



INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO DO GÁS DE PROTEÇÃO NAS PROPRIEDADES DO
METAL DE SOLDA DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SOLDADAS COM
GTAW

Carlos Antonio de Carvalho Ribeiro

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: João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro
Dezembro de 2016

INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO DO GÁS DE PROTEÇÃO NAS PROPRIEDADES DO
METAL DE SOLDA DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SOLDADAS COM
GTAW

Carlos Antonio de Carvalho Ribeiro

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. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.



Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.



Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2016

Ribeiro, Carlos Antonio de Carvalho

Influência do nitrogênio do gás de proteção nas propriedades do metal de solda de juntas de aço inoxidável duplex soldadas com GTAW. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

VIII, 111 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 107-111.

1.Aço Inoxidável Duplex 2. Soldagem 3. Gás de proteção 4. Nitrogênio I. Payão Filho, João da Cruz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Ao meu professor orientador Payão pela contribuição na minha formação e ao trabalho.

Ao Fabio Santos, engenheiro senior da GE Oil & Gas, pelo total apoio ao trabalho e pela amizade.

Ao Fabio Pires, gerente do Rio Innovation Center da GE Oil & Gas, pela revisão e contribuição vital no presente trabalho.

Aos amigos do trabalho João, Marlon e Ingrid, engenheiros do Grupo de Materiais da GE Oil & Gas, pela amizade e experiências profissionais trocadas.

Ao Guilherme Zeeman e a toda equipe da Tecmetal pela amizade e realização dos ensaios de corrosão.

Aos técnicos e engenheiros dos laboratórios de pequena escala da GE Oil & Gas, em especial ao Thiago Faria, pela realização das análises metalográficas.

À minha mãe Waldinéa pela amor, carinho, afeto dedicado ao longo de toda a minha vida e pelo incentivo que me fez chegar até aqui. Sem a sua ajuda não chegaria até este momento.

Ao meu pai Antonio Carlos pelo amor, amizade e conselhos nos momentos mais difíceis.

À minha avó, minha irmã Amanda e tias que sempre me incentivaram e vibraram pelas minhas realizações.

À minha namorada Caroline pelo amor, companherismo de todos os dias e por me aturar. Você me faz querer ser um homem melhor a cada dia.

À todos os meus amigos que contribuíram e me incentivaram ao longo deste caminho.

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

INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO DO GÁS DE PROTEÇÃO NAS PROPRIEDADES DO METAL DE SOLDA DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SOLDADAS COM GTAW

Carlos Antonio de Carvalho Ribeiro

Dezembro/2016

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Com os novos desafios da produção de petróleo em lâminas d'água profundas ou ultra-profundas e de ambientes cada vez mais agressivos, é exigido dos materiais utilizados na carcaça de dutos flexíveis maior resistência mecânica e resistência a corrosão localizada. No presente trabalho foi investigado como a adição de nitrogênio no gás de proteção utilizando processo de soldagem GTAW influenciou o balanço de fases no metal de solda e na morfologia da austenita. A adição de nitrogênio reduziu a precipitação de nitretos e melhorou a resistência à corrosão localizada em ambiente de cloreto de acordo com a norma ASTM G-48 método A. Por este método foi mostrado que a taxa de corrosão localizada em juntas soldadas com 2,5% de N₂ foi menor que a taxa em juntas soldadas sem adição de N₂. O nitrogênio é um elemento de liga com pronunciado poder de estabilização da austenita, aumentando a temperatura de transformação da mesma. Por este motivo, foi mostrado que o nitrogênio favoreceu a formação da austenita de contorno de grão e de Widmanstätten. Juntas soldadas sem adição de nitrogênio apresentaram maior quantidade de austenita acicular. O efeito da variação do aporte térmico também foi estudado e se mostrou prejudicial à ductilidade da junta soldada pois aumentou a quantidade de ferrita no metal de solda.

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

INFLUENCE OF NITROGEN OF THE SHIELDING GAS IN WELDING METAL
PROPERTIES OF DUPLEX STAINLESS STEEL JOINTS WELDED WITH GTAW

Carlos Antonio de Carvalho Ribeiro

December/2016

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

With the new challenges of oil production in deep or ultra-deep water and increasingly aggressive environments, it is required from the materials used in the carcass of flexible pipes high mechanical resistance and corrosion resistance. In the present work, it was investigated how nitrogen addition in the shielding gas using GTAW welding process had influenced in phase balance in weld metal and the austenite morphology. Nitrogen addition has shown to reduce the nitride precipitation and improved the localized corrosion resistance in chloride environment in accordance with ASTM G-48 method A. By this method it was shown that the localized corrosion rate in weld joints with 2,5% of N₂ was lower than the rate in weld joints without N₂ addition. Nitrogen is an alloying element with pronounced austenite stabilization power increasing the start temperature formation of austenite. For this reason, it was shown that nitrogen favored the formation of grain boundary and Widmanstätten austenite. Weld joints without N₂ additions had a higher amount of acicular austenite. The effect of heat input variation was also studied and it was proved to be detrimental to the weld joint ductility because it increased the amount of ferrite in the weld metal.

SUMÁRIO

I	INTRODUÇÃO	1
II	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1	DUTOS FLEXÍVEIS.....	3
II.2	AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID)	10
II.2.1	<i>Características Gerais</i>	11
II.2.2	<i>Tipos de Aços Inoxidáveis Duplex</i>	13
II.2.3	<i>Resistência à Corrosão por Pite</i>	13
II.2.4	<i>Propriedades Mecânicas</i>	16
II.2.5	<i>Propriedades Físicas</i>	22
II.2.6	<i>Metalurgia Física dos AIDs</i>	24
II.2.7	<i>Fases Intermetálicas</i>	32
II.2.8	<i>Processos de Soldagem Utilizados nos AID</i>	43
II.2.9	<i>Metalurgia Física da Soldagem dos AID</i>	47
III	MATERIAIS E MÉTODOS	54
III.1	MATERIAIS	54
III.2	METODOLOGIA	54
III.2.1	<i>Soldagem dos Corpos de Prova</i>	55
III.2.2	<i>Macrografia</i>	56
III.2.3	<i>Caracterização Microestrutural</i>	57
III.2.4	<i>Quantificação de Fases</i>	58
III.2.5	<i>Ensaio de Tração</i>	59
III.2.6	<i>Ensaio de Corrosão Localizada ASTM G48</i>	59
IV	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
IV.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO METAL DE BASE	62
IV.2	ENSAIOS DE TRAÇÃO PARA O MATERIAL DE BASE	64
IV.3	MACROGRAFIA DA JUNTA SOLDADA	64
IV.4	MICROESTRUTURA DO METAL DE SOLDA	69
IV.5	MICROESTRUTURA DA ZTA.....	82
IV.6	ENSAIOS DE CORROSÃO LOCALIZADA – G48	85
IV.7	ENSAIOS DE TRAÇÃO	97
V	CONCLUSÕES	104

VI	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	106
VII	REFERÊNCIAS	107

I INTRODUÇÃO

A descoberta dos campos do pré-sal foi um marco para o mercado de óleo e gás brasileiro. Até aquele momento, apenas campos terrestres e na região do pós-sal eram explorados, o que implicava em uma menor produção diária de barris de petróleo.

Os campos de petróleo do pré-sal vêm atingindo resultados positivos para o mercado de óleo e gás, mesmo com atual período de crise deste mercado levando aos baixos preços do barril de petróleo. A região apresenta enorme produtividade de óleo de alta qualidade, sendo um dos principais fatores que levou a Petrobras a atingir o marco de produção de 1 milhão de barris diários em 2016.

O transporte do petróleo, junto à água e gás, desde a região de extração até a plataforma de produção é feito por meio de dutos, sejam eles rígidos ou flexíveis. Estes últimos são compostos por diversas camadas, cada uma com uma função específica, o que confere maior flexibilidade à linha. Neste caso, a primeira camada é composta de material metálico (aços inoxidáveis) e fica diretamente em contato com o fluído extraído.

Aliado às indiscutíveis vantagens da exploração destes campos, novos desafios são introduzidos à indústria de óleo e gás. De acordo com (Costa & Bessa, 2009), lâminas d'água com recorde de profundidade, entre 2 e 3 km, levam à necessidade de materiais cada vez mais resistentes mecânica e termicamente para a produção de dutos. Além disso, esses campos de origem geológica ainda mais antiga que o pós-sal têm como característica inerente a severidade dos fluidos presentes. Maior quantidade de H₂S, CO₂ supercrítico, cloretos e baixo pH junto com elevadas temperaturas exigem dos materiais utilizados na exploração e transporte uma resistência à corrosão ainda maior.

Para a aplicação em águas profundas ou ultraprofundas, os aços inoxidáveis duplex são preferencialmente utilizados quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos devido à sua maior restência mecânica. Assim, a utilização desta classe de material permite que sejam aplicadas menores espessuras e, então, leva a menor peso da estrutura..

O processo de soldagem GTAW é empregado na soldagem das tiras utilizadas na carcaça de dutos flexíveis devido às pequenas espessuras do material fabricado. Diversos tipos de misturas de gás de proteção podem ser utilizados para a soldagem de aços inoxidáveis duplex, mas a mistura mais utilizada na indústria é a de argônio puro.

O nitrogênio, poderoso elemento estabilizador da austenita, pode melhorar consideravelmente o balanço das fases $\delta + \gamma$, e influenciar tanto nas propriedades mecânicas e quanto nas de corrosão das juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar de que forma a adição de 2,5% de nitrogênio na mistura gasosa utilizada no processo de soldagem influencia nas propriedades do metal de solda. O material utilizado no estudo foi um aço inoxidável 2205 soldado para união das tiras pelo processo de soldagem *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW).

Foi realizada a caracterização da microestrutura do metal de solda e da zona afetada pelo calor (ZAC) para amostras soldadas com Ar + 0,0% N₂ e Ar + 2,5% N₂. Foi mensurada a porção das fases presentes e observada as respectivas morfologias da austenita utilizando microscopia ótica e eletrônica de varredura com diferentes ataques metalográficos.

Além disso, foi realizado ensaios de corrosão localizada de acordo com a norma ASTM-G-48 método A em amostras soldadas com os dois diferentes tipos de gás de proteção e diferentes energia de soldagem. Ensaios de tração também foram executados de acordo com a norma ASTM A-370 para avaliar o quanto a faixa de energia de soldagem e tipo de gás de proteção influenciaram nas propriedades de tração da junta soldada.

II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Dutos Flexíveis

Os dutos flexíveis são equipamentos usados pela indústria na exploração de petróleo. Cada segmento deste componente é conhecido como “tramo flexível”. Estes componentes têm como função interligar os poços de petróleo às plataformas flutuantes de produção. O transporte de fluídos de injeção, gás ou água podem ser realizados através deste tipo de equipamento.

Foi afirmado por (Simões, 2011) que a utilização das linhas flexíveis não é recente. Na Segunda Guerra Mundial, um modelo de duto similar aos atuais foi instalado no Canal da Mancha para transporte de combustível às tropas aliadas. Esta operação foi conhecida como P.L.U.T.O. (*“Pipe Line Under the Ocean”*) e o duto utilizado era chamado de HAIS. O tubo HAIS era muito similar aos dutos usados hoje, mas possuía algumas diferenças, como: apenas uma camada de armadura de tração e a camada mais interna fabricada em chumbo em vez de aço inoxidável.

Segundo afirmado por (Domingos, 2011) e (Poloponsky, 2013), dutos flexíveis possuem algumas vantagens quando comparados aos dutos rígidos. São pré-fabricados em grandes comprimentos e armazenados em carretéis, facilitando o transporte e instalação das linhas. O processo de instalação é mais rápido que o de rígidos, utilizando embarcações com menor custo e possibilitando a exploração de petróleo em tempos mais curtos.

De acordo com (American Petroleum Institute, 2007), (Domingos, 2011) e (Poloponsky, 2013), os dutos flexíveis podem ser classificados pelo posicionamento no campo de exploração. Os chamados *flowlines* são linhas flexíveis submetidas apenas ao carregamento estático após instalação. Eles são assentados no leito marinho e sua função é interligar os equipamentos e os poços. Adicionalmente, os chamados *risers* são estruturas submetidas à carregamentos dinâmicos que têm como função conectar a unidade flutuante aos *flowlines*. A Figura 1 a seguir mostra uma visão do posicionamento geral dos *risers*, *flowlines* e da plataforma.

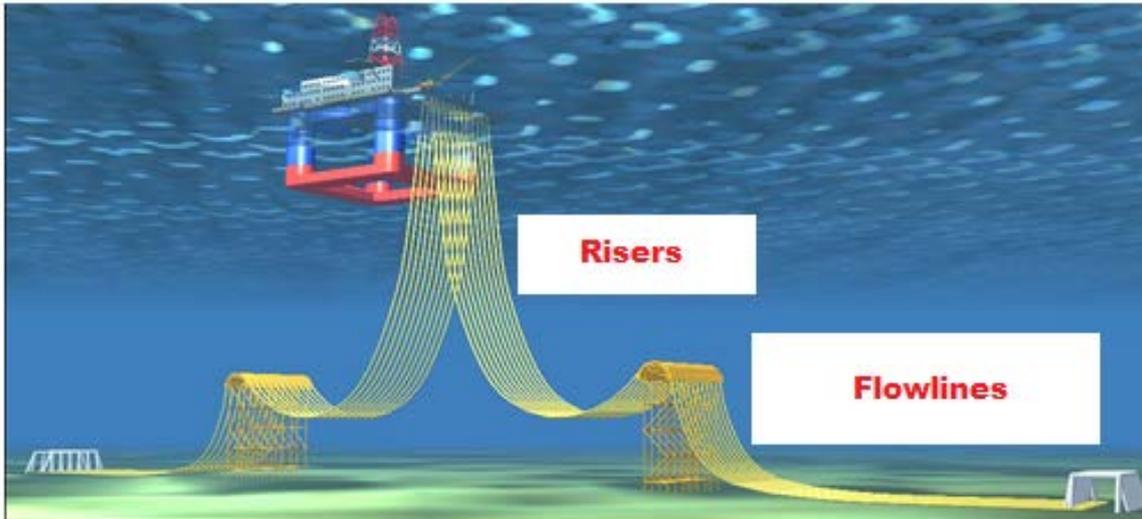


Figura 1 – Posicionamento dos dutos na área de exploração. Adaptado de (Santos, 2011).

Silva L. A (2010) e Poloponsky (2013) afirmaram que a estrutura de um duto flexível depende de algumas variáveis de projeto, como: profundidade, composição do fluido, temperatura do fluido, temperatura externa, entre outras variáveis. Foi escrito por (Padilha, 2009) que a principal característica construtiva de um duto flexível é a sua configuração em múltiplas camadas, metálicas e não metálicas, que são montadas alternadamente de maneira independente. Cada camada tem uma função específica e o número de camadas depende da aplicação do duto. Ademais, os dutos flexíveis podem ser divididos e classificados de acordo com sua composição:

- Dutos de camadas não aderentes (*Unbonded Pipe*): são formados por camadas metálicas e poliméricas separadas entre si, possibilitando movimento relativo entre as mesmas;
- Dutos de camadas aderentes (*Bonded Pipe*): a camada metálica é integrada ao conjunto através de um processo de vulcanização com materiais elastoméricos. Não existe movimento relativo entre as camadas.

A linha flexível é composta de uma estrutura complexa que é projetada de acordo com as condições de serviço à qual é destinada. A constituição típica de um duto flexível é mostrada na Figura 2 e a função típica de cada camada na Tabela 1:

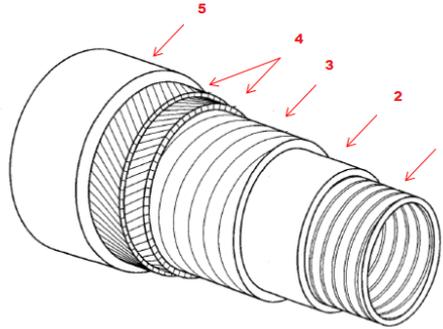


Figura 2 – Ilustração da composição básica de um duto flexível. Adaptado de (Padilha, 2009).

Tabela 1 – Função de cada camada de um duto flexível. Adaptado de (Santos, 2011).

Composição Básica de um Duto Flexível		
Camada	Nome	Função Básica
1	Carcaça Intertravada	Pressão Externa, Colapso, Compressão Mecânica Radial
2	Barreira de Pressão	Estanqueidade ao fluido interno
3	Armaduras de Pressão	Pressão interna, Colapso, Compressão Mecânica Radial
4	Armaduras de Tração	Carga axiais de tração
5	Capa Externa	Estanqueidade ao fluido externo

American Petroleum Institute (2014) e Padilha (2009) afirmaram que, além das camadas descitas, algumas estruturas possuem, também, camadas não metálicas destinadas à redução do atrito, isolar termicamente ou compor a resistência estrutural do duto.

- **Carcaça Intertravada:**

Segundo a (American Petroleum Institute, 2014), é uma construção metálica intertravada usada como camada mais interna para prevenir parcialmente ou totalmente o colapso da camada interna de pressão devido à descompressão, pressão externa, pressão da armadura de tração e cargas de esmagamento mecânico.

A carcaça é construída a partir de fitas de aço inoxidável planas que são conformadas, enroladas em espiral e intertravadas. Segundo (Silva, 2010), ocorre o intertravamento de uma ou mais fitas de aço com pequeno passo, grande ângulo de enrolamento e folgas no intertravamento. Essas folgas permitem que uma tira se desloque em relação à subsequente, permitindo a flexibilidade desta camada. A Figura 3 mostra o perfil da carcaça intertravada.



Figura 3 – Perfil da carcaça intertravada. Adaptado de (Simões, 2011).

Os aços utilizados para confecção desta camada devem possuir boa resistência à corrosão para transportar hidrocarbonetos sem comprometimento estrutural, pois a

carcaça entra em contato direto com o fluido a ser transportado. Aços inoxidáveis austeníticos, como o 304/304L e 316/316L, geralmente eram utilizados. Como a maioria dos projetos recentes são para águas profundas/ultraprofundas e que possuem como característica inerente de projeto fluídos muito corrosivos, têm sido utilizados aços inoxidáveis duplex e superduplex.

- **Barreira de pressão:**

Camada polimérica mais interna geralmente extrudada sobre a carcaça, tem o papel de vedação e impede que o fluido passe para outras camadas (mais externas) do duto flexível. Assim, esta é uma camada de contenção e está em contato direto com o fluido. O material a ser utilizado nesta camada deve ter resistência química ao fluido e estanqueidade. Segundo (Santos, 2011), a extrusão pode ser feita com os seguintes materiais: HDPE (polietileno de alta densidade), PVDF (fluoreto de polivinilideno), PA 11 (poliamida 11, mais conhecida como Nylon 11) e PA 12 (poliamida 12, mais conhecida como Nylon 12).

- **Armadura de Pressão:**

Santos (2011) e Padilha (2009) escreveram que essa camada metálica de reforço estrutural foi introduzida inicialmente para permitir mudanças no ângulo de assentamento das armaduras de tração. Posteriormente, foram utilizadas em dutos que seriam instalados em águas profundas a fim de aumentar a resistência às pressões internas de operação. As armaduras de pressão também ajudam na resistência ao colapso devido à pressão hidrostática externas, aos esforços radiais de lançamento e ao efeito de estrangulamento dos arames da armaduras de tração.

Segundo (Silva, 2010), a armadura de pressão normalmente é fabricada com um par de arames, com perfil e nomenclatura específicos para cada fabricante de aço carbono enrolados helicoidalmente em sentidos opostos e em espiral de pequenos passos. No geral, esta camada é confeccionada a partir de um arame em Z, enrolado helicoidalmente com o intertravamento das hélices. A Figura 4 mostra os tipos de perfis utilizados nas armaduras de pressão. Os aços carbono geralmente usados para esta camada tem o limite de resistência entre 750 e 1000 MPa, sem considerar os efeitos de encruamento oriundos do processo de conformação dos arames.

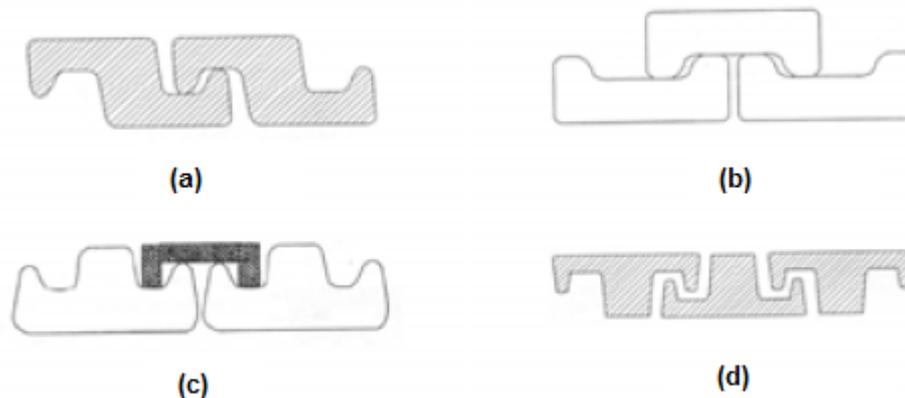


Figura 4 – Tipos de perfis típicos das armaduras de pressão: (a) perfil Z; (b) perfil C; perfil T; (d) perfil T. Adaptado de (Padilha, 2009).

- **Armaduras de tração:**

Padilha (2009) e Santos (2011) descreveram as armaduras de tração como um conjunto de arames com o perfis geralmente retangulares aplicado de forma helicoidal sobre o duto com ângulos de passo normalmente entre 15 a 55° em relação ao eixo longitudinal do tubo. A angulação varia de acordo com a condição necessária no projeto, aumentando ou diminuindo a participação das armaduras em resistir às pressões internas, balanceando com a rigidez axial e radial da estrutura.

As armaduras de tração são normalmente compostas por duas camadas montadas em direções opostas. Seu principal papel no duto flexível é resistir à tração e torção sem dificultar a flexão do tubo. Santos (2011) e Padilha (2009) afirmaram que quase a totalidade dos carregamentos de tração é sustentada por esta camada, enquanto sua contribuição na rigidez à flexão é pequena.

Simões (2011) discute que os modelos mais antigos de dutos flexíveis não possuíam as armaduras de pressão. Assim, as armaduras de tração possuíam altos ângulos de hélice, da ordem de 55° para suportar também as pressões internas de operação. Foi escrito por (Padilha, 2009) e (Santos, 2011) que, devido às elevadas tensões as quais as armaduras de tração são submetidas, são usados aços carbono com limite de resistência entre 1100 a 1500 MPa.

- **Capa externa:**

Segundo (Simões, 2011), a capa externa é fabricada de um material polimérico extrudado após as armaduras de tração. A principal função desta camada é vedar a entrada da água do mar e outros materiais provenientes do ambiente marinho, e assim manter a integridade das camadas internas.

Santos (2011) descreveu que a capa externa é normalmente fabricada com os seguintes materiais poliméricos: HDPE, Nylon 11 e Nylon 12. Os mesmos são pigmentados seguindo as solicitações dos clientes, onde a coloração está diretamente ligado à proteção contra os raios ultravioletas.

- **Camadas de projeto:**

Algumas camadas podem ser incorporadas às camadas básicas dos dutos flexíveis dependendo dos detalhes técnicos de projeto, proporcionando aos dutos flexíveis melhorias em relação às suas propriedades.

