar que a região preferencial de formação de trincas são as regiões de reaquecimento que apresenta γ_2 , assim como nas juntas soldadas com os aportes 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm. Porém, nas juntas soldadas com o aporte 2,0 kJ/mm essas trincas apresentam algumas ramificações seguindo para o interior do passe. Isto pode ser observado na Figura 76(b) e 76(c).



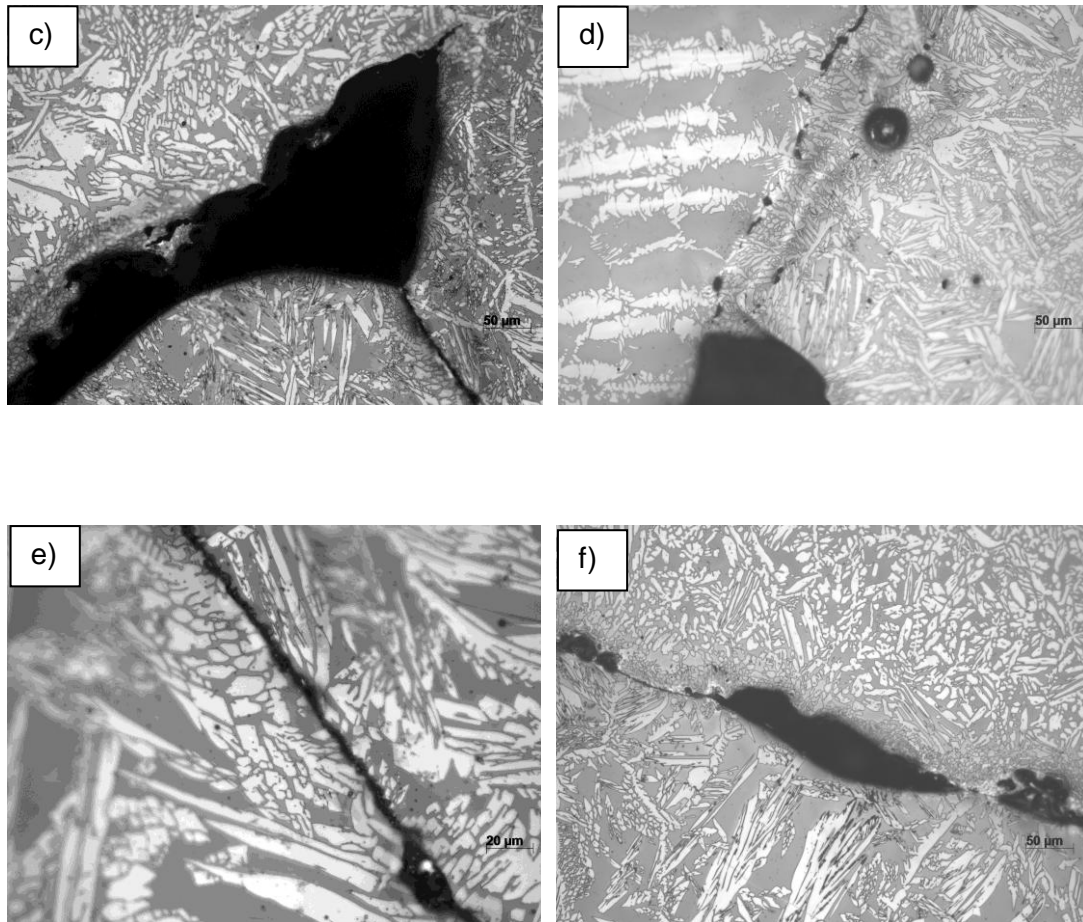
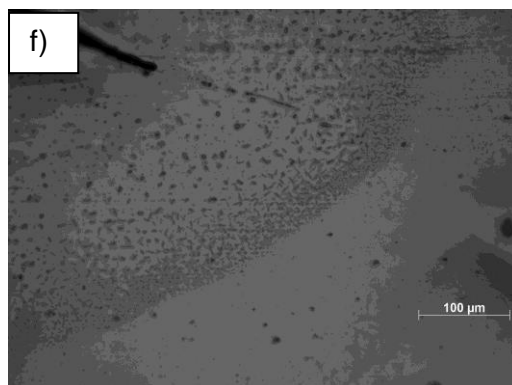
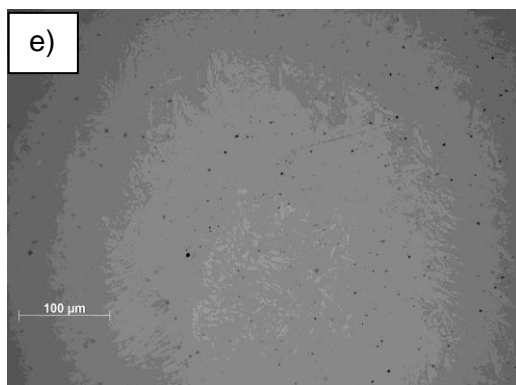
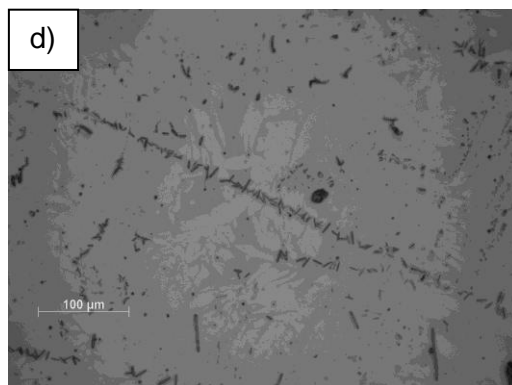
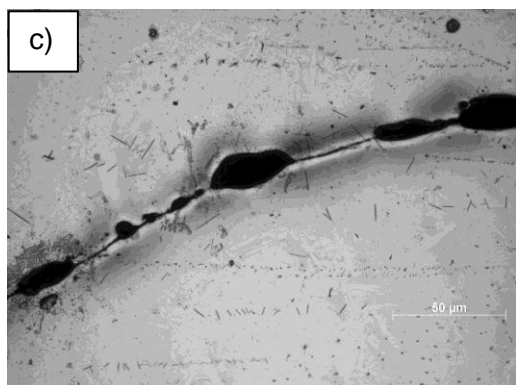
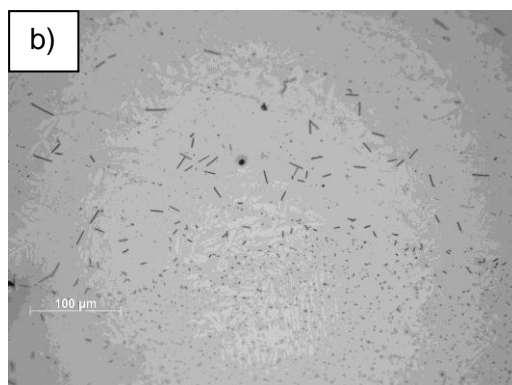
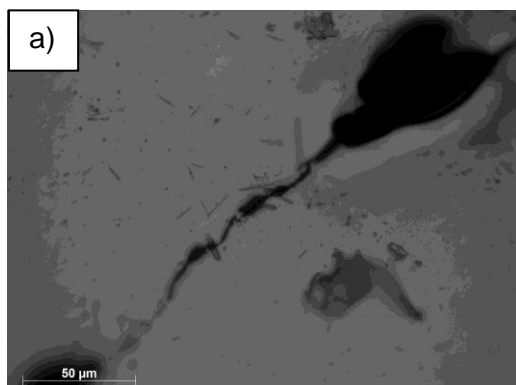