- **Fitas de alta resistência:**

As fitas de alta resistência são enroladas helicoidalmente sobre a armadura de tração mais externa, com o intuito de evitar a flambagem dos arames que geraria o desaranjo das armaduras de tração. Este fenômeno é bastante conhecido e é chamado de *birdcaging* (“gaiola de passarinho”). Foi afirmado por (Santos, 2011) que estas fitas são fabricadas de fitas de tecido polimérico (Kevlar® - aramida-, poliéster e polipropileno). A Figura 5 mostra uma foto em que ocorreu o fenômeno chamado gaiola de passarinho.



Figura 5 – Exemplo de *birdcaging*. Adaptado de (Santos, 2011)

- **Camada anti-atrito:**

Foi afirmado por (Santos, 2011) que a camada anti atrito é uma camada não metálica, cujo principal papel num duto flexível, é evitar o desgaste e a fricção entre duas camadas metálicas com movimentos relativos. Podem ser extrudadas como tubo ou podem ser enroladas em forma de fitas. O material normalmente usado é o polietileno ou a poliamida.

- **Capa protetora:**

Esta camada é a última (mais externa) tem como função garantir a integridade da camada externa durante a operação. A capa protetora serve como proteção aos agentes externos abrasivos e ao impacto durante a instalação. É produzida por extrusão e feita de material polimérico, geralmente do mesmo componente da camada externa.

- **Camada de isolamento térmico:**

Esta camada tem como principal função diminuir as perdas de calor através do tubo para o ambiente circundante. De acordo com (Padilha, 2009) e (Santos, 2011), esta camada é constituída de uma fita polimérica com adição de microesferas de vidro que previnem o colapso do material em águas profundas e garantem as propriedades nestas profundidades. Esta camada é normalmente enrolada helicoidalmente entre a capa externa e a camada exterior extra.

II.2 Aços Inoxidáveis Duplex (AID)

Lippold & Kotecki (2005) e Alves (2011) escreveram que os aços inoxidáveis duplex são conhecidos desde 1930, mas seu uso comercial iniciou-se somente na década de 70. Esses aços não eram reconhecidos como uma classe independente sendo associado aos aços inoxidáveis austeníticos até a década de 80.

Atualmente, segundo (Lippold & Kotecki, 2005), tem sido usados em uma grande faixa de aplicações que requerem resistência à corrosão superior. Grandes melhorias foram feitas com relação a soldabilidade e resistência à corrosão destas ligas durante esse período, devido primariamente a descoberta do papel crítico do nitrogênio como elemento de liga.

Foi afirmado por (Giraldo, 2001) que os aços inoxidáveis duplex (AID) têm sido utilizados em substituição aos aços inoxidáveis austenítico para aplicações que requerem elevadas propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão, sejam nas indústrias química, petroquímica, de papel e celulose, alimentícia, entre outras.

II.2.1 Características Gerais

(Assis, 2011) afirmou que, os chamados aços inoxidáveis duplex (AIDs) pertencem à família de aços inoxidáveis que apresentam uma matriz formada pela ferrita delta (δ - cúbica de corpo centrado, ccc) e austenita (γ – cúbica de face centrada, cfc), geralmente na proporção de 1:1.

ASM Handbook (1993) mostrou que os AIDs são caracterizados pelo baixo teor de carbono (menor que 0,03%) e adições de molibdênio, nitrogênio, tungstênio e cobre. Os teores típicos de cromo e níquel são de 20 a 30% e de 5% a 10% respectivamente.

Os aços desta classe são utilizados em faixas de temperatura intermediárias (60 a 300°C) onde exigem resistência à ácidos e cloretos aquosos. De acordo com (ASM Handbook, 1993), a soldabilidade destas ligas é melhor que a dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF), mas normalmente não é tão boa quanto à dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA).

Segundo (Gunn, 1997), os aços inoxidáveis duplex mais modernos são caracterizados pela estrutura bifásica, a qual consiste de 50% de ilhas de γ e 50% de grãos de δ . Assim, de acordo com (Gunn, 1997) e (Silva, 2015) tanto os produtos fundidos quanto os produtos trabalhados possuem aproximadamente proporções equivalentes de ferrita e austenita. Os componentes trabalhados contém uma textura de laminação obtida pelo trabalho à quente seguido do tratamento térmico de solubilização e têmpera.

Já nas peças fundidas, as ilhas de austenita formam microestruturas do tipo de Widmanstätten e/ou aciculares que estão inseridas numa matriz de ferrita δ . A Figura 6 exhibe as microestruturas típicas de AID na forma trabalhada e fundida.

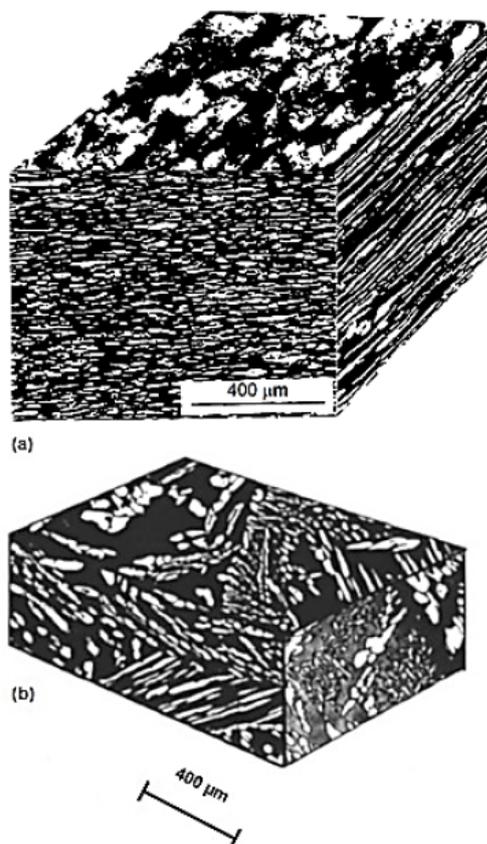


Figura 6 – Microestrutura típica dos AIDs (a) trabalhado (b) fundido. Adaptada de (Gunn, 1997).

O balanço de fases correto para as peças trabalhadas varia de acordo com os fabricantes, mas a faixa considerada ótima geralmente é de 45% a 60% de austenita de acordo com (Gunn, 1997). Essa proporção de fases, segundo (Giraldo, 2001) e (Folkhard, 1988) confere a esta classe de aços uma boa resistência à corrosão sob tensão, alta resistência à corrosão intergranular, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade.

Gunn (1997) e Lippold & Kotecki (2005) escreveram que o correto balanço de fases entre austenita e ferrita é dependente da composição química e do processamento termomecânico imposto ao aço.

Foi afirmado por (Alves, 2011) e (Lippold & Kotecki, 2005) que a porção de austenita promove uma maior resistência à fragilização por hidrogênio e aumento da tenacidade, enquanto que a porção de ferrita permite um aumento da resistência à corrosão sob tensão e ganho de resistência mecânica.

II.2.2 Tipos de Aços Inoxidáveis Duplex

(Messer, et al., 2007), (Giraldo, 2001) e (Alves, 2011) mostraram que existem basicamente três grandes categorias de AID: os aços inoxidáveis duplex de baixa liga (*'lean duplex'*), os aços inoxidáveis duplex de média liga e os aços inoxidáveis superduplex ou de alta liga. Os mais amplamente usados são os AID 2205 e o AISD 2207.

- Aços inoxidáveis duplex de baixa liga (23%Cr-4%Ni-0,10%N): possuem menor teor de elemento de liga e não possuem molibdênio. São materiais mais econômicos e podem substituir os graus austeníticos 304 e 316L.
- Aços inoxidáveis duplex de média liga (22%Cr-5%Ni-3%Mo-0,17%N): são os mais utilizados e podem ser considerados os aços inoxidáveis duplex padrões. Por apresentarem um maior teor de nitrogênio, apresentam uma maior resistência à corrosão por pites em ambientes agressivos.
- Aços inoxidáveis duplex de alta liga ou superduplex (25%Cr-6,8%Ni-3,7%Mo-0,27%N com ou sem adições de W e Cu). Eles são geralmente projetados para aplicações marinhas, químicas, na engenharia de petróleo, requerendo mais alta resistência à corrosão em ambientes altamente agressivos e elevadas propriedades mecânicas.

II.2.3 Resistência à Corrosão por Pite

Florin (2010) descreveu que a corrosão localizada geralmente ocorre onde os íons de cloreto causam o rompimento da camada de óxido passivadora. A solução se torna mais agressiva com altas concentrações de cloreto, pH baixo e temperaturas altas, mas também pequenas quantidades de cloreto podem afetar a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex.

Segundo (Gunn, 1997), todos os elementos de liga afetam a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex em ambientes de cloreto, mas os principais elementos são Cr, Mo e N. Algumas tentativas foram feitas para estabelecer a fórmula matemática descrevendo a relação da quantidade desses elementos e as propriedades de corrosão. As mais comuns usadas estão expressas em termos de *Pitting Resistance Equivalent* (PRE) e são mostradas na Equação 1 e Equação 2 :

$$PRE_N = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1)$$

$$PRE_W = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times \%N \quad (2)$$

A partir deste coeficiente pode-se estabelecer um ranking das famílias de aço inoxidável duplex. A Tabela 2 mostra as composições químicas típicas dos AID.

Ainda de acordo com (Gunn, 1997), uma liga com um valor alto de PRE pode ter uma temperatura crítica de pite (CPT) menor se alguma das fases estiver empobrecida em Cr, Mo, N ou W que a outra fase. Em outras palavras, tem um número de PRE localizado menor. Em particular, o efeito da partição dos elementos na resistência à corrosão deve ser considerada em relação ao processo de soldagem.

A condição superficial tem uma influência maior em ambientes de cloretos que em ambientes onde ocorrem condições de corrosão generalizada. Fatores como limpeza, lixamento e trabalho a frio influenciam marcadamente a resistência à corrosão localizada.

Foi mostrado por (Gunn, 1997) que diversos fatores como tamanho de grão, distribuição das inclusões e precipitação de fases intermetálicas como nitretos e sigma podem influenciar na susceptibilidade à formação de pites.

Tabela 2 - Composição química dos aços inoxidáveis duplex mais comuns. Adaptado de (Messer, et al., 2007)

Composição Química (% em peso)													
UNS No.	Designação Comum	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N	PREN
Baixa Liga (PREN < 32)													
S31500	3RE60	0,03	0,2-2,0	0,03	0,03	1,4-2,0	18,0-19,0	4,25-5,25	2,5-3,0	---	---	0,05-0,10	28
S32001	19D	0,03	4,0-6,0	0,03	0,04	1,0	19,5-21,5	1,00-3,00	0,60	1,0	---	0,05-0,17	23,6
S32304	2304	0,03	2,5	0,04	0,04	1,0	21,5-24,5	3,00-5,5	0,05-0,60	0,05-0,06	---	0,05-0,20	25
S32404	UR50	0,04	2,0	0,01	0,30	1,0	20,5-22,5	3,0-5,5	2,0-3,0	1,0-2,0	---	0,20	31
Média liga (PREN 32-39)													
S31200	44LN	0,03	2,0	0,03	0,045	1,0	24,0-26,0	5,5-6,5	1,2-2,0	---	---	0,14-0,20	33
S31260	DP3	0,03	1,0	0,03	0,03	0,75	24,0-26,0	5,5-7,5	2,5-3,5	0,20-0,80	0,10-0,50	0,10-0,30	38
S31803	2205	0,03	2,0	0,02	0,03	1,0	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	---	---	0,08-0,20	34
S32205	2205+	0,03	2,0	0,02	0,03	1,0	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	---	---	0,14-0,20	35-36
S32550	255	0,03	1,5	0,03	0,04	1,0	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	1,5-2,5	---	0,10-0,25	38
S32900	10RE51	0,06	1,0	0,03	0,04	0,75	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0	---	---	---	33
S32950	7-Mo Plus	0,03	2,0	0,01	0,035	0,60	26,0-29,0	3,50-5,20	1,0-2,5	---	---	0,15-0,35	35
Superduplex (PREN ≥ 40)													
S32520	UR52N+	0,03	1,5	0,02	0,035	0,80	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-5,0	0,50-3,0	---	0,20-0,35	41
S32750	2507	0,03	1,2	0,02	0,035	1,0	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,5	---	0,24-0,32	≥41
S32760	Zeron 100	0,03	1,0	0,01	0,03	1,0	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,30	≥40
S32906	Safurex	0,03	0,8-1,5	0,03	0,03	0,50	28,0-30,0	5,8-7,5	1,5-2,6	0,80	---	0,30-0,40	≥41
S39274	DP3W	0,03	1,0	0,02	0,03	0,80	24,0-26,0	6,0-8,0	2,5-3,5	0,20-0,80	1,5-2,0	0,24-0,32	42
S39277	AF 918	0,025	...	0,002	0,025	0,80	24,0-26,0	4,5-6,5	3,0-4,0	1,2-2,2	0,80-1,2	0,23-0,33	≥41
<p>(a) Os valores individuais são máximos (b) PRE= %Cr + 3,3(%Mo +0,5%W) + 16%N</p>													

II.2.4 Propriedades Mecânicas

- **Resistência à tração:**

De acordo com (Lima, 2006) e (Silva, 2015) as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex são oriundas da mistura das propriedades individuais da ferrita (elevado limite de escoamento) e austenita (elevado valor de alongamento percentual). Normalmente, o limite de escoamento dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF) é maior que dos aços inoxidáveis austeníticos para uma mesma quantidade de elementos intersticiais. Os AIF tem um limite de escoamento mais dependente da temperatura que os AIA. Mas, a austenita quando combinada com a ferrita faz com que o limite de escoamento cresça de maneira vertiginosa superando os AIF, principalmente em baixas temperaturas.

Foi afirmado por (Pinto, 2001) e (Solomon, et al., 1982) afirmaram que “uma lei de mistura linear” com base no volume individuais e de suas respectivas resistências, quando em ligas monofásicas, não pode ser aplicada a resistência à tração destes aços.

Gunn (1997) escreveu que a maior característica dos aços inoxidáveis duplex é seu alto limite de escoamento (quase o dobro dos AIA) a temperatura ambiente. O limite de resistência também é alto e o alongamento maior que 25% (não supera os AIA). A Tabela 3 mostra as propriedades mecânicas de algumas ligas de aço inoxidável, comparando as três grandes famílias na condição de tratamento térmico de solubilização.

Tabela 3 - Comparação das propriedades de tração dos diferentes tipos de aço inoxidável. Adaptado de (Gunn, 1997)

	Graus	Limite de	Limite de	Alongamento (%)	Dureza	
		Escoamento (MPa)	Resistência (MPa)		HB	HRC
Ferrítico	S40900	205	380	20	179	-
	S44700	415	550	20	223	20
Austenítico	S31603	170	485	40	217	-
	S31254	300	650	35	223	-
Duplex	S31200	450	690	25	293	31
	S31260	485	690	20	290	-
	S31803	450	620	25	293	31
	S32304	400	600	25	290	-
	S32550	550	760	15	302	32
	S32750	550	795	15	310	32
	S32760	550	750	25	270	-
	S32900	485	620	15	269	28
S32950	485	690	15	293	31	

Assim, como pode ser observado na Tabela 3, as propriedades mecânicas dos AID permitem que os mesmos sejam usados com espessuras mais finas que os AIA, levando à economia de peso e de capital de investimento.

De acordo com (Gunn, 1997) o alto limite de escoamento e alto limite de resistência são resultados de alguns mecanismos simultâneos:

- Endurecimento por solução sólida intersticial (C, N);
- Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Mo, Ni, etc...);
- Endurecimento devido ao refino de grão causado pela presença de duas fases;
- Possível endurecimento devido a formação de γ_2 ;
- Endurecimento devido à ferrita, uma vez que, para uma composição química similar, essa fase é mais dura que a estrutura austenítica;
- Deformação induzida por diferenças de contração das duas fases no resfriamento de temperaturas de recozimento de solubilização.

A Figura 7 mostra o gráfico tensão x deformação para as três categorias de aços inoxidáveis.

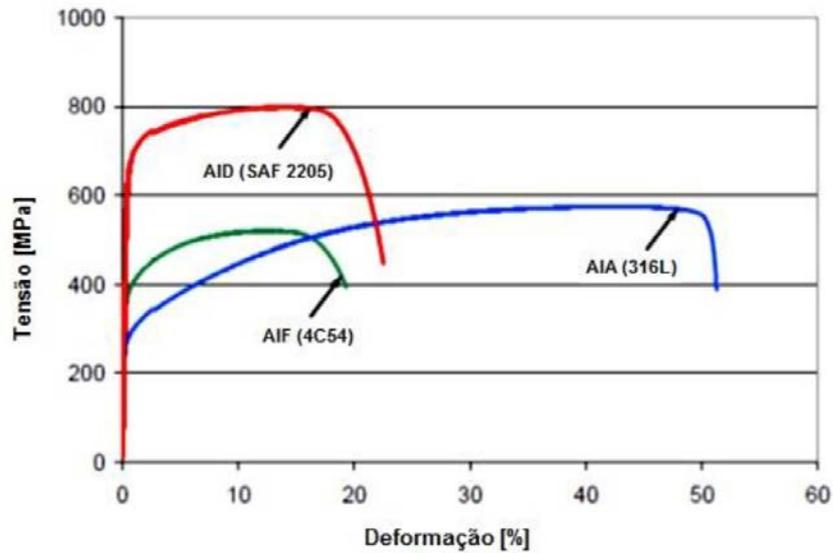


Figura 7 - Comportamento dos aços inoxidáveis em tração uniaxial. Adaptado de (NILSON & CHAI, 1996, apud Silva B. R., 2015).

Gunn (1997) que as propriedades de tração dos AID são influenciadas pela espessura da chapa, aumentando anisotropicamente com a redução da espessura da mesma, conforme mostrado na Figura 8. Essa anisotropia se deve ao refinamento da microestrutura com a estrutura de δ/γ sendo alongada paralelamente a direção do eixo de deformação principal.

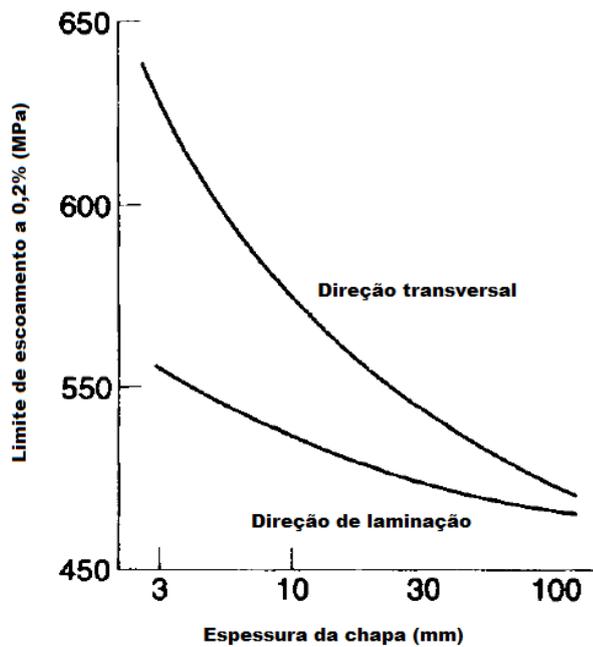


Figura 8 - Efeito da espessura da chapa no limite de escoamento em diferentes direções. Adaptado de (Gunn, 1997).

Outro importante aspecto demonstrado por (Gunn, 1997) foi o importante papel do nitrogênio nas propriedades mecânicas dos AID. O aumento do teor de nitrogênio preferencialmente endurece a austenita por solução sólida intersticial até um determinado ponto que ela fica mais resistente do que a ferrita. Para teores pequenos de nitrogênio (<0,01%) a austenita tem um menor limite de escoamento, enquanto que para valores maiores que (>0,2%) a ferrita se torna a fase de menor resistência. Este efeito se torna menos significativo quando atinge um certo nível. No caso do aço UNS S31803, é de 0,12%. A Figura 9 mostra o efeito no nitrogênio no limite de escoamento e no limite de resistência à tração deste aço.

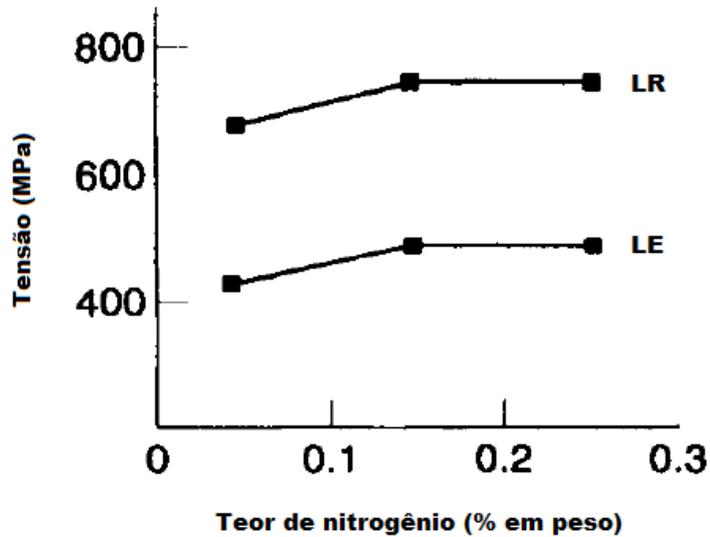


Figura 9 - Influência do teor de nitrogênio nas propriedades de tração. Adaptado de (Lima, 2006)

O comportamento da resistência ao escoamento dos aços inoxidáveis duplex é ilustrado na Figura 10.

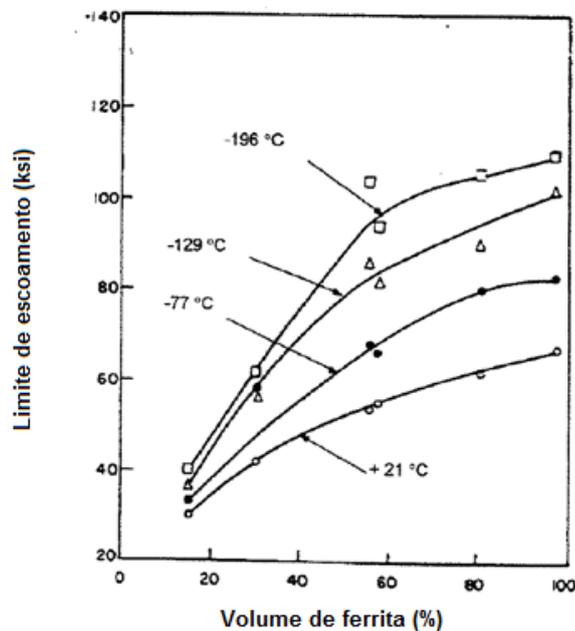


Figura 10 - Limite de escoamento em função da porcentagem de ferrita e da temperatura. Adaptado de (Lima, 2006).

Solomon, JR, & D. (1982) e Silva B. R., (2015) escreveram que o limite de resistência tem uma tendência inversa ao limite de escoamento em relação à

porcentagem de ferrita, ou seja, o limite de resistência tem uma tendência de diminuir com o aumento da fração volumétrica de ferrita. A Figura 11 mostra este comportamento.

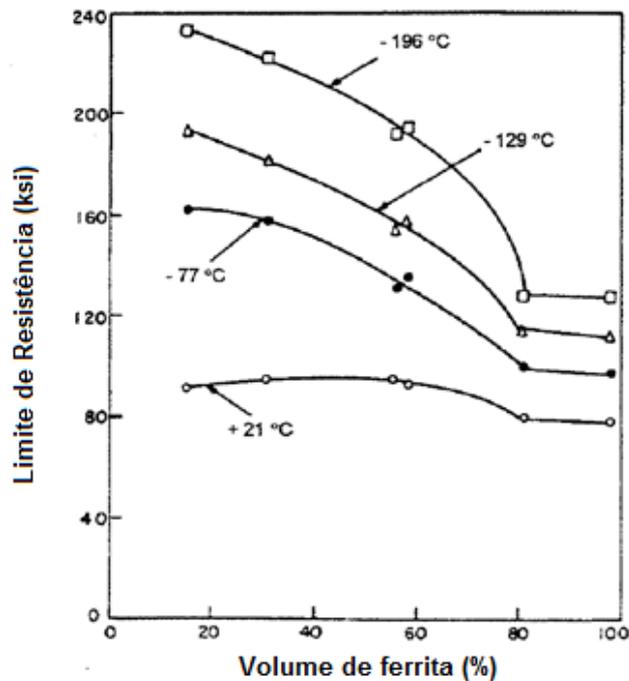


Figura 11 - Limite de resistência em função da porcentagem de ferrita e da temperatura. Adaptado de (Lima, 2006).

Este comportamento, segundo (Solomon, et al., 1982) pode ser relacionado aos seguintes fatores:

- Encruamento maior da austenita devido à conformação mecânica, aumentando o limite de resistência do duplex enriquecido com a austenita;
- A quantidade de transformação martensítica induzida pelo encruamento diminui com o aumento da quantidade de ferrita;
- A liga contendo uma maior quantidade de ferrita exibe uma reduzida ductilidade devido à fratura por clivagem.

Alves (2011) mostrou, em estudos desenvolvidos por (Eckenrod & Pinnow, 1984) em aços soldados e soldados e recozidos, que a fração volumétrica de ferrita tem uma

grande influência nas propriedades mecânicas, sendo que o intervalo de 35% a 65% de ferrita otimiza as propriedades mecânicas

A Figura 12 mostra o comportamento mecânico em função do teor de ferrita na condição soldado e recozido e soldado.

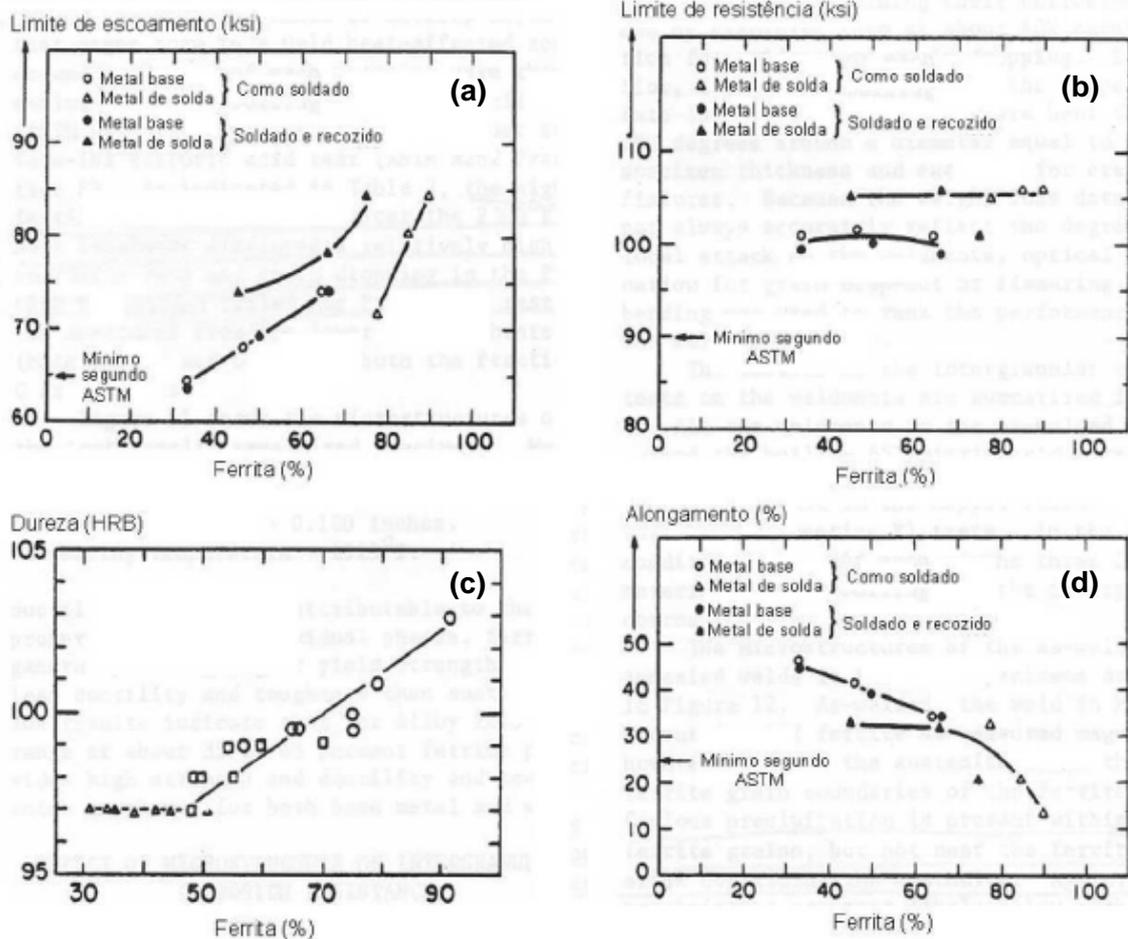


Figura 12 – Propriedades mecânicas em função da porcentagem de ferrita e da temperatura: (a) limite de escoamento; (b) limite de resistência; (c) dureza; (d) alongamento (Alves, 2011).

II.2.5 Propriedades Físicas

De acordo com (Gunn, 1997), os AID têm baixo coeficiente de expansão térmica, similar aos aços carbonos. Isso reduz o requisito de juntas de expansão e torna as ligas duplex adequadas para condições térmicas cíclicas.

Foi afirmado por (Giraldo, 2001) e (Gunn, 1997) que a condutividade térmica é maior quando comparada com os AIA, a qual combinada com altas propriedades mecânicas permite espessuras finas em aplicações como vaso de pressão e tubulações

A Tabela 4 mostra as propriedades físicas típicas das diferentes famílias de aço inoxidável duplex.

Tabela 4 Propriedades Físicas dos AID. Adaptado de (Gunn, 1997).

Graus	Designação UNS	T (°C)	E (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (10⁻⁶K)	Capacidade Térmica Específica (J kg⁻¹ K⁻¹)	Condutividade Térmica (Wm⁻¹K⁻¹)
Ferrítico	A516*	20	205	12,5	450	60
	S43000	20	205	10	480	22
	S44700	20	205	10	480	21
Austenítico	S30400	20	205	16	520	16
	N08904	20	205	16	544	15
Duplex	S31803	20	200	-	470	14
		100	190	13	500	15
		200	180	14	530	17
		300	170	14,5	560	18
	532304	20	200	13	470	16
Superduplex	532750	20	68	200	470	14
	S32760	20	68	190	482	12,9
	532520	20	68	205	450	17
		100	212	195	500	18
		200	392	185	530	19

II.2.6 Metalurgia Física dos AIDs

Segundo (Alves, 2011), as ligas duplex são baseadas no sistema Fe-Cr-Ni. Assim, o estudo da metalurgia física dos AID pode ser iniciado pelo diagrama ternário. O diagrama de fases é apresentado na Figura 13. Pode-se notar que de acordo com (Silva, 2015) e (Pohl, et al., 2006) existem linhas pontilhadas mostrando que as fases foram determinadas através de simulações termodinâmicas

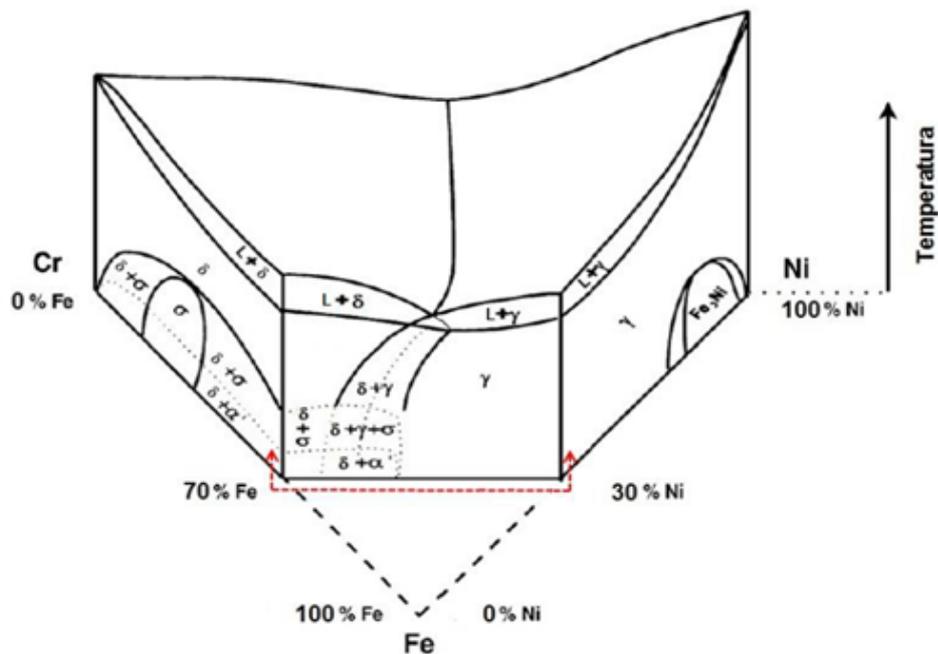


Figura 13 - Diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni. Adaptado de (Pohl, et al., 2006).

A partir da observação destes diagramas é possível notar que existem 5 diferentes fases de acordo com (Silva, 2015):

- Austenita (γ);
- Ferrita delta (δ), formado a partir do resfriamento no estado líquido;
- Ferrita alfa (α), formado a partir do resfriamento no estado sólido;
- Sigma (σ), basicamente composta por Fe-Cr, possui estrutura tetragonal, sendo extremamente dura, frágil e não magnética/
- Fe₃Ni.

Pohl, Storz, & Glogowski (2006), Silva B. R. (2015) e Assis (2011) escreveram que o diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% de Fe, mostrado na Figura 14, normalmente é utilizado para mostrar as transformações de fase nos AID. Pode-se observar pelo diagrama que os AIDs solidificam-se com 100% de ferrita δ em torno de 1400°C.

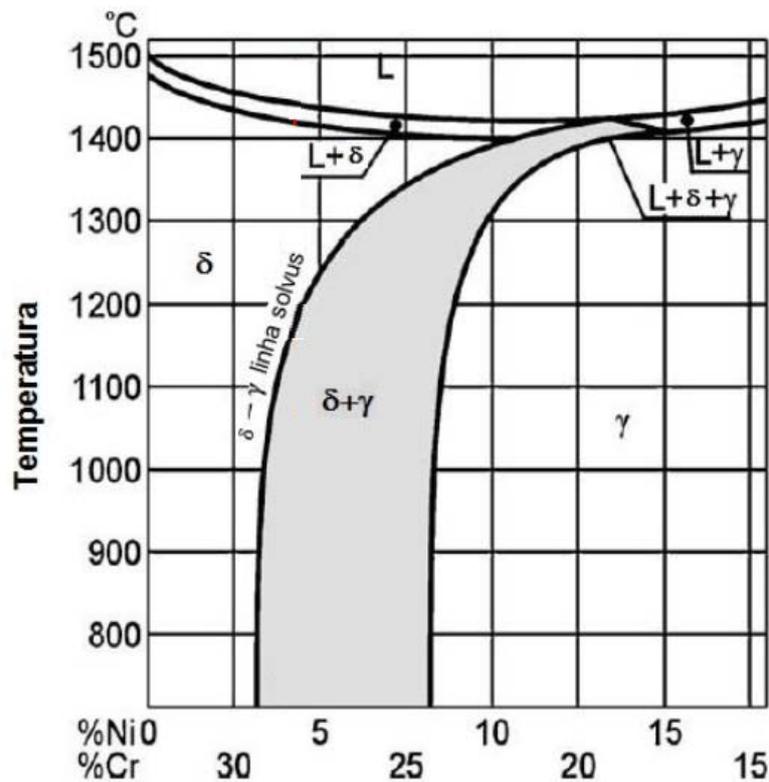


Figura 14 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni, com 68% de Fe. Adaptado de (Nowacki & Lukojc, 2006 apud Silva B. R., 2015).

Alves (2011), Assis (2011), Silva B. R. (2015) e Pohl, Storz, & Glogowski (2006) afirmaram que parte da ferrita δ acaba se transformando, no estado sólido, em aútenita. Assim, na temperatura ambiente é obtida uma estrutura formada por δ e γ isenta de outras fases dependendo da taxa de resfriamento.

Segundo (Alves, 2011), os aços inoxidáveis duplex se solidificam a partir da ferrita devido ao fato de possuírem maior quantidade de elementos formadores ou estabilizadores de ferrita (Cr, Si, Mo e W) do que elementos formadores de aútenita (Ni, C, Mn e N).

Assis (2011) escreveu que a razão entre as fases δ e γ depende da relação entre o teor de elementos gamagênicos (estabilizadores da austenita) e dos elementos alfa-gênicos (estabilizadores da ferrita). A Tabela 5 mostra quais são os elementos de liga que estabilizam cada fase.

Tabela 5 – Classificação dos elementos de liga. Adaptado de (Assis, 2011)

Elementos ferritizantes (α/γ)			Elementos Austenitizantes	
Cr	Mo	Ti	Ni	Cu
Si	Al	Nb	C	N
V	W	B	Mn<6%	Co

De acordo com (Pinto, 2001), (Lima, 2006) e (Silva, 2015) a previsão da microestrutura através dos diagramas de equilíbrio ternários Fe-Cr-Ni é extremamente difícil, pois o mesmo não leva em consideração os outros elementos de liga que influenciam na quantidade de δ e γ . Com isso foi desenvolvido por diversos pesquisadores fórmulas empíricas que relacionassem a eficácia de cada elemento de liga em estabilizar a ferrita em relação ao Cr, sendo expressa em termos de cromo equivalente (Cr_{eq}). Já os elementos que tem a função de estabilizar a austenita são expressas em termos de níquel equivalente (Ni_{eq}).

Os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} podem ser calculados através das seguintes fórmulas de acordo com:

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (3)$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (4)$$

(Londoño, 1997), (Assis, 2011), (Alves, 2011) e (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009) escreveram que a transformação da ferrita δ em austenita é dependente da temperatura em que ocorre a transformação no estado sólido. Em temperaturas mais elevadas (650-1200°C), condição típica de fabricação dos AID, a austenita é formada por nucleação e crescimento e segue uma curva com cinética em "C". Contudo, em baixas temperaturas (300-650°C), a transformação pode ser por um processo atômico tipo martensítico.

Portanto, de acordo com (Silva, 2015) a transformação da ferrita δ em austenita não depende somente da relação entre Cr_{eq} e Ni_{eq} , mas também da cinética da reação.

A formação de γ pode ser impedida parcialmente ou mesmo impedida, se durante o resfriamento a partir do campo 100% de δ , não houver tempo suficiente da austenita realizar a transformação em estado sólido.

De acordo com (Lippold & Kotecki, 2005), as operações de recozimento e trabalho à quente nos AID são normalmente realizadas em temperaturas abaixo da linha solvus da ferrita δ , onde a austenita e a ferrita podem coexistir em equilíbrio. Assim, um aço recozido ou trabalho à quente muito próximo da linha solvus apresenta uma tendência de apresentar uma microestrutura quase completamente formada por δ . Com a diminuição da temperatura, ocorre a diminuição da quantidade de ferrita e a austenita aumenta.

Segundo (Assis, 2011) uma característica importante dos AID é que, sob condições de equilíbrio, após atingir a linha solvus, dentro do campo metaestável completamente δ , durante o resfriamento, ocorre uma “divisão” entre os principais elementos de liga, em função da afinidade metalúrgica (elementos que tendem a estabilizar a austenita e elementos que tendem a estabilizar a ferrita). O parâmetro que quantifica este fenômeno é chamado de coeficiente de partição. Cr, Mo e W ficam concentrados na ferrita, enquanto que Ni, C, N e Cu tendem a se concentrar na austenita. Na Figura 15, é apresentado um gráfico que representa a variação do coeficiente de partição (K) entre a ferrita e austenita em função da temperatura, para o Cr, o Mo e o Ni.

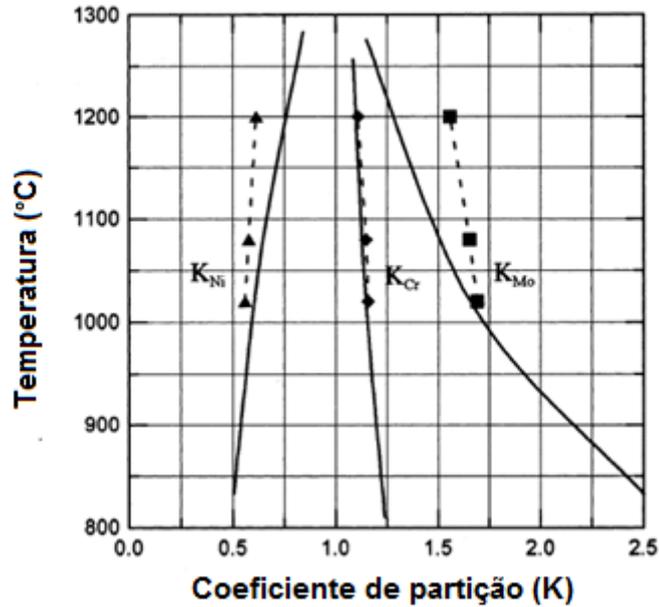


Figura 15 - Variação do coeficiente de partição na ferrita em função da temperatura. Adaptado de (Assis, 2011)

Durante o resfriamento, o coeficiente de partição do níquel diminui. Já o coeficiente dos elementos ferritizantes como Cr e Mo aumenta.

De acordo com (Gunn, 1997) e (Silva, 2015), a temperatura de estabilização da estrutura duplex é muito influenciada pelo nitrogênio, sendo mais influente que elementos como Cr e Mo. Esse comportamento pode ser observado na equação do Ni_{eq} onde o N tem um poder austenitizante 30x maior que o Ni. Com isso, o N se mostra um elemento fundamental para a razão entre a δ e γ . Na Figura 16 pode ser observado que o N tem um efeito de expansão no campo $\delta+\gamma$.

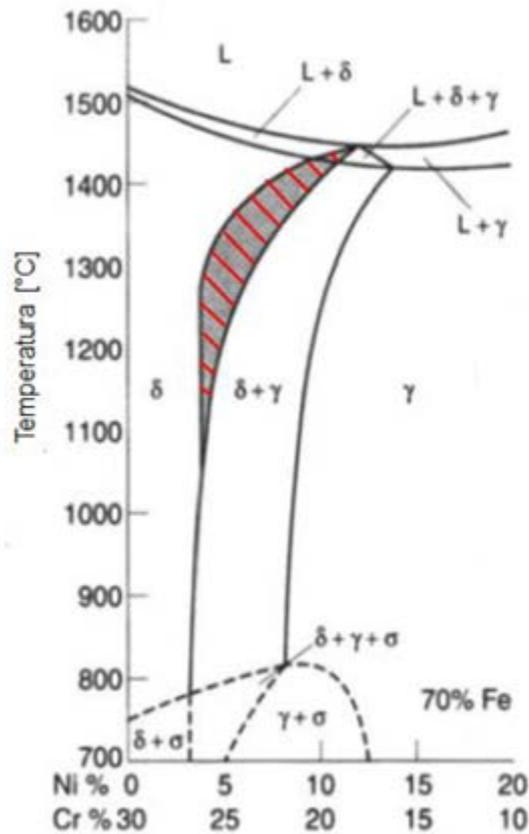


Figura 16 - Influência do nitrogênio na expansão do campo bifásico no diagrama pseudo-binário com 70% Fe. Adaptado de (Gunn, 1997).

Foi afirmado por (Assis, 2011) que o conceito de temperatura efetiva de têmpera foi proposto por (Vitek & David, s.d.). Com a diminuição da temperatura, a partir da linha solvus da δ , a taxa de nucleação e crescimento aumenta, mas existe um limite abaixo do qual a difusão se torna extremamente baixa e a obtenção de uma microestrutura com razão iguais de ferrita e austenita é praticamente impossível.

Essa temperatura abaixo da qual a cinética de transformação fica comprometida é conhecida como temperatura efetiva de têmpera, pois abaixo dela a microestrutura da liga é mantida como se tivesse sido temperada.

Lippold & Kotecki (2005) e Assis (2011) afirmaram que, quando a temperatura efetiva de têmpera estiver muito alta, ou seja, próxima a linha solvus da ferrita, a quantidade de ferrita no AID será elevada. Mas, quando a temperatura efetiva de têmpera for mais abaixo da linha solvus da ferrita, haverá uma maior formação de austenita.

Ainda de acordo com (Lippold & Kotecki, 2005), aços que passam por conformação à quente tendem a ter uma quantidade de austenita maior, pois a combinação de uma deformação com elevada temperatura faz acelerar a difusão e a movimentação das discordâncias. Assim, ocorre uma diminuição da temperatura efetiva de têmpera. Do ponto de vista prático a temperatura de processamento deve ser escolhida a menor possível para obter um balanço de fases em torno de 50%. No entanto, essa temperatura não pode ser muito baixa, pois pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis conforme será discutido mais adiante.

Nas Figura 17 e Figura 18, pode-se observar microestruturas típicas dos AIDs com diferentes condições de resfriamento e sem a presença de fases intermetálicas. Existe uma grande diferença na morfologia das fases nas duas figuras. Na Figura 17, pode-se notar que a forma dos grãos é típica de tratamento isotérmico, cujo o resfriamento foi feito em água, após a exposição em temperaturas de 1100 e 1120°C. Na Figura 18, pode-se observar uma microestrutura típica do metal de solda de um aço inoxidável superduplex (AISD). A principal diferença nas figuras citadas está na presença de agregados de austenita secundária, austenita de Widmånstatten e precipitação de nitretos de cromo.