Figura 76: Caracterização das trincas que surgiram após teste de corrosão sob tensão nas amostras soldadas com aporte 2,0 kJ/mm.

Isto é uma forte indicação de que o mecanismo de formação da γ_2 , tanto no interior do cordão como na região interpasse das juntas soldadas com aportes de 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm, é controlado pela precipitação de CrN e/ou Cr_2N ($\delta \rightarrow \text{CrN}$ e/ou $\text{Cr}_2\text{N} + \gamma_2$). Isto já havia sido proposto por Chehuan [10] em estudo utilizando a soldagem manual MIG/MAG e o aço superduplex UNS S32750, onde ele cita que juntas soldadas com maiores aportes apresenta maior largura de cordão e, portanto, apresenta um menor número de passes para o preenchimento total da junta. Dessa forma, a região interpasse estaria exposta a uma temperatura mais elevada, enquanto que no interior do passe a precipitação estaria exposta a temperaturas mais baixa, ou seja, existiriam duas regiões distintas em termos de susceptibilidade à corrosão sob tensão por sulfetos. Já para aportes menores, a menor largura do cordão e o elevado número de reaquecimentos favorecem a precipitação de γ_2 predominantemente em regiões interpasses (linha de fusão entre passes) e estas seriam encontradas em todo o metal de solda, visto que, devido à menor largura do cordão haveria predominância de regiões de reaquecimento de altas temperaturas favoráveis à formação de γ_2 . Na Figura 77 apresentamos imagens obtidas das amostras após testes de corrosão sob

tensão, submetidas ao procedimento metalográfico de lixamento e polimento eletrolítico, conforme já descrito anteriormente, e ao ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico, com aplicação de 3 volt de tensão por 12 segundos, ataque específico para identificação de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr₂N).