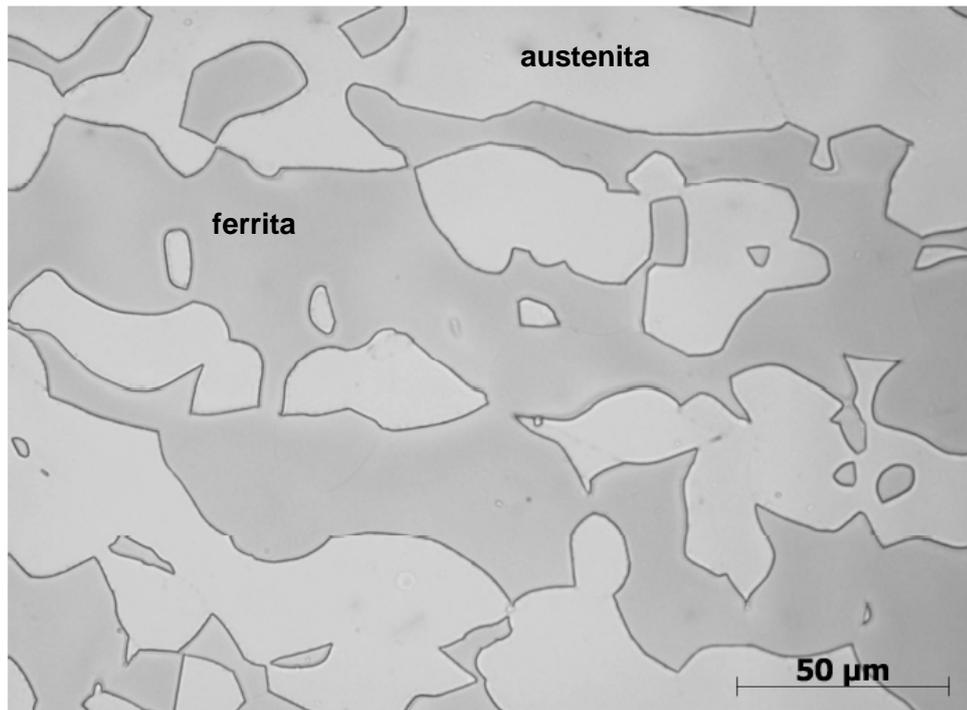


Figura 17 – Microestrutura de um AID solubilizado com 50% de ferrita e 50% de austenita. Adaptado de (Assis, 2011).

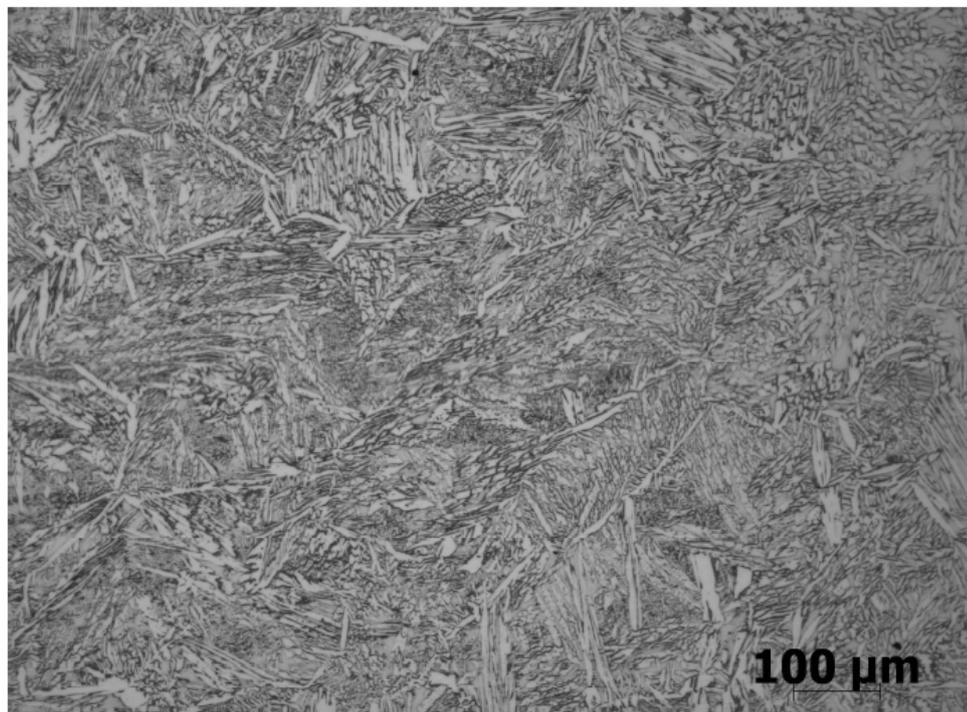


Figura 18 – Microestrutura de um AISD na região do metal de solda com 50% ferrita e 50% austenita. Adaptado de (Assis, 2011).

II.2.7 Fases Intermetálicas

Além das fases austenita e ferrita uma grande variedade de fases intermetálicas podem precipitar nos AID, em temperaturas que variam de 300-1000°C, e que podem causar perda de tenacidade no material e decréscimo na resistência à corrosão.

A fragilização provocada pela precipitação pode ser dividida em dois grupos pela temperatura em que ocorre as precipitações de acordo com (Pohl, et al., 2006), (Pinto, 2001), (Alves, 2011) e (Silva, 2015):

- Fragilização de baixa temperatura ou fragilização de 475°C: geralmente acontece na faixa de 300 a 500°C. Nesta faixa, o aparecimento de alfa linha (α') é o de maior relevância.
- Fragilização de alta temperatura: ocorre na faixa de 600 a 1000°C, onde precipitam diversas fases intermetálicas, tais como σ , χ , R e nitretos de cromo. Nesta faixa, a fase sigma é a mais deletéria, devido a sua grande fração volumétrica e sua grande influência nas propriedades mecânicas e de corrosão (Pinto, 2001) (Silva, 2015) (Pohl, et al., 2006) (Alves, 2011).

Na Figura 19, é ilustrado esquematicamente as principais fases intermetálicas que podem ser precipitadas de acordo com a temperatura de precipitação (fase σ , fase χ , fase α' , além de carbonitretos).

De acordo com (Pohl, et al., 2006) e (Silva, 2015) a precipitação de fases intermetálicas é fortemente influenciada pelo aumento dos teores de elementos de liga. A Figura 20 é um diagrama tempo – temperatura – transformação (Diagrama TTT) e mostra a cinética de precipitação com relação à especificação UNS dos AID. As ligas UNS S32520 e UNS S32550 são considerados aços inoxidáveis superduplex em comparação às outras ligas, que são apenas duplex e, conseqüentemente são menos ligadas.

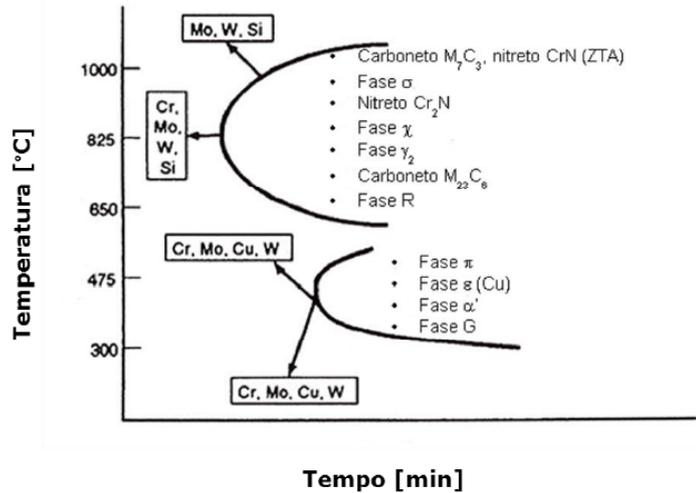


Figura 19 - Diagrama TTT de precipitação de fases intermetálicas em AID. Adaptado de (Silva, 2015).

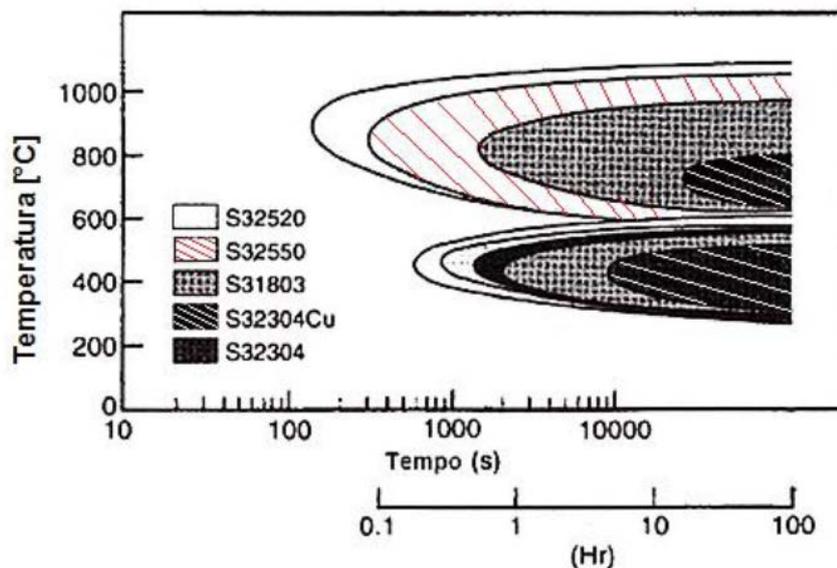


Figura 20 - Diagrama TTT esquemático para os AID e AISD com relação à algumas ligas. Adaptado de (Silva, 2015).

- **Fase Sigma:**

A fase sigma é a mais importante das fases precipitadas, devido a maior fração volumétrica observada na soldagem e sua influência nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. A fase sigma é não magnética e intermetálica, com estrutura cristalina tetragonal e, basicamente, composta por Fe, Cr e Mo.

Segundo (Gunn, 1997) a fase deletérica σ , rica em Cr e Mo é um precipitado fragilizante duro, que se forma em temperaturas na faixa de 600 a 1000°C, normalmente associado com a redução na resistência ao impacto e na resistência à corrosão.

Nessa faixa de temperatura, a ferrita é metaestável. Além disso, a ferrita possui maior teor dos elementos formadores da fase sigma, tais como o cromo e molibidênio. Dessa maneira, a precipitação da fase sigma ocorre, principalmente, da decomposição da ferrita.

Foi escrito por (Assis, 2011) que a fase sigma forma-se nas regiões de interface entre a δ - γ e δ - δ , a partir da reação eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. A fase γ_2 é chamada de austenita secundária. Foi afirmado por (Silva, 2015) que esta fase é completamente distinta da austenita a qual nucleia em condições controladas de solidificação.

(Gunn, 1997) afirmou que elementos como Cr, Mo, Si e Mn são conhecidamente elementos que favorecem a formação da fase sigma. O campo de estabilidade da fase σ é ampliado com o aumento do teor de Cr e Mo conforme demonstrado por (Assis, 2011) através de seções isotérmicas.

Como a reação de formação da fase sigma é um processo de nucleação heterogênea, as regiões de contorno de grão são preferenciais para que a reação eutetóide ocorra. Assim, tamanhos de grão menores terão uma cinética de precipitação mais acelerada.

Foi mostrado por (Silva, 2015) (Alves, 2011) e (Pohl, et al., 2006) que a taxa de precipitação máxima da fase sigma ocorre em temperaturas entre 850-900°C e a morfologia de precipitação desta fase muda de acordo com a temperatura de precipitação. A Figura 21 mostra um diagrama tempo – temperatura – transformação (Diagrama TTT), onde são explicitados os diferentes tipos de morfologia da fase sigma em função da temperatura.

Para temperaturas abaixo de 750°C, uma morfologia do tipo corais é normalmente encontrada. Segundo (Silva, 2015), o número de núcleos é maior nesta faixa de temperatura devido à baixa difusão dos elementos de liga formadores da fase sigma. Assim, ocorre uma supersaturação local e leva a uma maior densidade de precipitação.

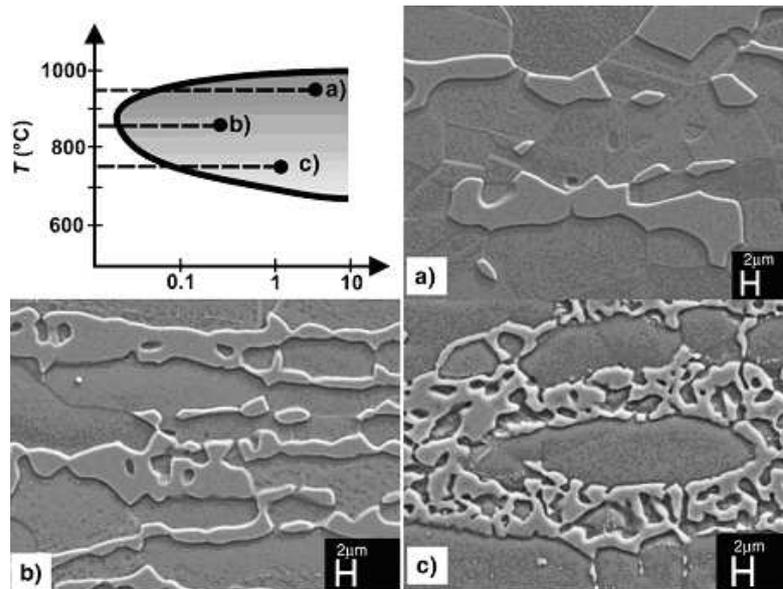


Figura 21 - Diferentes tipos de morfologia da fase sigma: (a) 950°C; (b) 850°C; (c) 750°C. Adaptado de (Pohl, et al., 2006)

Foi descrito por (Alves, 2011), (Silva, 2015) e (Pohl, et al., 2006) que um comportamento diferente pode ser esperado em temperaturas altas (acima de 950°C). A fase sigma é maior e mais compacta e as ligações entre os cristais individuais de fase sigma são marginais. Isto é resultado de uma menor taxa de nucleação e de uma maior taxa de difusão em temperaturas elevadas, ou seja de uma maior taxa de crescimento. A transição entre as duas morfologias de precipitação da fase sigma é encontrada em temperaturas intermediárias (850°C).

Conforme ocorre a precipitação de fase sigma, a ferrita empobrece em Cr e Mo e o Ni se difunde para a ferrita. Com o enriquecimento desta ferrita em elementos austenitizantes, acompanhado do empobrecimento da mesma, ela se torna instável e transforma-se em γ_2 .

(Pohl, et al., 2006) e (Silva, 2015) mostraram que as propriedades mecânicas são muito afetadas pela precipitação de fase sigma. A dureza e a resistência ao impacto podem ser severamente diminuídas com o aumento da quantidade de precipitados de σ . A Figura 22 mostra a influência da fração volumétrica da fase sigma na energia de impacto Charpy. A formação de fases intermetálicas na faixa de 750 a 950°C levou à uma grande perda na tenacidade. Podemos notar pela Figura 22 que a morfologia da fase sigma também tem uma forte influência na energia de impacto, sendo a precipitação em menores temperaturas é mais prejudicial.

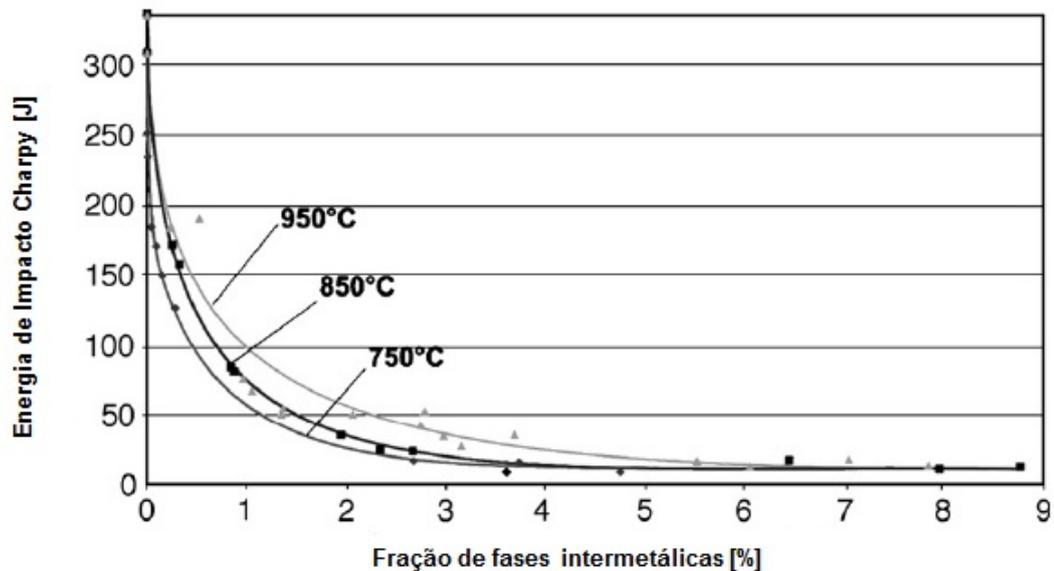


Figura 22 - Influência da quantidade de sigma e morfologia na energia de impacto em corpos de prova entalhados. Adaptado de (Pohl, et al., 2006).

Foi afirmado por (Silva, 2015) que a precipitação de fase sigma pode levar a um aumento da dureza para níveis de 900 HV a 1000 HV. O limite de escoamento e limite de resistência é aumentado, mas a ductilidade pode cair de 40% para 7%.

- **Fase Chi (χ):**

Segundo (Alves, 2011), a fase χ é uma fase metaestável prejudicial às propriedades mecânicas e de corrosão dos AID, embora este efeito seja difícil de ser medido, pois a precipitação pode coexistir com a fase sigma. A precipitação desta fase normalmente ocorre em uma faixa de 700 a 900°C, em quantidades pequenas quando comparada com a precipitação de fase σ .

Foi escrito por (Gunn, 1997) e (Silva, 2015) que a fase chi é mais prejudicial à resistência à corrosão por pites que a fase sigma. A fase chi possui um teor de Cr similar à fase sigma, mas possui um maior teor de Mo. A composição mais comum da fase chi é $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$.

(Pohl, et al., 2006) mostraram, em seus estudos sobre a precipitação de fases intermetálicas, que a precipitação da fase χ em temperaturas de 750 a 850°C, sempre acontece antes que a precipitação da fase sigma. Com o início da precipitação da fase σ , a fase χ começa a desaparecer em favorecimento da fase σ .

Foi afirmado por (Assis, 2011) que uma explicação para esse fenômeno seria que a precipitação da fase chi ocorre devido a um rápido enriquecimento de Cr nas regiões de contorno de grão de ferrita e que a precipitação de σ é cineticamente mais favorecida pelo aumento da concentração local de Cr e apresenta maior estabilidade termodinâmica.

A Figura 23 mostra os resquícios de fase χ no contorno de grão que foram parcialmente dissolvidos em fase sigma.

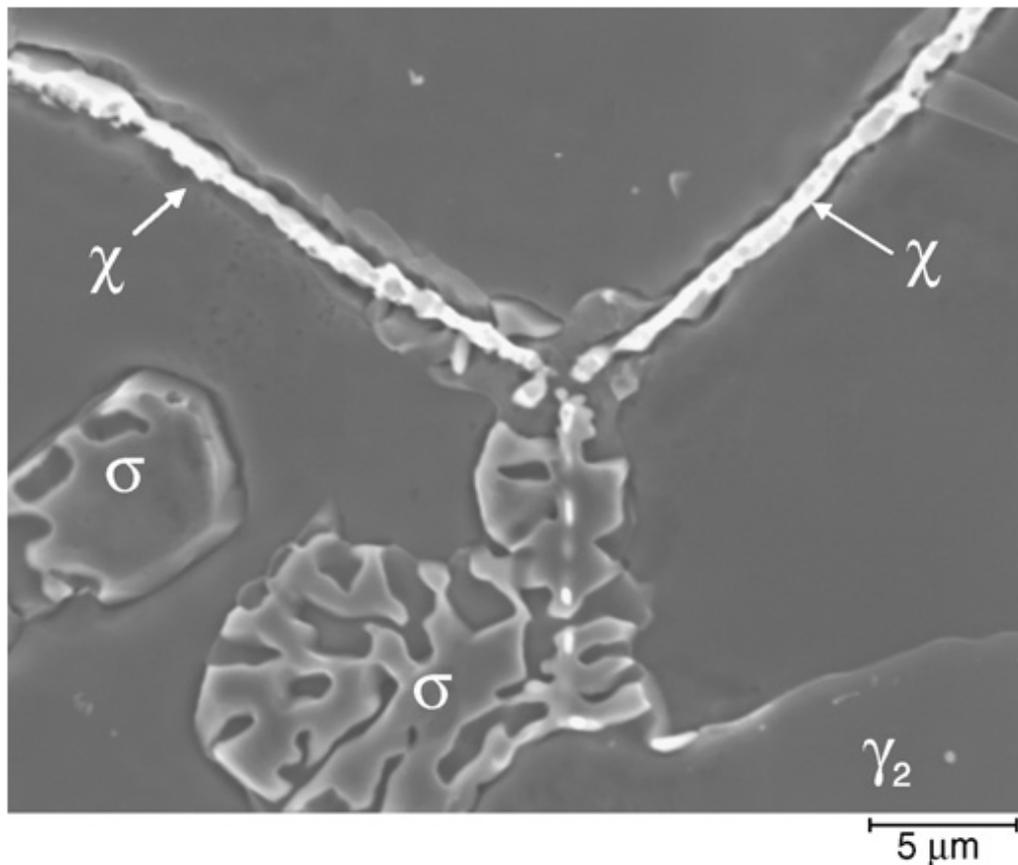


Figura 23 - Precipitação de fase χ e crescimento de σ . Adaptado de (Pohl, et al., 2006).

- **Nitretos de Cr (Cr_2N e CrN):**

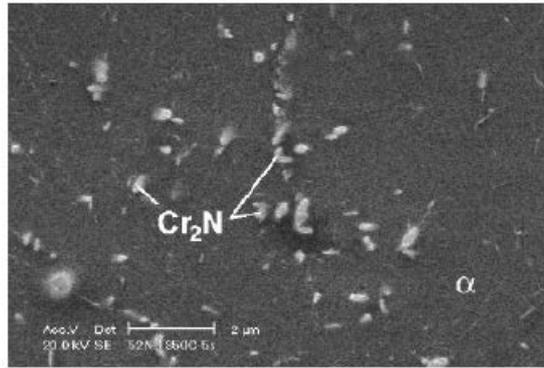
(Londoño, 1997) e (Alves, 2011) afirmaram que, em aços inoxidáveis que não tem em sua composição com teores de elementos com elevada capacidade de formação de nitretos, como o (Ti, N e V), o limite de estabilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a matriz e o Cr_2N . Assim, quando o teor de nitrogênio supera esse

limite, a liga se torna termodinamicamente instável e nitretos podem precipitar entre 600 e 1050°C.

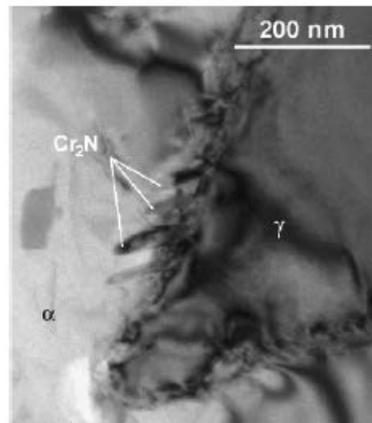
(Assis, 2011) escreveu que os tipos de nitretos encontrados nos AID e AISD são: Cr_2N e o CrN . No entanto, o Cr_2N é o mais comumente encontrado nos AID.

Foi mostrado por (Alves, 2011) e (Londoño, 1997) que a precipitação de nitretos de cromo é uma reação de nucleação e crescimento que segue uma curva em "C". A nucleação ocorre nas discordâncias, inclusões, contorno de grão (δ - δ) e interfaces δ - γ . A cinética de precipitação é altamente dependente da temperatura, da composição química da liga e da sua história térmica.

De acordo com (Alves, 2011) e (Assis, 2011) a precipitação deste tipo de nitreto pode ocorrer tanto nos contornos de grão entre as fases δ e γ quanto no interior dos grãos de ferrita. O local de precipitação dependerá da taxa de resfriamento. A Figura 24 mostra os possíveis locais de precipitação dos nitretos de Cr. Nos aços inoxidáveis duplex, bastonetes de Cr_2N ou plaquetas de CrN precipitam a partir da ferrita. Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitretos de Cr. Se a quantidade de austenita formada for próxima do valor de equilíbrio, praticamente todo nitrogênio estará dissolvido nela. Como consequência, a quantidade de precipitação de nitreto de cromo na ferrita é praticamente nula. Por outro lado, se a precipitação de austenita for retardada ou impedida, a ferrita torna-se supersaturada em nitrogênio, precipitando nitreto de cromo.



(a)



(b)

Figura 24 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão, indicando a precipitação de nitretos de cromo. Adaptado de (Assis, 2011)

Segundo (Londoño, 1997), a precipitação de nitretos de cromo pode levar à diminuição da resistência à corrosão dos AIDs, sendo que ao redor deles pode ser iniciada algum tipo de corrosão localizada.

As propriedades mecânicas também podem ser afetadas pela precipitação de nitretos de cromo. Como mostrado por (Londoño, 1997) e (Alves, 2011), na Figura 27, ocorre um decréscimo na energia absorvida com o aumento do teor de nitretos de cromo extraídos de uma ZAC de um aço inoxidável duplex.

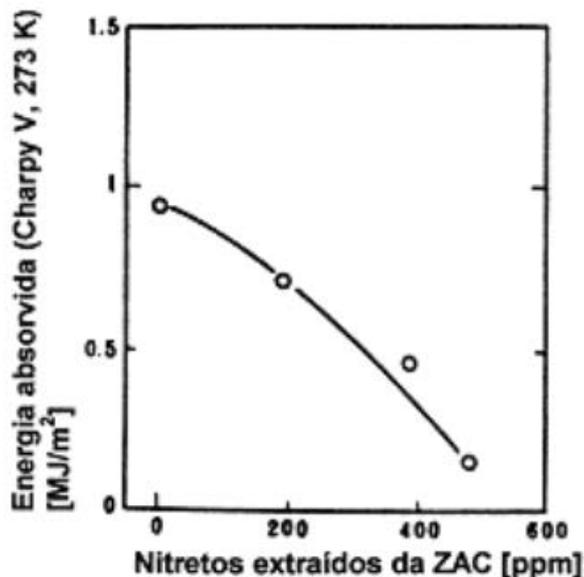


Figura 25 - Influência da quantidade de nitretos de cromo na energia absorvida na ZAC de um AID. Adaptado de (Londoño, 1997).

- **Austenita secundária:**

Segundo (Gunn, 1997), a austenita secundária ou γ_2 pode ser formar relativamente rápida e de diversas maneiras dependendo da temperatura. Em temperaturas baixas em torno de 650°C, a γ_2 tem uma composição química similar à ferrita ao redor, sugerindo uma reação adifusional com características similares à formação martensítica.

Foi afirmado por (Silva, 2015) e (Alves, 2011) que existem outros dois tipos de formação da austenita secundária. O primeiro tipo é a formação a partir da austenita primária pré-existente, porém com composição química diferente. Neste caso, a γ_2 forma-se na interface δ/γ em temperaturas entre 800-900°C.

O segundo tipo de formação de austenita secundária ocorre dentro do grão ferrítico com forma de partículas finas e aciculares em temperaturas de 700-900°C. Foi mostrado por (Wen, 2001) as diferentes morfologias através da Figura 26.

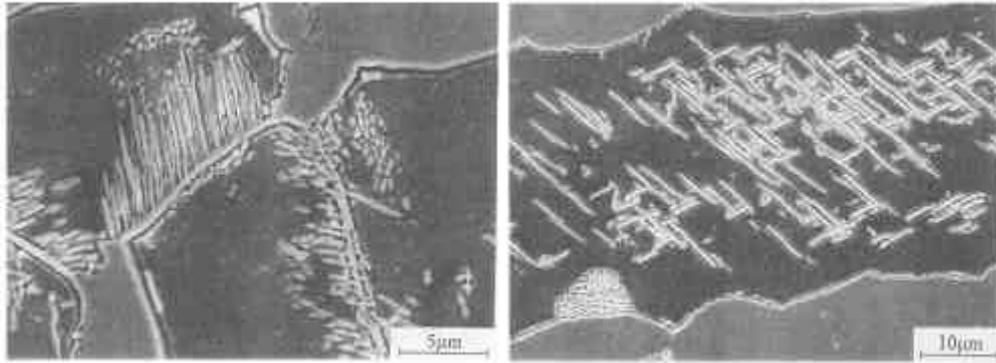


Figura 26 Tipos de morfologia da austenita secundária. Adaptado de (Wen, 2001).

A precipitação na fase ferrítica, de acordo com (Pinto, 2001), ocorre em conjunto com fases ricas em Cr, tais como fase σ ou carboneto Cr_{23}C_6 ou nitretos de cromo. O empobrecimento da ferrita ao redor desses precipitados desestabiliza a ferrita que se transforma em austenita.

Foi escrito por (Pinto, 2001) que a precipitação da austenita secundária pode ocorrer da seguinte maneira quando acompanhada da precipitação dos nitretos, carbonetos e sigma:

- Crescimento lamelar casado com o crescimento do carboneto a partir da interface δ/γ , dando origem a reação eutetóide;
- Somente a austenita cresce "deixando para trás" carbonetos do tipo "larva";
- Através da reação eutetóide com a fase sigma ou com nitretos de cromo.

A Figura 27 mostra os três modos de formação da austenita secundária nos aços inoxidáveis duplex.

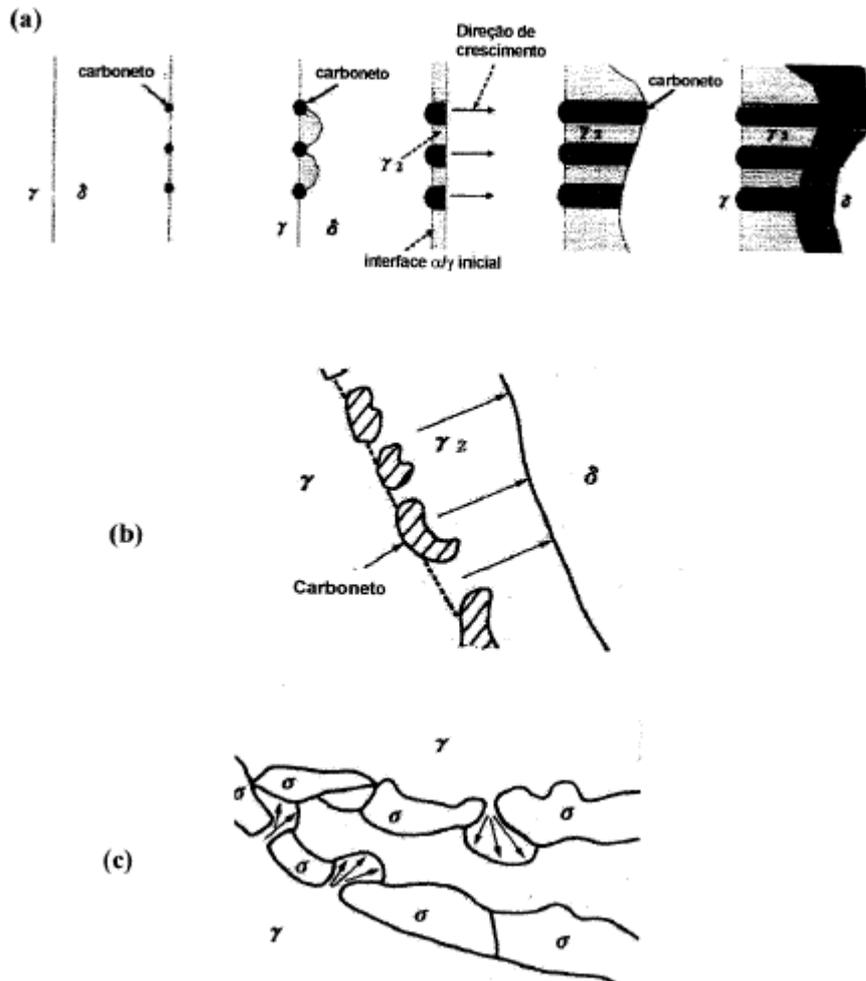


Figura 27 Modos de precipitação da austenita secundária: (a) crescimento lamelar casado com o carbeto; (b) somente a austenita cresce "deixando para trás" carbonetos do tipo "larva"; (c) austenita cresce nas saliências da fase sigma. Adaptado de (Pinto, 2001).

- **Alfa linha (α'):**

De acordo com (Gunn, 1997), a decomposição que acontece na temperatura mais baixa é a da alfa linha, a qual ocorre em temperaturas entre 300 a 525°C, e é a maior causa de endurecimento e fragilização à 475°C.

Pinto, (2001) escreveu que a fragilização à 475°C está associada à precipitação de uma fase α' rica em Cr e com estrutura cristalina CCC. Este fenômeno de fragilização resulta da separação da ferrita, de ligas Fe-Cr, em uma fase ferrítica rica em Fe e uma fase ferrítica rica em Cr.

Foi afirmado por (Alves, 2011) que existem dois mecanismos que a fase alpha linha pode ocorrer: nucleação e crescimento quando o teor de Cr na ferrita é baixo, e decomposição espinoidal quando o teor de Cr nesta fase é alto.

Segundo (Pinto, 2001), tem sido verificado que elementos como cromo, molibidênio e cobre promovem a fragilização de 475°C.

- **Carbetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 :**

(Gunn, 1997) e (Pinto, 2001) afirmaram que o carbeto M_7C_3 é formado em temperaturas de 950-1050°C nos contornos de α/γ . No entanto, sua formação leva em torno de 10 minutos e pode ser evitado com um resfriamento rápido a partir desta faixa de temperaturas.

Nos aços inoxidáveis com o teor de carbono moderadamente alto (em torno de 0,03% de carbono), o carbeto $M_{23}C_6$ rapidamente precipita entre 650°C e 950°C, requerendo apenas 1 minuto para se formar a 800°C. A precipitação ocorre predominantemente nos contornos δ/γ , mas pode também ser encontrado nos contornos γ/γ e δ/δ e, em menor grau, dentro dos grãos austenítico e ferrítico.

II.2.8 Processos de Soldagem Utilizados nos AID

A soldagem de equipamentos e componentes de aços inoxidáveis duplex é realizada em diversos tipos de indústrias. Segundo (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009), os principais processos de soldagem utilizados na soldagem de AID são:

- TIG (*Tungsten Inert Gas*) ou GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*)
- GMAW (*Gas Metal Arc Welding*)
- SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*)
- FCAW (*Flux-cored Arc Welding*)
- PAW (*Plasma Arc Welding*)
- SAW (*Submerged Arc Welding*)
- EBW (*Electro Beam Welding*)
- LW (*Laser Welding*)

Os processos de soldagem foram separados por (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009) em processos de soldagem convencionais e processos inovadores de alta densidade de potência.

A primeira categoria de processos de soldagem é caracterizada por taxas de resfriamento que não são particularmente altas e pela pobre direcionalidade da energia de soldagem. As principais características destes processos são:

- Taxa de resfriamento limitada na faixa de corrente na temperatura crítica para atingir uma microestrutura balanceada (1200-800°C: Δt_{12-8} típicos de 1 a 30-40 segundos);
- Uma taxa de resfriamento relativamente baixa na zona fundida e na ZTA nos intervalos críticos de precipitação de fases secundárias indesejadas;
- Uma pobre direcionalidade da energia de soldagem, o qual limita substancialmente a espessura máxima para o passe único.

Essas características dependem muito do tipo de aço inoxidável a ser soldado, assim como, da cinética de transformação de fase e da espessura a ser soldada. Geralmente, essa primeira característica é positiva, pois permite que a razão de austenita e ferrita no cordão de solda se mantenha na faixa ótima (minimizando o risco de corrosão localizada).

Além disso, segundo (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009) e (Kotecki, 2010), a razão de austenita e ferrita pode ser controlada pelo uso de metais de adição enriquecidos com níquel e/ou adições de nitrogênio no gás de proteção. O enriquecimento com níquel e nitrogênio promovido pelo metal de adição e o gás de proteção favorecem a estabilização da austenita. A Tabela 6 mostra os principais tipos de eletrodos e metais de adição dos AID.

Tabela 6 Principais tipos de metal de adição usados em AIDs e AISDs. Adaptado de (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009).

Metal de Base	Produto	Designação AWS	C(%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)
2304	Eletrodo	---	0,02	24,5	9,0	---	0,12
		E2209-17	0,02	23,0	9,5	3,0	0,15
	Eletrodo	E2209-17	0,02	23,0	9,5	3,0	0,17
		E2209-15	0,02	23,0	9,5	3,0	0,16
2304 e 2205	Arame	ER2209	0,02	23,0	8,5	3,1	0,17
		E2209T0-4	0,03	23,0	9,0	3,1	0,13
	Arame de FCAW	E2209T0-4	0,03	23,5	9,5	3,4	0,14
		E2209T1-4	0,03	23,0	9,5	3,5	0,16
2507	Eletrodo	---	0,03	25,5	10,0	3,6	0,23
	Arame	---	0,02	25,0	9,5	4,0	0,25

Já as outras duas características mencionadas acima, podem levar a alguns problemas. De fato, a soldagem com passes múltiplos e o tempo relativamente longo, na faixa de temperatura crítica (950-700°C), pode promover a precipitação de fases secundárias, principalmente nos aços inoxidáveis superduplex (devido a maior quantidade de elementos de liga), a quais degradam a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas.

Algumas precauções devem ser adotadas com os processos de soldagem a arco segundo (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009):

- Evitar qualquer tipo de pré-aquecimento antes da soldagem;
- No caso de soldagem com passes múltiplos, usar temperatura interpasso menor que 150°C;
- Quando tratamentos térmicos pós soldagem precisam ser realizados (em geral, não precisam ser realizados quando metal de adição é usado) o resfriamento deve ser rápido com o intuito de evitar a precipitação de fases intermetálicas.

Segundo (Kotecki, 2010), aporte de calor excessivamente baixo pode resultar numa quantidade excessiva de ferrita, enquanto que, aporte de calor excessivo pode resultar na precipitação de fases intermetálicas. A faixa de aporte térmico recomendado pelo autor para o aço inoxidável duplex com 22% Cr é de 0,5 a 2,5 kJ/mm e 0,5 a 1,5 kJ/mm para o aço inoxidável superduplex com 25% Cr.

Segundo a norma N133 (Petrobras, 2015), o aporte térmico de soldagem recomendado varia com a espessura do material de base a ser soldado. Para os aços inoxidáveis duplex, o aporte deve ser de 0,5 a 1,2 kJ/mm para espessuras menores que 7mm, de 0,7 a 1,5 kJ/mm para espessuras de 7mm a 20mm e de 1,0 a 2,0 kJ/mm.

Os processos de soldagem, como PAW, EBW e LW, são caracterizados por possuírem uma energia de soldagem bastante localizada. Assim, permitem que a soldagem de chapas grossas seja feita com um único passe.

De acordo com (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009), o primeiro resultado da alta focalização do aporte de calor numa zona muito pequena é atingir cordões de soldas bem profundos, com penetração maior que 10 mm. O feixe determina uma velocidade de resfriamento muito alta, no caso no EBW e LW, a faixa de resfriamento está em alguns milhares de graus por segundo.

Como o parâmetro Δt_{12-8} é caracterizado por valores menores que 1 segundo, a formação de austenita é problemática. Nos aços inoxidáveis duplex, a quantidade final de austenita no cordão de solda é em torno de 15-20%. A situação melhora nos AISD devido a maior quantidade de elementos estabilizantes de γ . Assim, a quantidade de austenita é em torno de 30-35%.

Foi afirmado por (Muthupandi, et al., 2003) que o processo de soldagem EBW possui uma séria desvantagem que é a razão de austenita/ferrita no caso dos aços inoxidáveis duplex pode ser muito afetada pela alta velocidade de resfriamento, ausência do metal de adição e a possibilidade de perda de nitrogênio durante a soldagem. A quantidade de ferrita reportada pode ser de 90%.

O rápido resfriamento do processo de soldagem EBW pode ser benéfico em suprimir a formação de fases intermetálicas.

Para evitar os problemas descritos acima, foi escrito por (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009) que podem ser usados eletrodos com elementos austenitizantes e, quando possível, nitrogênio como gás de proteção ou uso de tratamento térmico pós soldagem.

II.2.9 Metalurgia Física da Soldagem dos AID

As propriedades mecânicas e de corrosão dos AID são garantidas pelo correto balanço entre as fases δ e austenita. Além disso, a inexistência de precipitação de fases intermetálicas também é importante (σ , χ , γ_2 e α').

De acordo com (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009), a soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex e superduplex é uma tarefa de fundamental importância para sua aplicação industrial correta. Durante o processo de soldagem, dois problemas podem ocorrer, devido à evolução da microestrutura durante o resfriamento: a obtenção de uma microestrutura não balanceada e a precipitação, na zona fundida e na zona termicamente afetada pelo calor, de fases secundárias que normalmente diminuem a resistência à corrosão e tenacidade da liga.

Pereira (2009), Alves (2011) e Silva B. R (2015) através da Figura 28 as diferentes regiões da junta soldada. Pode-se observar que existem 5 diferentes regiões: zona fundida (ZF), zona parcialmente fundida, zona de crescimento do grão ferrítico ou zona afetada pelo calor de alta temperatura, zona parcialmente transformada, zona parcialmente transformada ou zona afetada pelo calor de baixa temperatura e metal de base.

Widmanstätten ou placas intergranulares dependendo do tamanho de grão ferrítico e da taxa de resfriamento.

Alves (2011) e Pereira (2009) afirmaram que a temperatura de início da precipitação da austenita depende da relação dos elementos estabilizadores da austenita e da ferrita. Se a relação for baixa, a transformação começará em temperaturas levemente abaixo do intervalo de solidificação. Já quando essa relação é alta, a precipitação da austenita começa em temperaturas baixas e é fortemente influenciada pela velocidade de resfriamento.

A formação da austenita é um processo difusional controlado por nucleação e crescimento. Assim, a velocidade de resfriamento exerce um papel fundamental na extensão da transformação. Velocidades de resfriamento baixas favorecem a formação da austenita, enquanto que taxas de resfriamento rápidas levam a uma menor formação de austenita. No entanto, foi descrito por (Gunn, 1997) que a nucleação da austenita é facilitada nos contornos de grão, um pequeno tamanho de grão ferrítico, em princípio, favorece uma alta quantidade de austenita.

Giraldo (2001) afirmou que a microestrutura da zona fundida pode apresentar teores elevados de ferrita quando a soldagem for autógena. O teor de ferrita deve ser limitado, pois altos teores de ferrita diminuem a tenacidade da junta.

Conforme já mencionado anteriormente, o controle do balanço de fases pode ser feito através do uso de metais de adição com maiores teores de níquel que o metal de base e o uso de adições de nitrogênio como gás de proteção.

O nitrogênio influencia na microestrutura e nas propriedades do metal de solda. Foi mostrado por (Gunn, 1997) que a importância do controle do nitrogênio na poça de fusão. Quando utiliza-se gases de proteção sem a adição de nitrogênio, o resultado é normalmente a perda de nitrogênio devido à baixa solubilidade deste elemento na poça de fusão. A extensão desta perda de nitrogênio é dependente do teor de N no aço a ser soldado, o comprimento do arco e a energia do arco. Para resolver este problema, misturas comerciais binárias e ternárias (com He) estão disponíveis para uso como gás de proteção ou como gases de plasma (0,5 a 2,5% N₂). A Figura 29 mostra o efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção na quantidade de nitrogênio na poça de fusão.

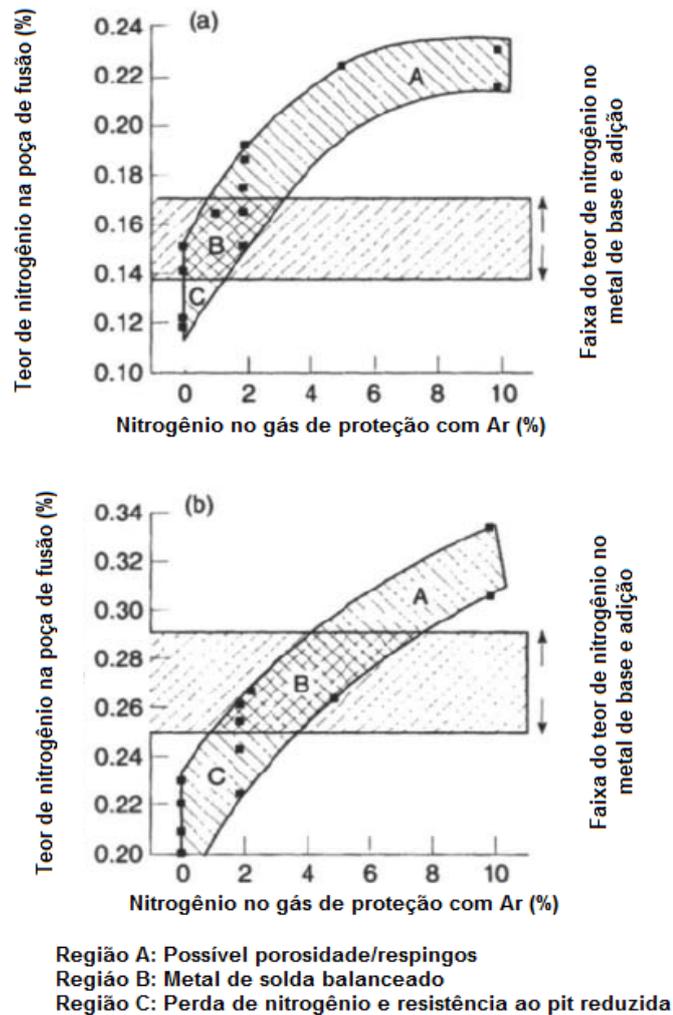


Figura 29 Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção para o aço: (a) S31803; (b) superduplex. Adaptado de (Gunn, 1997).

De acordo com (Gunn, 1997), as adições de nitrogênio no gás de proteção podem ser usadas nos processos de soldagem GTAW, GMAW e PAW e tem sido empregada na indústria de óleo e gás com sucesso. Apesar disso, para tiras e chapas finas, a otimização do aporte térmico e a quantidade de nitrogênio deve ser melhor estudada.

Alves (2011) e Silva B. R. (2015) afirmaram que, além da austenita, pode ocorrer a precipitação de carbeto, nitreto e intermetálicos com uma taxa de resfriamento suficientemente lenta.

Na soldagem multipasse ou com tratamentos térmicos pós soldagem, a microestrutura do metal de solda pode ser afetada. Segundo (Gunn, 1997), poderá ocorrer a formação de austenita secundária a partir da ferrita que está supersaturada em nitrogênio a baixas temperaturas.

- **Zona Afetada pelo Calor de Alta Temperatura (ZACAT):**

Foi mostrado por (Silva, 2015) e (Gunn, 1997) que a microestrutura da zona afetada pelo calor de alta temperatura para uma dada composição química de aço é controlada pelo histórico térmico, e assim pelo aporte de calor, pela espessura do material de base usado, pelo pré-aquecimento e pela temperatura interpasse usada.

Lippold & Kotecki (2005) afirmou que a zona afetada pelo calor próxima à linha de fusão pode ser dividida em três diferentes regiões em relação ao ciclo de temperatura conforme apresentado na Figura 30.