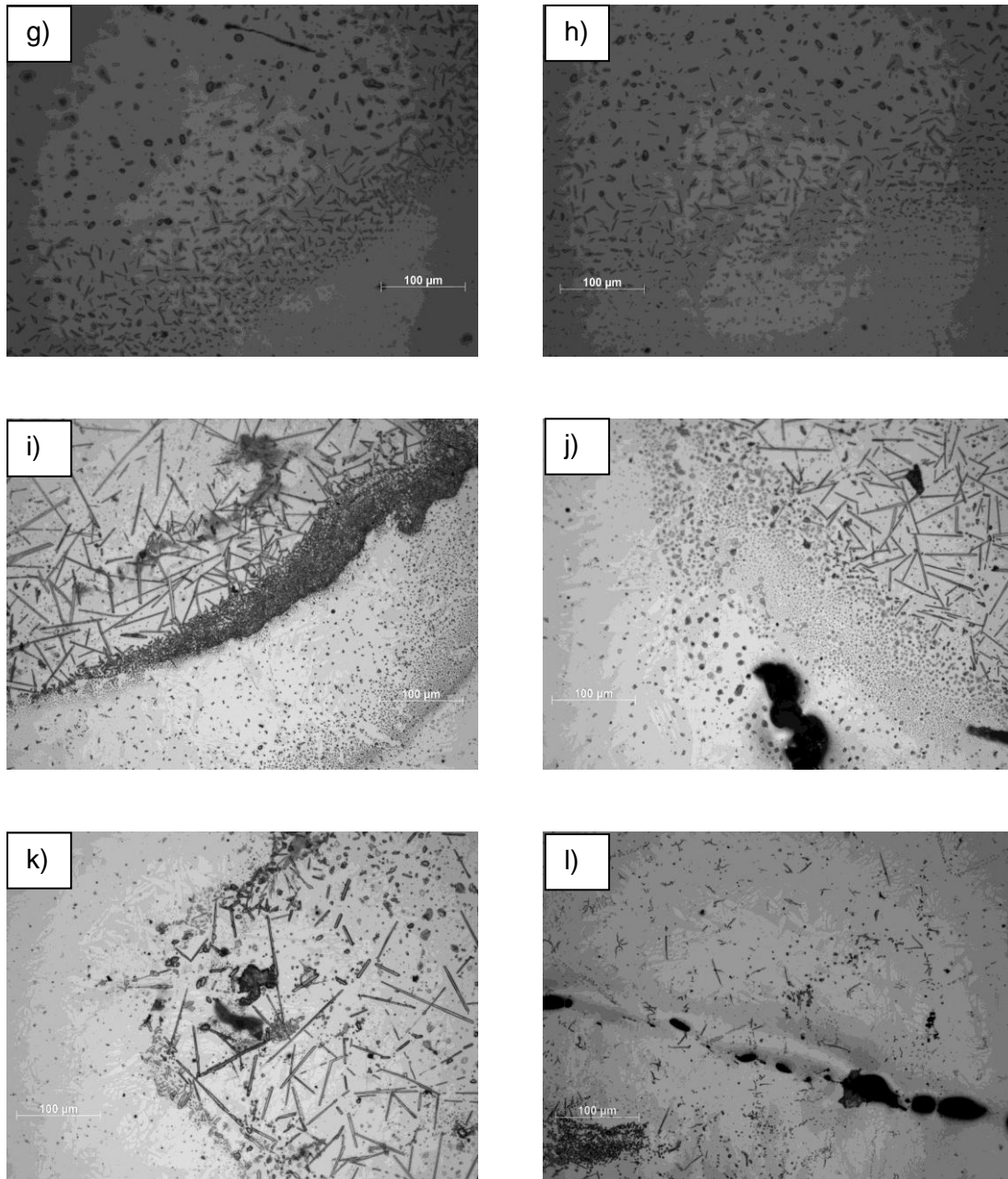


Figura 77: Análise após testes de corrosão sob tensão. (a)-(d) 0.8 kJ/mm, (e)-(h) 1.2 kJ/mm e (i)-(l) 2.0 kJ/mm

Nas imagens acima é possível observar intensa precipitação de nitretos de cromo e diferentes morfologias atribuídas aos mesmos em todas as amostras: uma mais circunferencial e outra mais alongada. Além disso, é possível observar que há tanto a nucleação de pites quanto a propagação de trincas de corrosão sob tensão, preferencialmente, nas regiões onde há precipitação de nitretos de cromo de morfologia alongada. Outro aspecto importante é que os nitretos de cromo na forma circunferencial apresentam distribuição dispersa ao longo das regiões interpasses, enquanto que os de morfologia alongada parecem se alinhar nestas mesmas regiões, seguindo inclusive o sentido de propagação das trincas de corrosão sob tensão.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados e discussões é possível concluir que:

1. As juntas soldadas pelo processo MIG/MAG semiautomático mostraram-se satisfatórias no que se refere à presença de defeitos, por exemplo, falta de fusão, para todos os aportes térmicos utilizados neste trabalho.
2. O teor de austenita cresce à medida que o aporte térmico aumenta em todos os eixos das juntas soldadas. Este teor manteve-se praticamente constante na raiz, enchimento e acabamento quando se analisa a quantificação de fases de cada junta individualmente.
3. As juntas soldadas com os aportes térmicos 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm apresentaram valores de susceptibilidade à corrosão localizada próximos, sendo $I_r/I_a = 0,059 \pm 0,018$ e $I_r/I_a = 0,062 \pm 0,006$, respectivamente. A amostra soldada com o aporte 2,0 kJ/mm apresentou relação $I_r/I_a = 0,127 \pm 0,022$ e, desta forma, maior susceptibilidade à corrosão localizada.
4. A dissolução anódica que ocorre durante a reativação no ensaio DL-EPR ocorre preferencialmente nos contornos de grão da γ_2 , contudo, esta dissolução está associada à composição química local.
5. A melhor relação δ/γ e a ausência de fases intermetálicas não são os únicos fatores a serem garantidos durante a soldagem, pois, a junta que apresentou melhor relação δ/γ apresentou o pior desempenho em termos de corrosão localizada. A distribuição, morfologia e composição química da γ e dos nitretos de cromo devem ser bem analisadas, visto que, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, possuem forte influência no desempenho de uma junta soldada de aço superduplex.
6. Neste trabalho não foram encontrados valores de microdureza Vickers que confirmem a presença de fases que fragilizem o metal de solda, visto que os picos de microdureza não ultrapassaram 310HV.

7. A partir dos resultados do ensaio de corrosão sob tensão observou-se que todos os corpos de prova apresentaram trincas. Nas juntas soldadas com os aportes 0,8 kJ/mm e 1,2 kJ/mm elas estavam presentes em regiões interpasses (linha de fusão entre passes) e na junta soldada com o aporte 2,0 kJ/mm elas se apresentaram na região interpasse, mas algumas trincas continham ramificação para o interior do passe.
8. A ramificação da trinca observada na junta soldada com o aporte 2,0 kJ/mm é um indício de que existe γ_2 tanto na região interpasse como no interior do passes. Isto corrobora com o alto valor de susceptibilidade à corrosão localizada desta junta e, portanto, a utilização deste aporte térmico não se mostrou adequado pelo fato da junta soldada apresentar maior probabilidade de falha.
9. Conforme foi observado nos resultados de CST, a área preferencial de formação de trinca é a região interpasse, desta forma, a junta soldada com o aporte 1,2 kJ/mm é mais adequada comparada à junta soldada com o aporte 0,8 kJ/mm, pois, esta contém maior quantidade de passes e, conseqüentemente, mais regiões reaquecidas (linha de fusão entre passes), estando, portanto, mais susceptível à falha.

6. REFERÊNCIAS

- [1] LOUREIRO, J. P.; Caracterização do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 pela Técnica Não Destrutiva de Correntes Parasitas Pulsadas. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.
- [2] CALLISTER, W. D. Jr., Ciências e Engenharia de Materiais Uma Introdução. Sétima Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2008.
- [3] ANSELMO, N. et al. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂ – Saturated synthetic seawater, Materials Science and Engineering A, v.428, p. 7379, 2006.
- [4] TELLES, P. C. S.; Materiais para Equipamentos de Processo. Editora Interciência. 6ª Edição. Rio de Janeiro, 2003.
- [5] PAYET-GASPARD, P. Stainless Steels: which challenges lie ahead?, Stainless Steel World 2011, Maastricht-Netherlands, 2011. Proceedings.
- [6] MODENESI, P. J. Soldabilidade dos aços inoxidáveis. Osasco: SENAI, 2001. p. 100
- [7] HOULDCROFT, P. T. – Welding Process Technology; Cambridge University Press, London, p. 1-15, 1979.
- [8] ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. (Editores) Duplex Stainless Steels. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. p. 437
- [9] LUZ, T. S., FARIAS, J. P., LIMA NETO, P., “Aplicação da Técnica REPC na Identificação de Sensitização na Soldagem dos Aços Inoxidáveis Austeníticos”. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlândia-MG, 2003.
- [10] CHEHUAN, T. S. C. F.; Influência do aporte térmico nas transformações de fases secundárias e sua influência na resistência à corrosão de juntas de aços inoxidáveis super duplex soldadas pelo processo GMAW-P [Dissertação de mestrado], Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE: 2013.
- [11] BASTOS, P.R.M.; FONTANA, G.H.; Pré-sal deve garantir escala para novos usos de aço inox no Brasil. Indústria Hoje, 2012. Disponível em: <<http://www.industriahoje.com.br/presal-deve-garantir-escala-para-novos-usos-de-aco-inox-no-brasil>> Acesso em: Julho de 2013