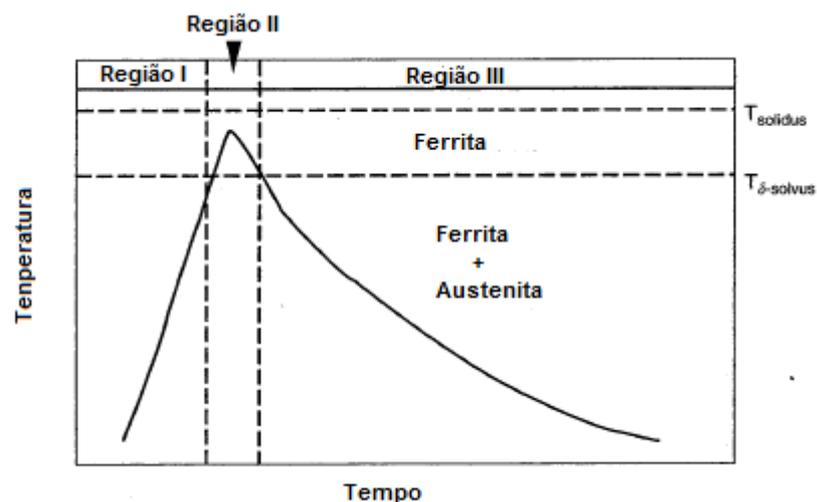


Figura 30 Ciclo térmico da ZAC próxima a linha de fusão. Adaptado de (Lippold & Kotecki, 2005).

Na região I, pode-se observar que o material de base é aquecido se aproximando da linha solvus da ferrita δ . Nesta faixa de temperatura, a austenita começa a se transformar em ferrita controlado por um processo de difusão e crescimento, até eventualmente se tornar totalmente ferrítico. Acima da mesma faixa de temperatura, a maior parte dos precipitados presentes na estrutura também irá começar a se dissolver. Esses precipitados consistem primariamente de carbetos, e especialmente, nitretos.

Na região II, acima da temperatura solvus da ferrita, o crescimento do grão ferrítico ocorre devido à ausência de austenita e precipitados que impeçam o crescimento. Foi afirmado por (Silva, 2015) e (Lippold & Kotecki, 2005) que quanto menor a temperatura solvus maior será o tamanho de grão ferrítico. De acordo com (Alves, 2011), o tempo de permanência nesta faixa de temperatura depende do aporte térmico envolvido, da geometria da junta e da composição química do metal de base (temperatura solvus da liga).

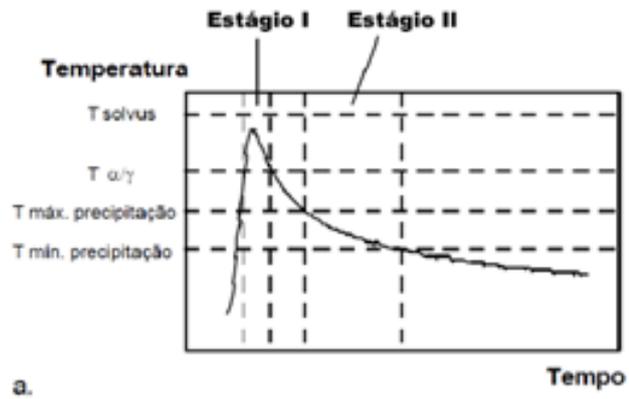
Na região III, ocorre o resfriamento da ferrita abaixo da linha solvus levando a precipitação e crescimento da austenita e também a reforma dos precipitados. Assim, a razão entre δ e γ para uma dada liga, segundo (Lippold & Kotecki, 2005), é controlada pela taxa de resfriamento. Altas taxas de resfriamento retardam a transformação da austenita. Com a retenção de ferrita, a precipitação de carbeto e nitretos se torna mais pronunciada.

- **Zona Afetada pelo Calor de Baixa Temperatura (ZACBT):**

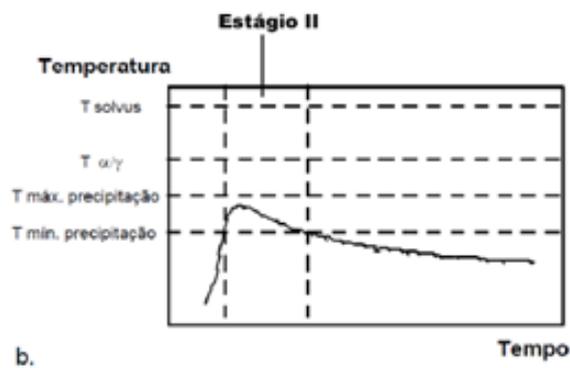
Segundo (Alves, 2011), a zona afetada pelo Calor de baixa temperatura pode ser dividida em regiões para melhor interpretação das transformações de fases presentes. As regiões de interesse nesta zona são a linha solvus da ferrita, dentro da faixa de temperaturas que as duas fases estão em equilíbrio ($T_{\delta/\gamma}$) a temperatura de precipitação de uma fase de interesse e a temperatura ambiente.

A Figura 31 apresenta o ciclo térmico de dois diferentes pontos da ZACBT. Pode-se observar que, no estágio I, ocorre a dissolução parcial da austenita e, dependendo da taxa de resfriamento imposta pelo ciclo térmico de soldagem, a sua posterior precipitação. Os grãos de austenita que não foram dissolvidos impedem um crescimento de grão excessivo. Durante o resfriamento, a austenita cresce continuamente a partir das ilhas de austenitas que não foram dissolvidas. O balanço de fases nesta zona é maior que na ZACAT. Assim, a precipitação de nitretos intragranularmente nesta região é menor.

Já o estágio II é delimitado pela faixa de precipitação de uma determinada fase de interesse. A cinética de precipitação desta fase e tempo de permanência nesta faixa de temperatura determinará a quantidade de precipitação da fase de interesse.



a.



b.

Figura 31 ZACBT com temperatura máxima: (a) acima de $T_{\alpha/\gamma}$; (b) dentro do intervalo de precipitação de uma fase de interesse. Adaptado de (Alves, 2011).

III MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Materiais

Para a elaboração deste estudo foram utilizadas tiras de aço inoxidável duplex UNS S31803 com espessura menor que 2 mm utilizadas na fabricação de dutos flexíveis. Essas tiras passam por tratamento térmico de solubilização e trabalho a quente para equilibrar o balanço entre as fases e aliviar tensões. A Tabela 7 apresenta a composição química típica para os aço inoxidáveis UNS S31803:

Tabela 7 - Composição típica para a liga UNS S31803. Adaptado de (Messer, et al., 2007)

UNS S31803 (% em peso)									
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
	0.03	1.00	2.00	0.030	0.020	21.0-	4.5-	2.5-	0.14-
	max	max	max	max	max	23.0	6.5	3.5	0.20

O material de adição utilizado na soldagem dos corpos de prova foi conforme especificação da AWS 5.9 ER2209. A composição típica deste metal de preenchimento é apresentada na Tabela 8 abaixo:

Tabela 8 – Composição típica do metal de adição utilizado. Adaptado de (Alvarez-Armas & Degallaix-Moreuil, 2009)

Metal de preenchimento (% em peso)										
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
	0.03	0.90	0.50-	0.03	0.03	21.5-	7.5-	2.5-	0.08-	0.75
			2.50			23.5	9.5	3.5	0.20	

Pode-se observar que a composição química do arame de preenchimento tem um teor maior de níquel com o intuito de restaurar a proporção de fases δ e γ .

III.2 Metodologia

Como o objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da adição de teores de 2,5% de nitrogênio na mistura de argônio na soldagem do AID 2205 nas propriedades mecânicas e de corrosão, as seguintes etapas foram realizadas:

- Soldagem de corpos de prova utilizando dois tipos de gás de proteção (Ar puro e Ar+2.5% N₂);

- Macrografias das juntas soldadas;
- Caracterização microestrutural com quantificação das fases δ e γ (microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura);
- Ensaio de tração de acordo com a norma ASTM A370;
- Realização de testes de corrosão de acordo com a norma ASTM G-48 com determinação da temperatura crítica de pite;

III.2.1 Soldagem dos Corpos de Prova

A soldagem dos corpos de prova foi realizada pelo processo GTAW utilizando um sistema de automação da fabricante Netsu, o qual permite que as velocidades de soldagem e de alimentação do arame de adição sejam controladas.

A junta soldada é uma junta de topo na posição plana e com um único passe. A velocidade de alimentação do arame foi mantida em 230 mm/min para todos os parâmetros de soldagem. O fluxo dos gases de proteção foram mantidos em 11 L/min.

O aporte térmico variou na faixa utilizada pela indústria para a fabricação desta camada (carcaça intertravada). Como a espessura das tiras a serem soldadas é muito pequena, a utilização do aporte térmico considerado ótimo de 0,5 a 1,5 kJ/mm não é possível, pois tenderia a furar a peça durante a soldagem.

Tabela 9 Aporte térmico utilizado na soldagem das tiras de duplex UNS S31803.

Energia de Soldagem utilizada		
Teste	Gás de Proteção	Aporte Térmico (kJ/mm)
1	Argônio puro	0,230
2	Argônio puro	0,259
3	Argônio puro	0,288
4	Argônio puro	0,324
5	Argônio + 2,5% N2	0,202
6	Argônio + 2,5% N2	0,230
7	Argônio + 2,5% N2	0,259
8	Argônio + 2,5% N2	0,288
9	Argônio + 2,5% N2	0,324

Algumas amostras foram submetidas a um processo de limpeza eletrolítica e outras foram limpas manualmente com escova de aço inoxidável pós soldagem.

Assim, torna-se possível avaliar a influência do tipo de limpeza pós soldagem na resistência à corrosão localizada por pites.

III.2.2 Macrografia

A caracterização das juntas para os diferentes parâmetros de soldagem começou com uma macrografia da seção transversal. O intuito desta análise macrográfica é avaliar o perfil dos diferentes parâmetros de soldagem com Ar puro e utilizando o Ar+2.5% N₂. Assim, foi avaliado a falta de fusão ou penetração com os diferentes aportes térmicos.

Uma amostra da seção transversal de cada parâmetro de soldagem foi preparada através do processo de lixamento e polimento. O lixamento foi realizado com lixas de #220 até # 600. Após o lixamento, foi realizado o polimento com pasta de diamante com granulometria de 1µm. As amostras foram embutidas com baquelite para facilitar as etapas de preparo superficial e microscopia.

As amostras foram atacadas com o reagente Behara (0,75 g de K₂S₂O₅, 20 ml de HCl e 100 ml de H₂O). O processo foi realizado por imersão das amostras na solução por 8 segundos.

Foi utilizado o estéreo microscópio da marca Leica M205A e as imagens foram realizadas com aumentos de 7,81x e 12,5x. Com o auxílio do software do próprio equipamento foi medida a penetração da junta e o reforço para os diferentes parâmetros de soldagem. A Figura 32 abaixo exemplifica como foi realizada as medidas de penetração e falta de penetração da junta soldada.



Figura 32 - Medição da penetração e falta de deposição em uma junta soldada de maior espessura.

III.2.3 Caracterização Microestrutural

Uma amostra referente a cada um dos diferentes parâmetros de soldagem foi lixada com lixas de #220 até #600. Após esta etapa, foi realizado o polimento com pasta de diamante com granulometria de 1 μm .

No que se refere ao ataque metalográfico, foram utilizados diferentes reagentes de acordo com objetivo da observação da microestrutura conforme a norma ASTM-E407. A Tabela 10 faz um resumo dos ataques utilizados para a caracterização microestrutural.

Tabela 10 - Ataques metalográficos utilizados

Reagente	ASTM-E407	Tipo	Composição	Parâmetros	Objetivo
Behara	212	Colorido	0,75g de $K_2S_2O_5$, 20 ml de HCl e 100 ml de H_2O	Imersão até coloração	Diferenciação da austenita e ferrita
NaOH 40%	220	Eletrolítico	40g de NaOH e 100 ml de H_2O	3V por por 5 segundos	Revelação de fases intermetálicas segundo norma ASTM A923
Ácido oxálico 10%	13	Eletrolítico	10g de ácido oxálico e 10 ml de H_2O	6V por 6 segundos	Revelação de nitretos e carbonetos

As amostras foram observadas utilizando um microscópio óptico da marca Leica modelo M250 e um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Jeol modelo JSM 6010 PLUS/LA .

Como o intuito do trabalho foi avaliar a influência da adição de teores de nitrogênio no gás de proteção, o foco da caracterização microestrutural foi o metal de solda, uma vez que este elemento (N) altera a composição química do metal de solda.

III.2.4 Quantificação de Fases

Foi utilizado metalografia quantitativa com o intuito de avaliar o balanço de fases entre a ferrita e austenita na ZTA, na região fundida e no metal de base da junta soldada. Foram retiradas 9 imagens na zona fundida e 6 imagens na ZTA para cada amostra soldada com diferentes energias de soldagem. As imagens foram obtidas com o aumento de 200x e as amostras foram atacadas com Behara que favorece a diferenciação entre as fases ferrita e austenita.

O método utilizado para a quantificação da fração volumétrica das fases de análise de imagens foi a norma ASTM E-1245. Este método consiste em, após a aquisição da imagem, convertê-las em tons de cinza, quando houve necessidade, e atribuir uma faixa de tons de cinza a uma determinada cor. Assim, a imagem terá somente duas cores e cada fase corresponderá à uma determinada cor. O software calcula a fração de área correspondente a determinada cor. Para este trabalho foi

utilizado, o software LAS 4.6 do próprio microscópio óptico da Leica. Esse software tem a função “Grain Expert”, a qual permite ao usuário calcular a porcentagem em área de cada fase.

As imagens para medição do balanço de fases δ e γ foram realizadas com aumentos de 200x na zona fundida e na ZTA. No metal de base foram utilizadas imagens com 1000x de aumento, pois a estrutura lamelar intercalada de austenita e ferrita é muito fina. Assim, para uma medição confiável, foi necessário a aquisição de imagens com aumentos maiores.

III.2.5 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados para avaliar a diferença nas propriedades mecânicas utilizando diferentes gases de proteção e diferentes ciclos térmicos de soldagem. Foram utilizadas três amostras por aporte térmico e por diferente teor de nitrogênio no gás de proteção. As tiras foram usinadas de acordo com a ASME section IX (ASME, 2013). A face e a raiz da solda foram retiradas conforme requisitado pela norma.

Duas amostras de material de base também foram ensaiadas para verificar como o processo de soldagem influenciou nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex.

Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios universal da marca Emic modelo DL 20000. A célula de carga tem capacidade máxima de 200 kgf. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM A370 (ASTM, 2016).

Foram determinados o limite de resistência, o limite de escoamento a 0,2% e o alongamento percentual na ruptura de cada corpo de prova. O alongamento percentual na fratura foi medido diretamente no corpo de prova. Assim, o corpo de prova foi marcado com distância de 50 mm de comprimento.

III.2.6 Ensaios de Corrosão Localizada ASTM G48

A norma ASTM-G48 é a norma utilizada na indústria para avaliar a resistência à corrosão localizada e por frestas. Esta norma permite avaliar a maior ou menor

susceptibilidade de corrosão diversos materiais ou (juntas soldadas) no ambiente específico do teste.

O ambiente especificado na norma G-48 não reproduz o ambiente ao qual este material é submetido durante a aplicação em dutos flexíveis. Como um dos objetivos deste trabalho, foi avaliar como a adição de nitrogênio no gás de proteção influenciaria na resistência à corrosão localizada em amostras com diferentes aportes térmicos de soldagem foi utilizada a solução e o método padrão da norma G-48, pois ele é um método extremamente valioso para detectar tratamentos térmicos inadequados e procedimentos de soldagem que podem levar a precipitação de fases inadequadas.

As tiras soldadas foram cortadas de acordo com a Figura 33. Assim, os corpos de prova foram retirados com a largura de aproximadamente 18 mm e de comprimento 50 mm.

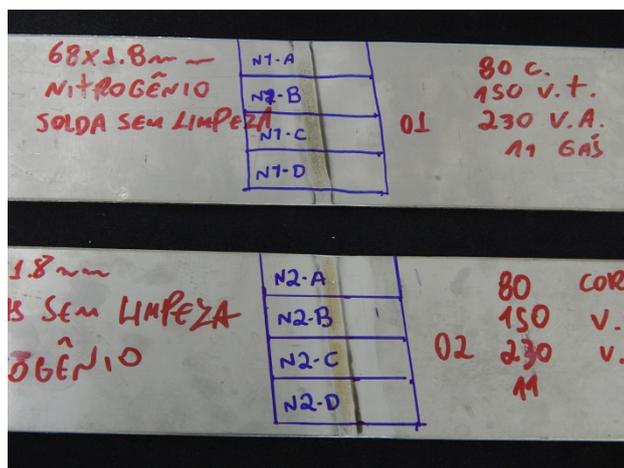


Figura 33 Corte das amostras de CPT.

Neste ensaio as amostras foram imersas em uma solução de cloreto férrico em diversas temperaturas de teste para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada mudando o gás de proteção, por um período de tempo de 24 horas (50°C, 40°C, 35°C, 33°C e T_{amb}). A temperatura ambiente foi em torno de 26°C. O critério de aceitação é a ausência de pites através da inspeção visual com auxílio de estereoscopia com aumento de 20x.

A solução de teste usada foi de acordo com o método A da norma G-48. Assim, foi dissolvida 100 g de cloreto férrico $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 900 mL de água reagente de acordo a ASTM D1193 em torno de 6% FeCl.

Posteriormente, coloca-se o volume de solução de teste, mantendo-se a razão de 5 mL/cm², no Becker de ensaio em um banho maria e permite-se que a temperatura seja estabilizada na temperatura de interesse. A temperatura é mantida na temperatura de interesse $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Após o período de estabilização da temperatura do conjunto do becker e banho maria, coloca-se a amostra na solução apoiada a um berço para evitar que o metal entre em contato com a vidraria.

As amostras foram pesadas antes e depois dos testes para cálculo da perda de massa por corrosão localizada.

A Figura 34 mostra fotos do teste de CPT com o controle da temperatura em banho maria e da amostra apoiada sob o berço após as 24 horas de ensaio.



Figura 34 Ensaio de CPT de acordo com a norma G-48: (a) aparato de teste; (b) berço que suporta as amostras.

IV RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 Caracterização Microestrutural do Metal de Base

As tiras de aço inoxidável duplex utilizadas neste trabalho apresentaram uma microestrutura lamelar intercalada de ferrita e austenita, bastante característica dos aços inoxidáveis duplex que passaram por um tratamento térmico de solubilização. A microestrutura é bastante orientada devido ao processo de laminação a quente ao qual este material é submetido. A Figura 35 mostra a microestrutura do metal de base com ataque químico de Behara, onde a ferrita δ aparece com a coloração azulada e a austenita γ amarelada.

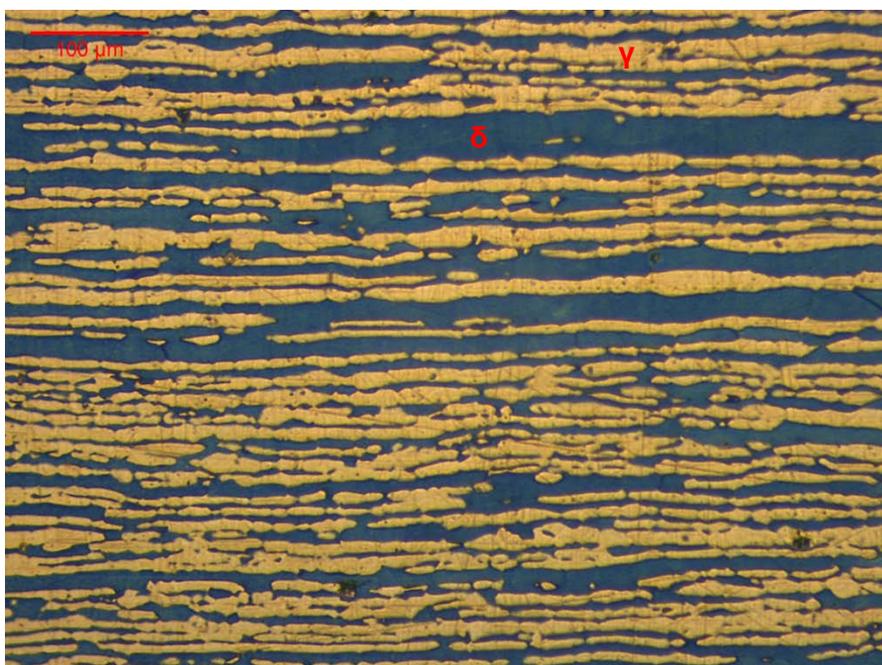


Figura 35 Microestrutura do metal de base composta por ferrita e austenita. Ataque Behara e aumento de 1000x em microscópio ótico.

O balanço de fases foi calculado de acordo com a norma ASTM E1245 utilizando 15 campos com aumento de 1000x, conforme descrito em III.2.4. O valor médio da fração volumétrica de ferrita foi de $53,78 \% \pm 2,62 \%$.

A presença de fases intermetálicas foi avaliada utilizando um ataque químico de NaOH 40%, mostrado na Figura 36. Pode-se notar que a presença de carbeto,

nitretos ou fase σ não foi observada e a microestrutura seria classificada como não afetada de acordo com a norma ASTM A923 (ASTM, 2014).

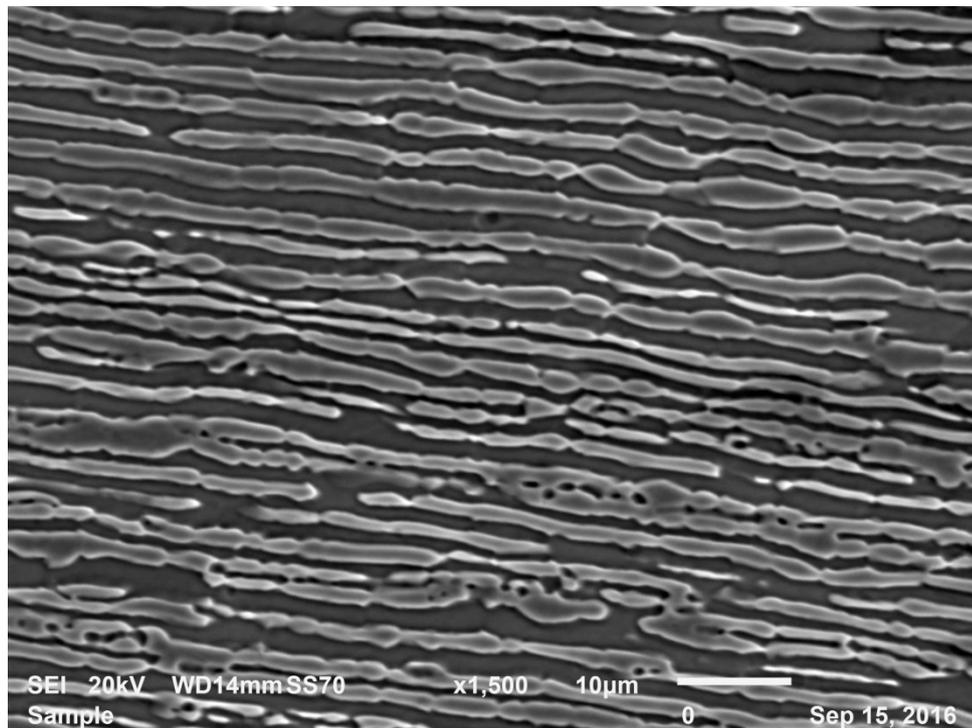


Figura 36 MEV do material de base atacado com NaOH.

Conforme descrito nas seções anteriores e afirmado por (Giraldo, 2001) e (Gunn, 1997) o correto balanço de fases é variado de acordo com os diversos fabricantes, mas teores em torno de 45% a 60% são considerados como a faixa ótima para os teores de ferrita. Essa faixa garante ao aço inoxidável duplex uma boa resistência à corrosão sob tensão, alta resistência a corrosão intergranular, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade.

Como o correto balanço de fases é dependente da composição química e do tratamento termomecânico imposto ao aço, pode-se afirmar que o tratamento térmico de solubilização foi efetivo, pois a microestrutura do metal de base apresentou-se em uma razão dentro da faixa requerida e isenta de precipitação de nitretos ou fase sigma.

IV.2 Ensaio de Tração para o Material de Base

Duas amostras do material de base foram submetidas à ensaios de tração para comparação com os valores obtidos para a junta soldada. A Tabela 11 resume os resultados obtidos para as propriedades mecânicas em tração uniaxial.

Tabela 11 Propriedades em tração das tiras de espessura de aço duplex UNS S31803

Ensaio de tração para o metal de base (valores médios)		
Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento a 0,2% (MPa)	Alongamento (%)
833	645	31,4

De acordo com (Lippold & Kotecki, 2005) e (ASTM, 2016) as propriedades mínimas em tração uniaxial para esta liga são de 620 MPa de limite de resistência, 450 MPa de limite de escoamento e 25% de alongamento percentual mínimo. Assim, podemos verificar que o metal de base usado atende os requisitos do aço UNS S31803.

IV.3 Macrografia da Junta Soldada

A Figura 37 mostra o perfil dos cordões de solda para o gás de proteção com Ar + 0,0% de nitrogênio. Pode-se observar que a largura do cordão de solda aumentou com o aporte térmico e o reforço do cordão de solda diminuiu com o aumento da energia de soldagem. Pelo exame macrográfico, o melhor perfil do cordão de solda foi considerado o da amostra com energia de soldagem de 0,230 kJ/mm, pois não apresentou deposição insuficiente e teve uma penetração suficiente. Todos os outros parâmetros apresentaram uma deposição insuficiente na face do cordão.

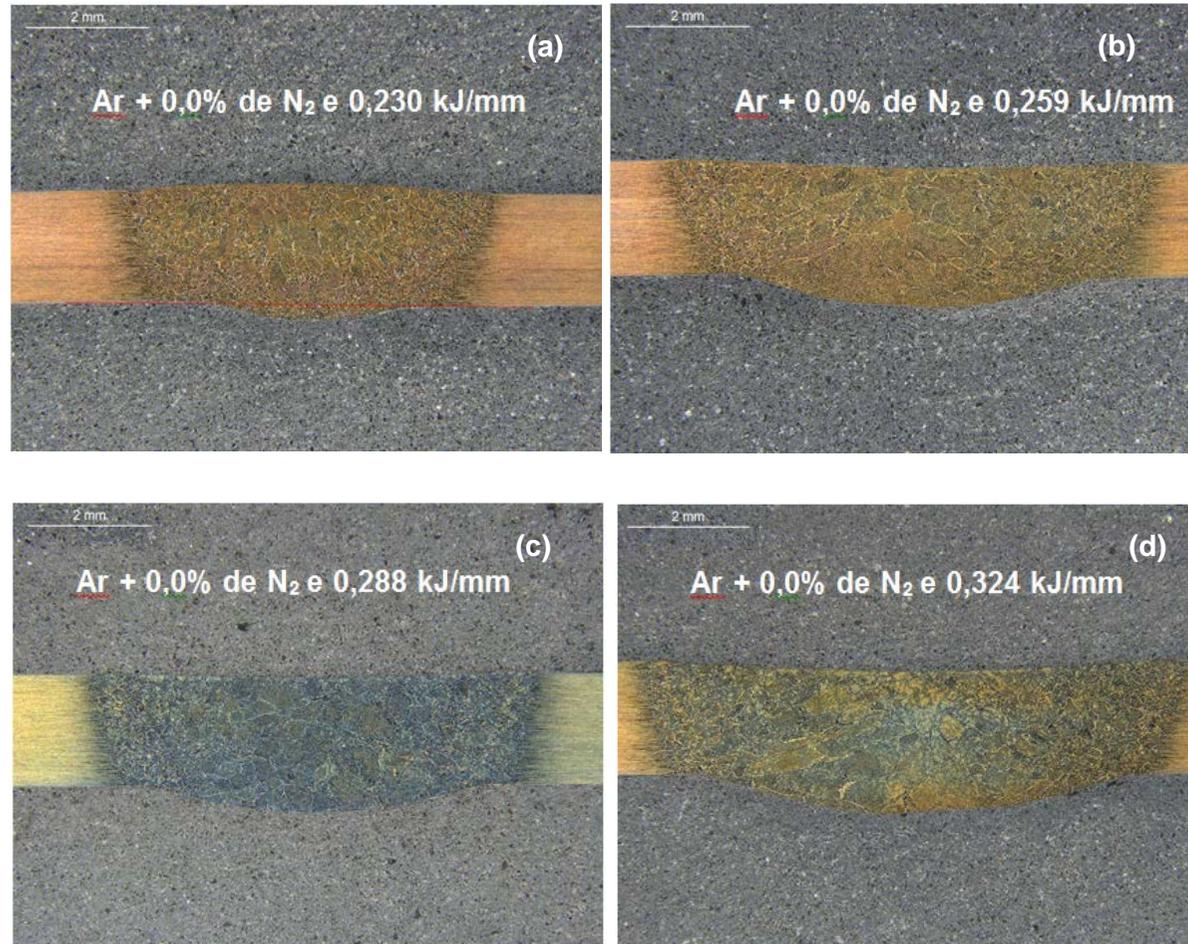


Figura 37 Macrografia da juntas soldadas com Ar + 0,0% de N₂: (a) 0,230 kJ/mm; (b) 0,259 kJ/mm; (c) 0,288 kJ/mm; (d) 0,324 kJ/mm

Os valores da penetração e do reforço do cordão de solda são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 Medição do reforço e da penetração – Ar + 0,0% N₂

Ar + 0.0% N₂		
Medições do perfil de Solda		
Aporte Termico	Reforço da Solda (mm)	Penetração
0,230	0,16	0,272
0,259	-0,112	0,459
0,288	-0,075	0,432
0,324	-0,178	0,638

A Figura 38 mostra o perfil do cordão de solda para o gás de proteção com 2,5% de N₂. Pode-se observar o mesmo padrão que ocorreu no cordão de solda obtido com Ar puro. Houve um aumento da largura do cordão de solda com o aporte e uma tendência ao aumento da penetração do cordão com o aporte térmico.

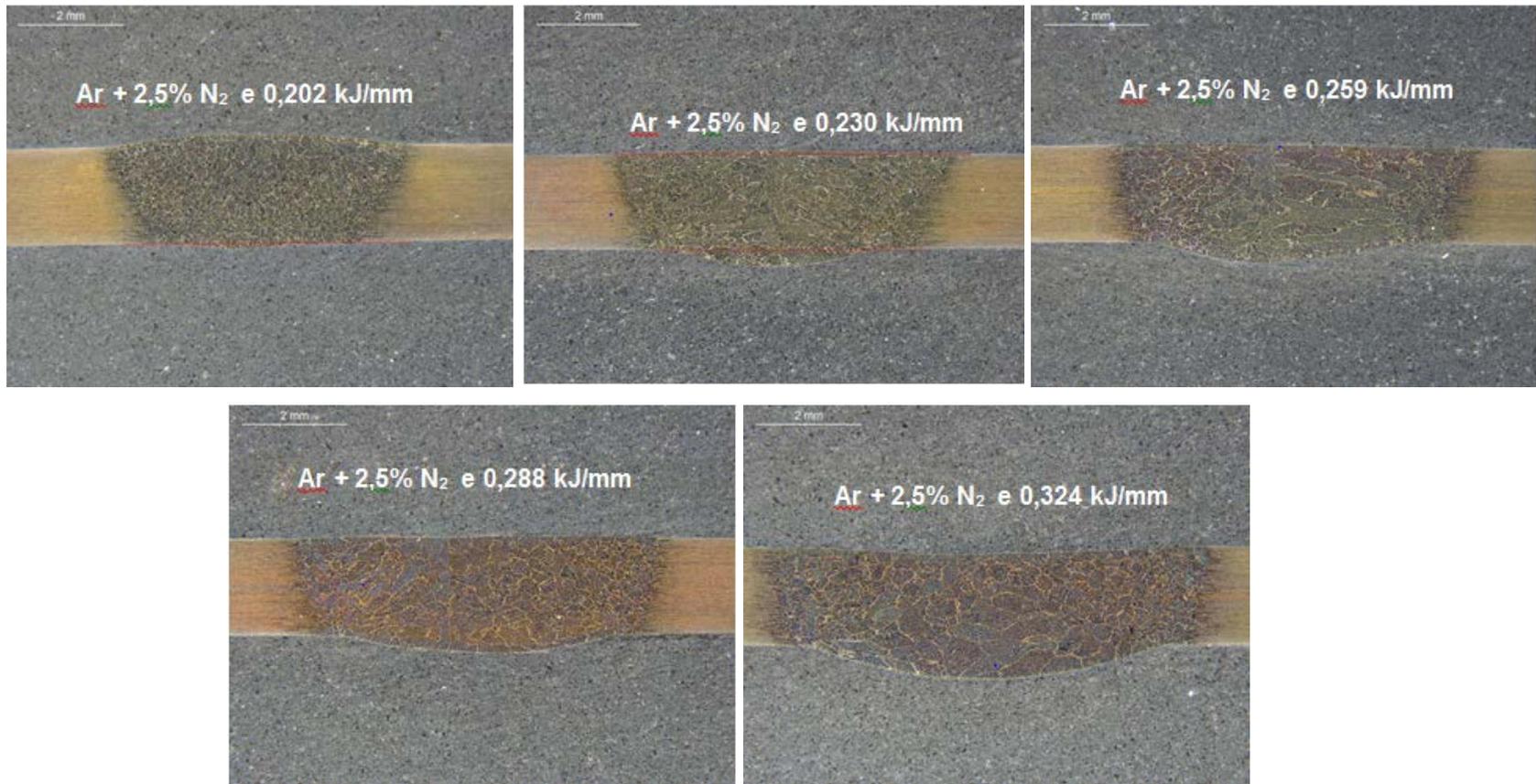


Figura 38 Macrografia da juntas soldadas com Ar + 2,5% de N₂.

Os valores da penetração e do reforço do cordão de solda para amostras soldadas com os gás de Ar + 2,5% N₂ são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 Medições do perfil de solda com adição de nitrogênio no gás de proteção

Ar + 2,5% N₂		
Medições do perfil de Solda		
Aporte Termico	Reforço da Solda (mm)	Penetração
0,202	0,216	0,112
0,230	0,084	0,333
0,259	0,047	0,403
0,288	0,075	0,342
0,324	-0,147	0,657

Pode-se observar pela Figura 38 que o aporte térmico de 0,202 foi excessivamente baixo, pois praticamente não houve reforço da raiz de solda nas amostras realizadas com este parâmetro. Conforme mostrado na Figura 39, em alguns pontos ao longo da tira ocorreu falta de penetração do cordão de solda. Assim, este parâmetro foi descartado do estudo.



Figura 39 Imagem da raiz da Solda – Ar + 2,5% N₂ 0,202 kJ/mm

Pelos valores observados nas Tabela 12 e Tabela 13 e analisando as imagens da seção transversal das Figura 37 e Figura 38 pode-se afirmar que a adição de 2,5% de N₂ melhorou o perfil do cordão de solda deixando-o mais convexo.

A Figura 40 resume os resultados para os dois diferentes gases. A deposição insuficiente na face do cordão apresentada em maior quantidade com Ar puro leva a concentração de tensão no centro do cordão de solda.

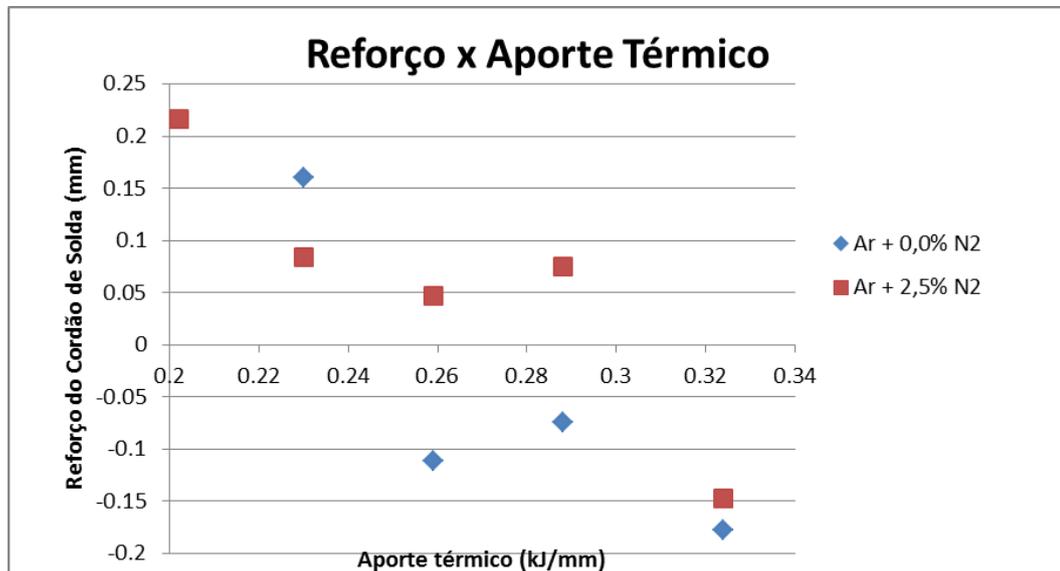


Figura 40 Medidas do reforço do cordão de solda para os dois gases.

IV.4 Microestrutura do Metal de Solda

Conforme já mencionado na seção II.2.9 por (Gunn, 1997) a microestrutura do metal de solda difere da microestrutura do metal de base como resultado da composição química e o histórico térmico. Apesar do metal de adição utilizado no presente trabalho ter um teor de Níquel mais elevado (em torno de 2 a 4% maior) é termodinamicamente impossível obter um teor de austenita mais elevado do que na condição solubilizada.

A Figura 41 mostra os resultados da quantificação do teor de ferrita para as amostras soldadas com o gás de Ar + 0,0% N₂ e de Ar + 2,5% N₂.

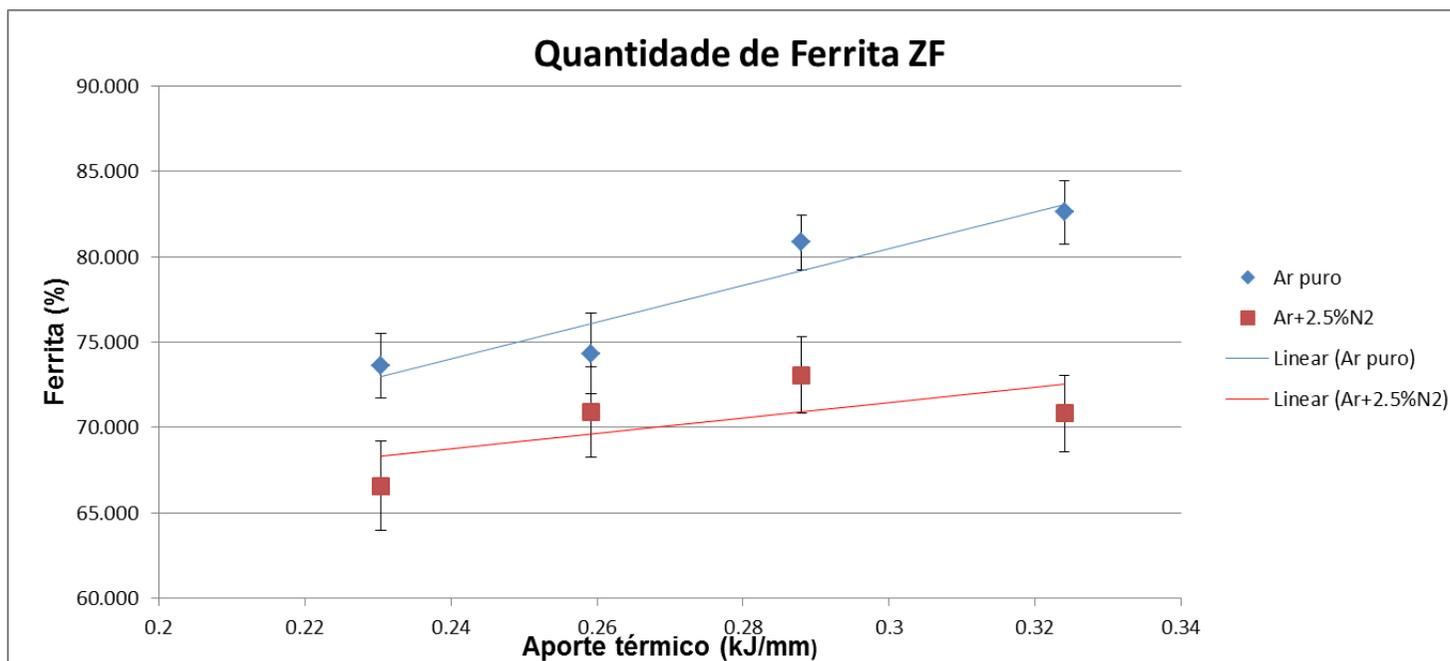


Figura 41 Fração volumétrica de Ferrita na zona fundida pela análise de imagens

Pode-se afirmar através dos gráficos que o teor de ferrita é maior utilizando amostras com o gás sem adição de nitrogênio para todos os aportes térmicos utilizados no presente trabalho. O teor de ferrita diminui em torno de 7% para o aporte térmico de 0,230 kJ/mm utilizando o gás de proteção com 2,5% N₂ em comparação com o gás de proteção com Ar + 0,0% N₂.

Segundo (Gunn, 1997) e (Jang, et al., 2011), a utilização de gases de proteção livre de nitrogênio pode levar a uma perda de nitrogênio no metal de solda devido a baixa solubilidade do nitrogênio na poça de fusão, e assim, aumenta o teor de ferrita no metal de solda.

Foi afirmado por (Brauner, et al., 2013), em seu trabalho que avaliou a influência da adição de nitrogênio no gás de proteção em aço hyperduplex UNS S32707, que o aumento o teor de nitrogênio de 0,0% até 10,0% N₂ aumentou a quantidade de γ .

A. Igual Muñoz, J. García Antón, Guiñón, & Herranz (2005) mostraram que para o aço 2205 com espessura de 5 mm utilizando adições de 0,0% N₂, 5,0% N₂ e 10,0% N₂ no gás de proteção, teve um aumento na quantidade de austenita no metal de solda com o aumento do teor de nitrogênio no gás de proteção. Sem a adição de nitrogênio, o valor encontrado foi maior que 60% de ferrita. Já com adição de 5,0% de N₂ no gás de proteção o valor encontrado foi de 18% de ferrita e com 10,0% de N₂ o valor encontrado foi de 15% de ferrita.

Apesar do aumento da fração volumétrica de austenita em amostras soldadas com a adição de 2,5% de N₂, o valor mais baixo encontrado foi de 66,57% de austenita. De com a norma N133 (Petrobras, 2015) o teor de ferrita pode variar de 35% a 65%. Esse valor é considerado o valor ótimo para garantir as propriedades mecânicas e de corrosão.

Foi afirmado por (A. Igual Muñoz, et al., 2005) que o nitrogênio tem um papel crucial na morfologia da austenita em temperatura ambiente. Assim, o próximo passo da investigação da influência da adição de N₂ no gás de proteção abordará a influência desta adição na morfologia da fase austenítica.

Como a transformação da austenita γ é controlada por um processo difusional, a taxa de resfriamento influencia em sua precipitação. Assim, neste primeiro momento, a comparação focará em um mesmo aporte térmico para amostras soldadas com diferentes misturas de gás de proteção.

A Figura 42 mostra que a morfologia da austenita no metal de solda foi bastante modificada com a adição de 2,5% de N₂ para o aporte térmico de 0,259 kJ/mm. Pode-se observar que nas amostras soldadas com 0,0% N₂ no gás de proteção a microestrutura é constituída de austenita de contorno de grão, austenita de

Widmanstätten e uma quantidade mais intensa de austenita intragranular no formato acicular.

Adicionalmente, na Figura 42 pode-se dizer que a microestrutura do metal de solda em amostras soldadas com Ar + 2,5% N₂ foi constituída de austenita de contorno de grão, austenita de Widmanstätten e austenita intragranular em formato geralmente de placas.

Observa-se que a adição de nitrogênio no gás de proteção favoreceu a formação de austenita de Widmanstätten conforme mostrado na Figura 42. Pode-se observar que a quantidade de austenita intragranular, em formato acicular, é maior em amostras soldadas com o gás de 0,0% N₂ quando comparada com o gás de 2,5% N₂.

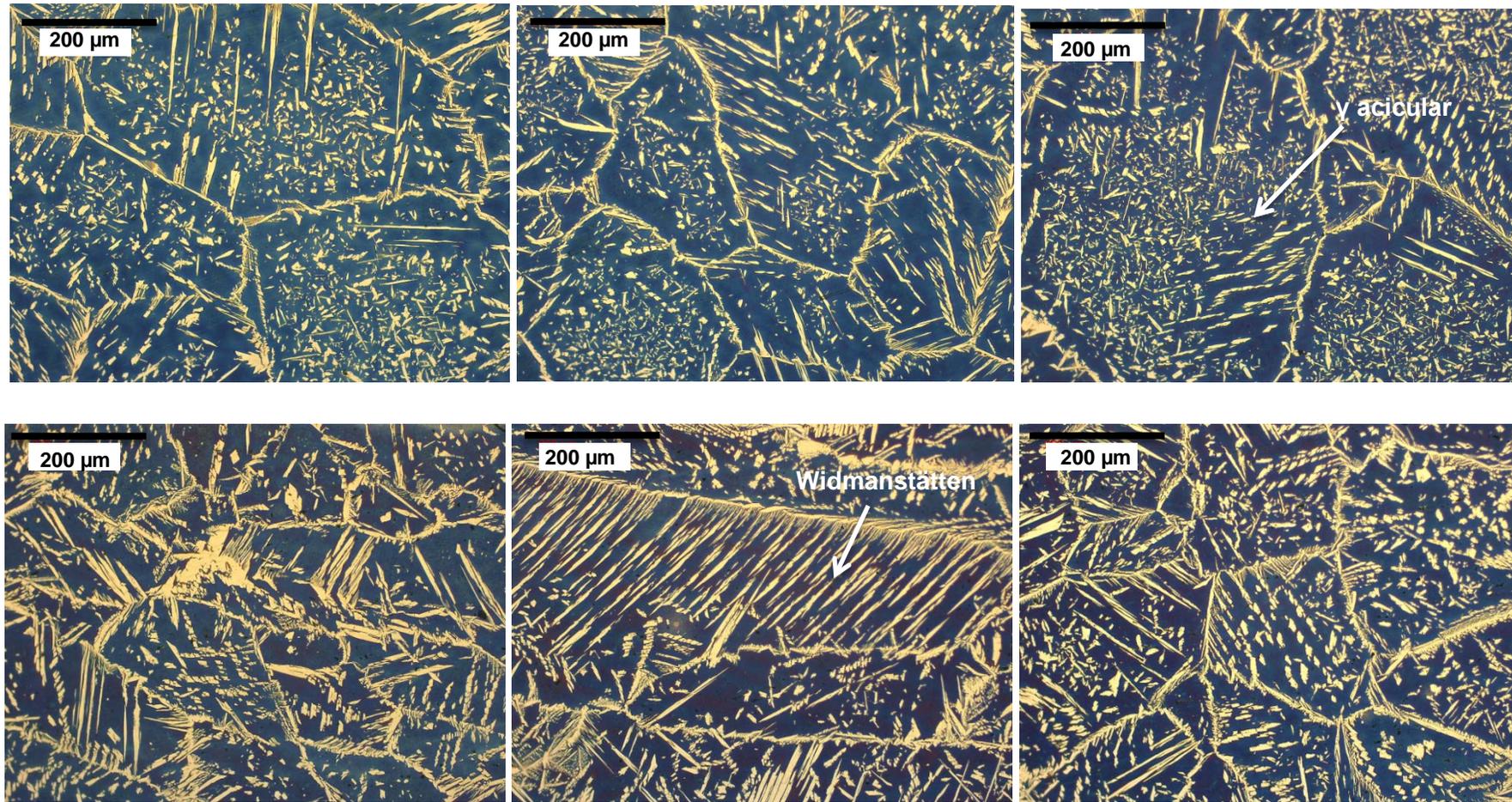


Figura 42 Metal de solda: (a) Ar face; (b) Ar centro; (c) Ar raiz; (d) Ar + 2,5%N₂ face; (e) Ar + 2,5%N₂ centro; (f) Ar + 2,5%N₂ raiz.