- [12] Outlook for the stainless steel world market: In the eye of the storm. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_feinox_1108.pdf>. Acesso em: Julho de 2013.
- [13] CHARLES, J. Composition and properties of duplex stainless steels. *Welding in the world*. V. 36, p. 43 – 54, 1995.
- [14] BONNEL, J. M.; PEASE, N. C.; ATAMERT, S. Welding superduplex stainless steels with flux-cored and metal cored wires. In: *Stainless Steel Word 99 Conference. Proceedings*. 1999, p. 219-36.
- [15] LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, 1st edition, Wiley-Interscience, 2005
- [16] LIMA, D. B. P. L.; *Efeitos da Energia de Soldagem na Microestrutura do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.
- [17] BRANDI, S.D.; *Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W. 1.4462 (UNS S31803)*. 1992. Tese de doutorado, USP, São Paulo.
- [18] MAGALHÃES, M., MAGNABOSCO, R. *Formação da fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205 – efeito de rápido aquecimento entre 700 e 900°C*. UNIFEI. 2004. pp. 4-19, Relatório final de curso.
- [19] DUTRA, P.C. B. F. L. *Oxidação eletrocatalítica de hidratos de carbono utilizando complexos de metais de transição*. Braga: Biblioteca da Universidade do Minho, 2006, p. 29.
- [20] MARTINS, M., CASTELETTI, L. C.; *Caracterização Microestrutural do Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A 890 GRAU 6ª*. 12º CONAF – Congresso de Fundação. São Paulo, 2005.
- [21] LEITE, R.A.; *Avaliação da tenacidade à fratura de uma junta soldada de aço inoxidável super duplex com utilização de proteção catódica [dissertação]*, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia; 2009.
- [22] KOTECKI, D. J.; SIEWERT, T. A.; *WRC – 1992 Constitution diagram for stainless steel*, *Science and Technology of Welding and Joining*, 1999; 4, 1 58-62.

- [23] SANTOS, C.R. et. al.; Caracterização Metalográfica de Junta Brasada de Aço Inoxidável Duplex 2205. Soldagem Insp São Paulo, Vol.12, No. 2, p. 79-88, Abr/Jun 2007.
- [24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2006). ASTM A800/A800M – 01. Standards Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof. Annual book of ASTM standards.
- [25] PARK, Y. H.; LEE, Z. H.; The Effect of Nitrogen and Heat Treatment on the Microstructure and Tensile Properties of 25Cr – 7Ni – 1.5Mo – 3W – xN Duplex Stainless Steel Casting. Materials Science and Engineering A297, 2001.
- [26] SAKAI, J.; MATSUSHIMA, I.; KAMEMURA, Y; TANIMURA, M.; OSUKA, T. Effects of metallurgical factors on service performance of duplex stainless steel for deep sour gas wells Duplex Stainless Steels'82, St-Louis-USA, 1982. Proceedings.
- [27] GUHA, P.; CLARK, C.A., Improvements in corrosion resistance, mechanical properties, and weldability of duplex austenitic/ferritic steels, Duplex Stainless Steels'82, St-Louis-USA, 1982. Proceedings.
- [28] ROSCOE, C.V.; GRADWELL, K.J. All that Glisters is not Gold : The History and Development of Duplex Stainless Steels”, Duplex Stainless Steels '86, Duplex stainless steels'86, Hague-Netherlands, 1986. Proceedings.
- [29] VAROL, I.; BAESLCK III, W.A., LIPPOLD, J.C. Welding of Duplex Stainless Steels, Key Engineering Materials, vol. 69-70, p. 217-251, 1992.
- [30] MIYUKI, H.; KUDO, T.; KOSO, M.; MIURA, M; MOROISHI, T. 25%Cr Containing Duplex Phase Stainless Steel for Hot Sea Water Applications, Duplex stainless steels'82, St-Louis-USA, 1982. Proceedings.
- [31] SRIDHAR, N.; KOLTS, J. Effects of Nitrogen on the Selective Dissolution of a Duplex Stainless Steel, Corrosion, vol. 43, no. 11, p. 646-651, 1987.
- [32] MESQUITA, T.J.; ARAUJO, A.; PANOSSIAN, Z. et. al. Estudos da influência do molibdênio na resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex em solução simulada de água de poros e em concreto. Congresso Internacional de Corrosão, INTERCORR 2012, 32. Salvador, 2012.
- [33] MARTINS, M.; CASTELETI, L.C.; Aços Inoxidáveis duplex e superduplex: obtenção e caracterização. Revista Fundição e Serviços, Vol. 17, p.169, 2007.

- [34] ISO 15156 – Petroleum and natural gas industries Materials for use in H₂S-Containing environments in oil gas production – Outubro de 2009 – Section 3.
- [35] TOTTEN, G.E. Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. S.I.: Taylor & Francis Ltd., 2007
- [36] ALVAREZ, I. A., Duplex Stainless Steels: Brief history and some recent alloys. Recent Patents on Mechanical Engineering, Vol. 1, pp. 51-57.
- [37] ZUCATO, I., MOREIRA, M.C., MACHADO, I. F., LEBRÃO, S.M.G.; Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850°C. Materials Research. 2002, Vol.5, 3, pp. 385-389.
- [38] NASCIMENTO, A. M.; MACHADO, J.P.S.E., SOBRAL, A.V.C., ABREU, H.F.G. Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 quando submetido a altas temperaturas. Rev. Tecnol., Vol. 24, pp. 13-22; 2003.
- [39] ASSIS, K. Aspectos Metalúrgicos e Susceptibilidade à Corrosão Localizada do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32760. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [40] ALVES, F. P.; Estudo da evolução microestrutural de juntas de aço inoxidável superdúplex em soldagem TIG orbital com múltiplos passes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.
- [41] RAMIREZ, A.J.L.; Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex. [Tese de Doutorado]. Escola Politécnica de São Paulo. São Paulo, 2001.
- [42] VITEK, J.M.; DAVID, S.A. (1985) The Concept of an Effective Quench Temperature and its Use in Studying Elevated-Temperature Microstructures, Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 16 (8), pp. 1521-1523
- [43] LILJAS, M.. The welding metallurgy of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow Scotland, 1994. Proceedings, paper KV, England, TWI.
- [44] ATARMET, S.; KING, J.E. Super duplex stainless steels Part 1 Heat affected zone microstructures. Materials Science and Technology. Vol. 8, October 1992.

- [45] TEDESCHI, P. A. L.; SIGNORELLI, R.; NEVES, M. D. M.; Comparação da Junta Soldada pelo Processo GTAW dos Aços Inoxidáveis AISI 316L e Superduplex UNS S32750 para Trocadores de Calor Usados em Refinarias de Petróleo. XXXVI CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem, 2010.
- [46] NUNES, E. B.; MOTTA, M. F.; ABREU, H. F. G.; et al. Estudo dos Efeitos da Restrição na Microestrutura, Microdureza e Tenacidade em Juntas Soldadas em Aço Inoxidável Duplex. Soldag. Insp. São Paulo, Vol 16, No. 2, p. 156-164, Abr/Jun 2011.
- [47] MUTHUPANDI, V. BALA SRINIVASAN, P., SESHADRI, S. K., SUNDARESAN, S. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. Material Science Engineering A358 (2003) 9-16, ELSEVIER.
- [48] FAÇANHA, P.; Resistência à corrosão de juntas soldadas de tubos de superduplex UNS S32750 utilizados em umbilicais submarinos [trabalho de conclusão de curso]. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2008.
- [49] FORGAS JUNIOR, A.; Efeito do encruamento e do tempo de envelhecimento na cinética das transformações de fase de um aço inoxidável duplex (Tese). São Bernardo do Campo, 2010.
- [50] CHEN, T. H.; YANG, J. R. Effects of Solution treatment and continuous cooling on-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. Materials Science and Engineering A311, 2001.
- [51] LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; Influence of σ -Phase on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels, Corrosion Science, nº41, 1999.
- [52] MODENESI, P. J.; COSTA, M. C. M. DE S.; SANTANA, I. J.; BERGANHOLI, J. P. P.. Estudo de alguns parâmetros básicos da soldagem GMAW com transferência por curto-circuito (Evaluation of Basic Parameters of Short-Circuit GMA Welding). Soldag. insp. São Paulo, Vol. 16, No. 1, p.012-021, Jan/Mar 2011.
- [53] GMAW ESAB (Elektriska SvetsningsAktieBolaget) no Brasil. Disponível em:<http://www.esab.com.br/br/por/Instrucao/processos_soldagem/upload/1902380_rev-0_Cartaz-AristoRod_GMAW_web.pdf> Acessado em: 15 de Julho de 2013.
- [54] LIMA, L. I. L. Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado. Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica - UFMG (2007).

- [55] MODENESI, PAULO J. Técnica Operatória da Soldagem GMAW. UFMG (2008).
- [56] FORTES, C. Soldagem MIG/MAG. Assistência Técnica Consumíveis – ESAB BR. Traduzido e Revisado, 2005.
- [57] N-133 rev.L PETROBRAS – Soldagem - 02/2014.
- [58] TATAGIBA, L.C.S.; GONÇALVES, R. B.; PARANHOS, R. Tendências no Desenvolvimento de Gases de Proteção Utilizados na Soldagem MIG/MAG. Soldag. Insp. São Paulo, Vol.17, nº3,p.218-228, Jul/Set 2012.
- [59] HERTZMAN, S.; CHARLES, J. On the effect of nitrogen on duplex stainless steels, Duplex World Conference Proceeding, Beaune-France, 2010. Proceedings.
- [60] KIM, S.T. et. al Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. Corrosion Science, v. 53., May 2011.
- [61] PINTO, P.S.G. Avaliação Da Resistência Ao Impacto De Juntas De Aço Inoxidável Superduplex Soldadas Por Gmaw Pulsado Com Diferentes Misturas Gasosas, Dissertação De Mestrado - UFRGS, Rio Grande do Sul-Brasil, 2009.
- [62] GOMEZ DE SALAZAR, J. M.; SORIA, A.; BARRENA, M. I. The effect of N₂ addition upon the MIG welding process of duplex, Journal Material Science, vol. 42, p. 4892–4898, 2007
- [63] PEREIRA, M.M., Apostila do Curso Inspetor de Soldagem. Fundação Brasileira de Tecnologia da Soldagem, Rio de Janeiro, 2013.
- [64] REBELLO, J. M. A., Apostila Metalurgia da Soldagem. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ.
- [65] WEMAN, K. Welding Processes Handbook. Woodhead Publishing, England, 2003.
- [66] ASM HANDBOOK, Welding, Brazing and Soldering. ASM Internacional, vol. 6, 1993.
- [67] BLONDEAU, R. Metallurgy and Mechanics of Welding: Processes and Industrial Applications, ISTE Lta, 2008.
- [68] PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Chapter 3: Phase transformation and microstructure. In: Iris Alvarez-Armas; Suzanne Degallaix-Moreuil. (Org.). Duplex Stainless Steels. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, p.115-139, 2009.

- [69] ROMANA, R. Cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S32750. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.
- [70] POHL M.; STORZ O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*, v.58, p. 65-71, 2007
- [71] BORVIK, T. et al. Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation. *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, n. 26, p. 6945-6955, doi:10.1016/j.msea.2010.06.087, 2010.
- [72] STANDARDS NORWAY. NORSOK M-630: Material data sheets and element data sheets for piping. Noruega. 2010.
- [73] SILVA, A. L. V. C.; AVILLEZ, R. R. de. Avaliação da cinética de precipitação de compostos intermetálicos em aços inoxidáveis duplex através de modelamento matemático da difusão. 64º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 2009.
- [74] GUNN, R.N. (ed.) *Duplex Stainless Steels: Microstructures, Properties and Applications*. Cambridge: Abington Publishing. 204p, 1997.
- [75] HONG, J, HAN, D., TAN, H., et. al.; Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. *Corrosion Science* 68, Elsevier, 2012.
- [76] NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. *Materials science and technology*, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.
- [77] CHARLES, J. Conf. Duplex stainless steels '91', 3; 1991, Les Ulis, France, Les Editions de Physique.
- [78] WANG, H. S.; Effect of Welding Variables on Cooling Rate and Pitting Corrosion Resistance in Super Duplex Stainless Weldments, *Materials Transactions*. Vol. 46, No. 3 (2005) pp. 593 to 601. The Japan Institute of Metals.
- [79] ANGELINI E.; DE BENEDETTI B.; ROSALBINO; F.; Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel, *Corrosion Science* 46, 2004, p. 1351-1367

- [80] RAMIREZ, A.J., LIPPOLD, J.C., BRANDI, S.D., The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. [Artigo] Metallurgical and Materials Transactions., 2003. Vol. 34A (8). Pp. 1575-1597.
- [81] PERREN, R.A.; Suter, T. SOLENTHALER, C., et. al.; Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates. Corrosion Science 43, 2001.
- [82] BETTINI, E.; KIVISÄKK, U.; LEYGRAF, C.; PAN, J.. Study of Corrosion Behaviour of a 22% Cr Duplex Stainless Steel: Influence of nano-sized Chromium Nitrides and Exposure Temperature. Elsevier. Electrochimica Acta 113 (2013) 280– 289.
- [83] PETTERSSON, R.F.A; FLYG, J., Electrochemical evaluation of pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels in NaCl and NaBr, (2004).
- [84] OGAWA, T., KOSEKI, T. 1989. Effect of compositions profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel, Welding Journal, 65(5): 181s-191s.
- [85] NOWACKI, J. Duplex-steel welding problems in the bulding of chemical cargo ships, Welding Int. vol.18, no.7, p. 509-515, 2004.
- [86] LUKOJC, A.; NOWACKI, J. The influence of welding thermal cycle on properties of a duplex steel heat-affected zone, Acta Metall. Slov., vol. 10, p. 741-744, 2004.
- [87] NILSSON, J.O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. Materials Science and Technology. V.9, n.7, p.545-554, 1993.
- [88] BRANDI, S.D.; LIPPOLD, J.C.; LIN,W. The corrosion resistance of simulated multipass welds of duplex and superduplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'97, Maastricht-The Netherlands, 1997. Proceedings. The Netherlands, 1997, p. 411-418.
- [89] LIPPOLD, J.C.; AL-RUMAIH, A.M. Toughness and pitting corrosion of duplex stainless steel weld heat-affected zone microstructures containing secondary austenite. In: Conference Duplex Stainless Steels'97, Maastricht-The Netherlands, 1997. Proceedings. The Netherlands, 1997, p. 1005-1010.

- [90] PINTO, V. D. M.; DALPIAZ, G.; MIRANDA, H. C., Influência da Variação do Aporte de Calor de Soldagem pelo Processo MIG na Microestrutura e Tenacidade de Juntas Soldadas do Aço Inoxidável Superduplex UNS S 32750. XI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX 2012, São Paulo, 2012.
- [91] SATHIRACHINDA, N., PETTERSON, R., WESSMAN, S.; KIVISÄKK, U., PAN, J.; Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 superduplex stainless steel – Implications and limitations. *Electrochimica Acta*, 2010.
- [92] TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; LIMA, L.D.; BASTOS, I. N.; NASCIMENTO, A. M.; DE SOUZA, J. A.; Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750 -- *Materials Characterization* 58, 2007, p.610-616.
- [93] TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; and LI, J.; Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750, *Materials Characterization*, 2009, p.1049-1054.
- [94] IMO. Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels. 2. ed. Londres: International Molybdenum Association, 2009.
- [95] BASTOS, I. N.; TAVARES, S. S. M.; DALARD, F.; NOGUEIRA, R. P.; Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions, *Scripta Materialia*, 57, 2007, p. 913-916.
- [96] NILSSON, J.-O, Physical metallurgy of duplex stainless steels. IN: *Proceedings Duplex Stainless Steel 97, 5th World Conference*, Maastricht, Holanda, pp. 73-82. Outubro 1997.
- [97] REVIE, R. W. e UHLIG, H. H. *Corrosion and corrosion control - An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. p. 490.
- [98] Norma ISO 12732:2008. Corrosion of metals and alloys – Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method).
- [99] MOURA, V.S, LIMA, L.D., PARDA, J.K et. al. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. *Elsevier - Materials Characterization* 59, (2008) 1127-1132.

- [100] ASSIS, K.S.; SOUSA, F.V.V.; MIRANDA, M. et. al Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. Elsevier – Corrosion Science 59 (2012) 71-80.
- [101] ASSIS, K.S.; ROCHA, A.C.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P, Practical aspects on the use of on-site Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Technique (DL-EPR) for Duplex Stainless Steel. Elsevier – Corrosion Science 74 (2013) 250-255.
- [102] GENTIL, V.; Corrosão, 6ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2011.
- [103] SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E., Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 60(1): 175-181, jan. mar. 2007.
- [104] SEDRIKS, A.J. Corrosion of stainless steel. 2.ed. USA: John Wiley & Sons Inc, 1996. p. 47-53
- [105] Apostila de Corrosão – PUC-RIO. Disponível em: <file:///C:/Users/Info%20Bacana/Downloads/CST%20PUC.pdf> Acessado em: 25 de Maio de 2014.
- [106] MAINIER, F.B.; VIOLA, E.D.M; O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2005.
- [107] SILVA, V.G.; Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750 Soldado pelo Processo TIG Orbital em Meios Contendo Cl⁻, CO₂ e H₂S. [Tese de Mestrado]. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2012.
- [108] TRIBOLLET, B; KITTEL, J. et. al. Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 1: Characterisation of H₂S reduction on a 316L rotating disc electrode. Corrosion Science, 2012.
- [109] LEONARD, A., GREGORI, A., WOOLLIN, P. “Point counting of intermetallic phase precipitates in ferritic-austenitic stainless steels”, Journal of Inter-national Institute of Welding - "Welding in the World", v. 51, n. 11/12, 2007.
- [110] Boiler and Pressure Vessel Code - Section IX: Welding and Brazing Qualifications. ASME - American Society of Mechanical Engineers, 2004.

[111] BRANDI, S., SILVEIRA, L., VASCONCELOS, D. “Aplicação da norma ASTM A923-Prática A para identificação de fases intermetálicas em junta soldada de aço inoxidável superduplex UNS 32750.” Escola de Minas, v. 63, n. 1, pp. 153–158, 2010.

[112] PARDAL, J. M., TAVARES, S. S. M., FONSECA, M. P. C., et al. “Caracterização microscópica de fases deletérias precipitadas durante tratamentos isotérmicos em aço inoxidável superduplex.” Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 18ºCBECiMat, 2008.

[113] PAREDES, R., BORSATO, K., BERNARDINI, P., et al. “Avaliação da soldabilidade de aços inoxidáveis especiais a ser utilizados na indústria do petróleo.” In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo&Gás, 2003.

[114] PADILHA, A.F.; Microestrutura e Propriedades. In: Materiais de Engenharia. São Paulo: Editora Hemus, Edição Eletrônica, vol. 1, 2000.