Conforme já discutido na seção II, o nitrogênio e o carbono são poderosos elementos estabilizadores da austenita, pois são os únicos elementos de liga de tamanho pequenos dos aços inoxidáveis. Foi afirmado por (Lippold & Kotecki, 2005) que o carbono é um elemento indesejável, pois diminui a resistência à corrosão desta liga. Assim, o nitrogênio desempenha um papel fundamental no balanço de fases e na temperatura de início da formação da austenita.

Os AIDs se solidificam como 100% de ferrita δ . No resfriamento, ocorre a transformação da austenita da seguinte maneira: $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ abaixo da linha solvus da ferrita. A natureza desta transformação é dependente da composição química e da taxa de resfriamento. A adição de nitrogênio no gás de proteção transfere o nitrogênio para o metal de solda alterando sua composição química.

O nitrogênio expande o campo bifásico nos aços inoxidáveis duplex. Assim, a transformação da austenita passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas. (Lippold & Kotecki (2005) escreveu que a solidificação da ferrita começa abaixo da temperatura solvus da ferrita e a austenita se forma ao longo dos contornos da ferrita. Essa solidificação é um processo de nucleação e crescimento que geralmente cobre por completo o contorno de grão da ferrita de austenita. Em temperaturas mais baixas ocorre a formação da austenita de Widmanstätten, e por fim, ocorre a formação da austenita intragranular.

Foi mostrado por (Muthupandi, et al., 2003), em seu trabalho com o aço UNS 31803 utilizando diferentes teores de nitrogênio como gás de proteção (0,0% a 7,5% de N_2), que a morfologia da austenita mudou. A formação de Widmanstätten foi favorecida pela adição de N_2 . As soldas com adição de 7,5% de nitrogênio no gás de soldagem tiveram uma quantidade pequena de ferrita.

Assim, a sequência de transformação da austenita primária seria: (1) austenita de contorno de grão, (2) austenita de Widmanstätten e (3) austenita intragranular.

Portanto, tanto o aumento da quantidade de austenita está de acordo com a literatura quanto a mudança na morfologia da mesma está de acordo com diversos pesquisadores.

Neste momento, o estudo irá focar o efeito do aporte térmico na microestrutura da junta soldada. Conforme descrito por (Gunn, 1997), a transformação da austenita é

dependente do tamanho de grão ferrítico e da taxa de resfriamento. Assim, a taxa de resfriamento tem uma importância fundamental na determinação da extensão da transformação. Baixas taxas de resfriamento resultam em maior formação de austenita, enquanto que altas taxas de resfriamento nos dá menores quantidades de austenita. No entanto, como esta transformação é facilitada no contorno de grão, um pequeno tamanho de grão de ferrita favorece altos conteúdos de austenita.

O aumento do aporte térmico diminui a taxa de resfriamento, o que a princípio aumentaria o teor de γ . Este comportamento não foi o demonstrado na Figura 41. Pode-se observar que o aumento do aporte térmico de soldagem apresentou uma tendência a diminuição da quantidade de austenita.

Para investigar a causa deste comportamento deve-se observar a microestrutura com o mesmo gás de proteção e diferentes aportes térmicos. A Figura 43 mostra a microestrutura do metal de solda para o gás com 0,0% e 2,5% N_2 . Pode-se observar que com o aumento do aporte térmico ocorreu um claro aumento do tamanho de grão ferrítico e um claro aumento da fração volumétrica de ferrita conforme mostrado nos resultados da Figura 41.

A formação da austenita foi desfavorecida com a energia de soldagem devido ao aumento do grão de δ , ocorrendo assim a transformação de maiores quantidades de austenita intragranularmente. Como o tamanho de grão ferrítico era maior para aportes térmicos maiores existia menor quantidade de contornos para que ocorresse a formação da austenita a temperaturas mais altas.

Assim, pode-se verificar que ocorreu maior formação de ferrita intragranular em detrimento da austenita de Widmanstätten e austenita de contorno de grão. Outro importante aspecto que deve ser observado é que o tamanho de grão ferrítico prévio com a adição de N_2 é maior que sem a adição de N_2 no gás de soldagem.

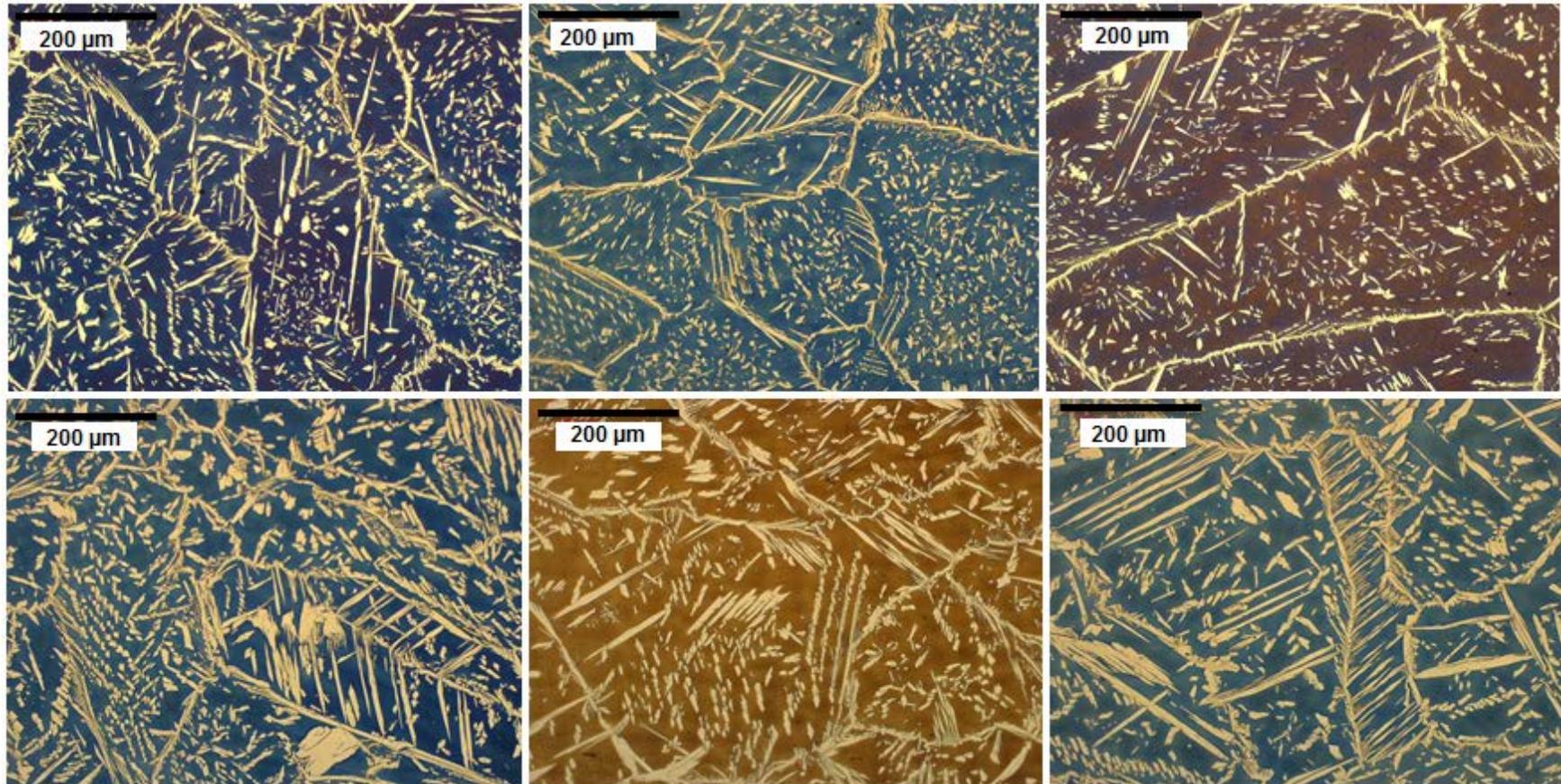


Figura 43 Metal de solda: (a) Ar 0,230 kJ/mm; (b) Ar 0,288 kJ/mm; (c) Ar 0,324 kJ/mm; (d) Ar + 2,5%N₂ 0,230 kJ/mm; (e) Ar + 2,5%N₂ 0,288 kJ/mm; (f) Ar + 2,5%N₂ 0,324 kJ/mm.

A próxima etapa do estudo será a avaliação da existência da formação de fases deletérias no metal de solda com diferentes tipos de gás de proteção.

Como a quantidade de ferrita acabou sendo elavada para todos os aportes térmicos envolvidos e diferentes gases de proteção é esperado que ocorrerá a precipitação de nitretos de Cr. Foi afirmado por (Lippold & Kotecki, 2005) que quando o conteúdo de ferrita é elevado, como é o caso do metal de solda e da ZTA sobre condições de rápido resfriamento, uma intensa precipitação de nitretos pode ocorrer durante o resfriamento desde que o limite de solubilidade da ferrita seja excedido e o nitrogênio não tenha tempo suficiente para partição em direção a austenita.

Quando a liga está na temperatura abaixo solvus da ferrita, o nitrogênio se difunde através da ferrita para a austenita. Se o resfriamento for rápido demais para alcançar a austenita, alguma quantidade de nitrogênio permanece na ferrita e posteriormente se precipita como nitretos de Cr.

Para avaliar como o aumento do teor de nitrogênio influencia na precipitação do nitreto de Cr foi utilizado um ataque de ácido oxálico para amostras soldadas com um mesmo aporte térmico de 0,259 kJ/mm, pois este ataque revela melhor a precipitação de nitretos. Imagens foram feitas com diversos aumentos utilizando um microscópio ótico e um microscópio eletrônico de varredura.

Pode-se observar, através da Figura 44, a presença de uma quantidade grande de regiões negras no centro do cordão de solda com 0,0% de N₂ no gás de proteção. Estas regiões foram observadas com aumentos maiores para verificar a presença de nitretos de cromo.

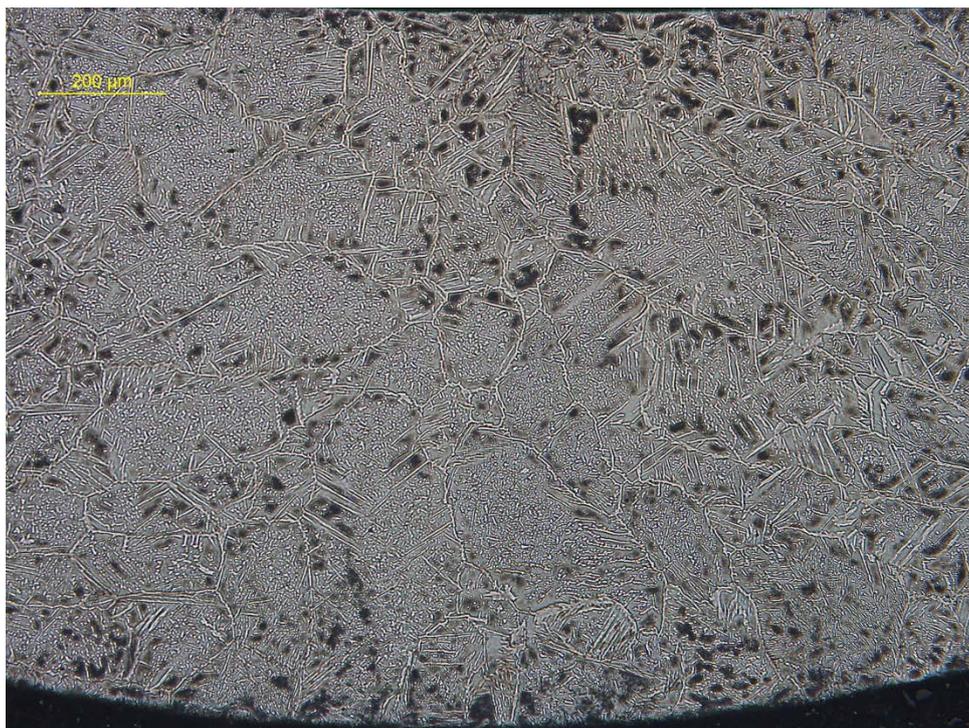


Figura 44 Imagem do centro do cordão de solda com aumento de 50x em microscópio ótico – Ar + 0,0% N₂

Na Figura 45, observa-se essas regiões escuras através de imagens de MEV. Pode-se observar que ocorreu possivelmente uma grande quantidade de precipitação de nitretos de Cr na junta soldada sem adição de nitrogênio no gás de proteção. A quantidade de ferrita para este aporte térmico de 0,259 kJ/mm estava alto, em torno de 74%, assim pode-se afirmar que a alta taxa de resfriamento do processo de soldagem fez com que o nitrogênio não tivesse tempo para se difundir em direção a austenita. Assim, a solubilidade do nitrogênio na ferrita foi excedida precipitando nitretos no interior do grão ferrítico.

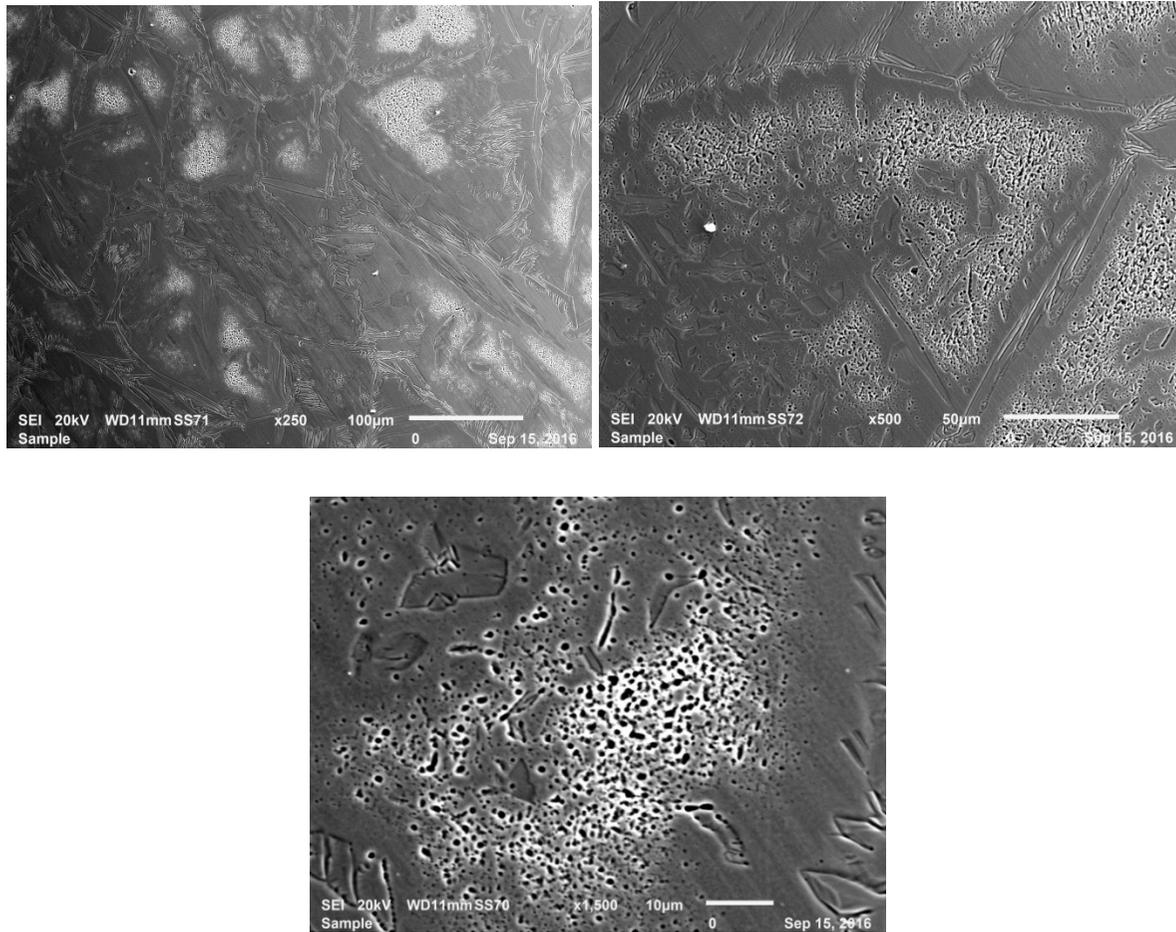


Figura 45 Precipitação de nitretos de Cr no metal de solda com Ar + 0,0% de N₂ em MEV.

Como a quantificação de nitretos de Cr não seria efetiva através da análise de imagens, a comparação foi realizada apenas de maneira qualitativa para o mesmo aporte térmico de 0,259 kJ/mm. Pode-se afirmar, a partir da observação da Figura 46, que a quantidade de áreas escuras diminuiu drasticamente com a adição de nitrogênio no gás de proteção. Como a quantidade de ferrita diminuiu em amostras soldadas com a adição de nitrogênio no gás de soldagem, pode-se afirmar que maior quantidade de nitrogênio foi difundida em direção a austenita e permaneceu em solução sólida.



Figura 46 Imagen do centro do cordão de solda com aumento de 50x – Ar + 2,5% N₂

A Figura 47 mostra a possível precipitação de nitretos de Cr no interior do grão ferrítico. Assim, a adição de nitrogênio no gás de proteção não evitou a precipitação de nitreto de Cr apesar de ter aumentando a fração volumétrica de austenita.

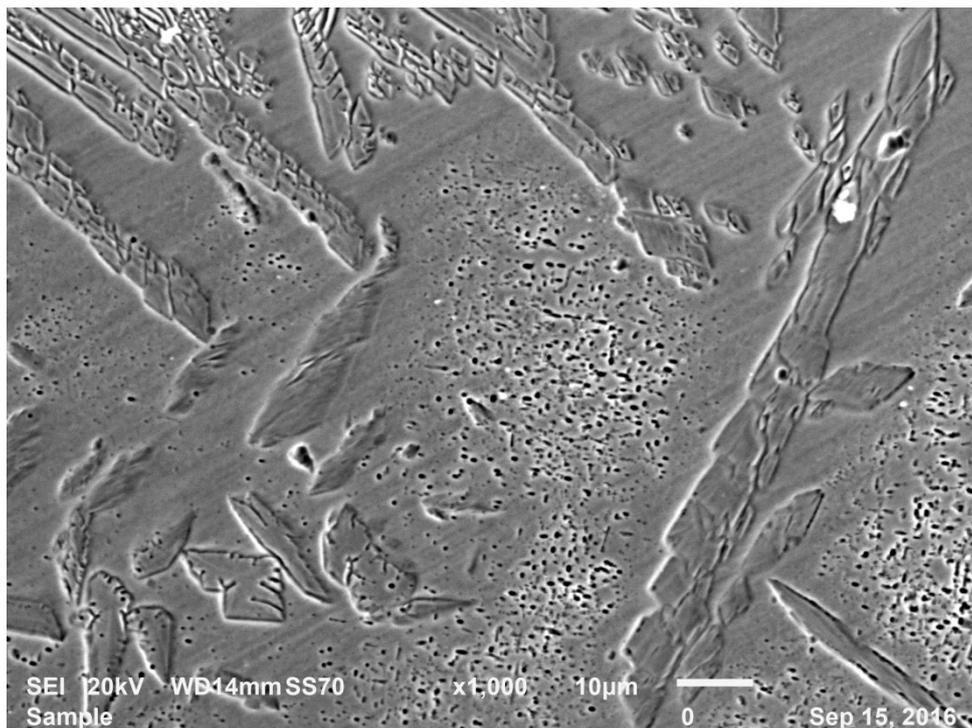
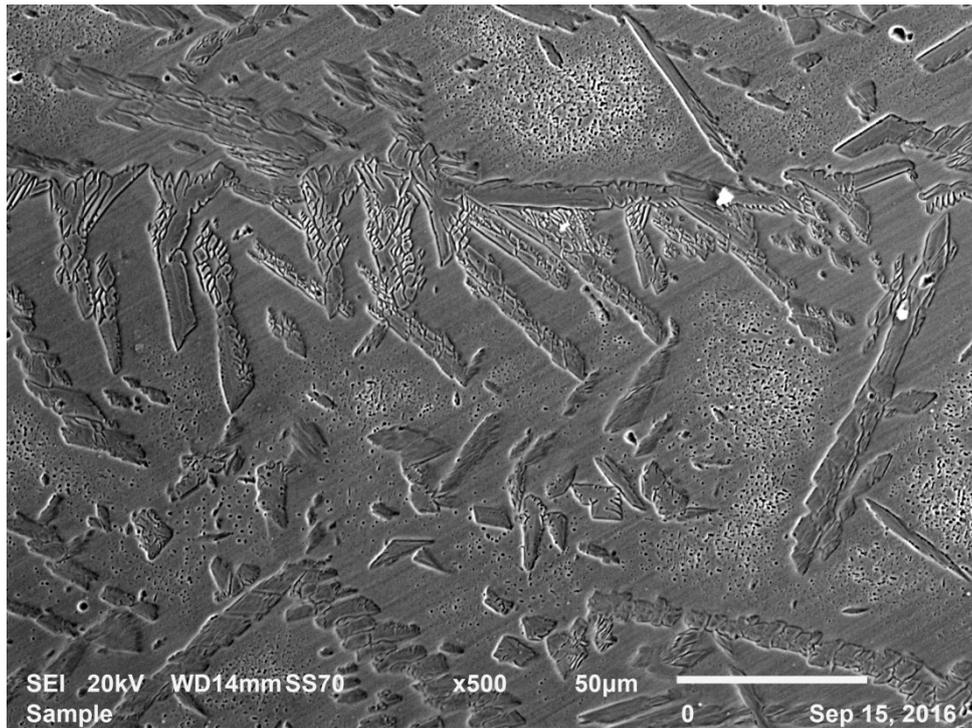


Figura 47 Precipitação de nitretos de Cr no metal de solda com Ar + 2,5% N₂ em MEV.

Ogawa & Koseki (1989) mostraram que aumentando o teor de nitrogênio em soldas de aço inoxidável duplex 2205, a austenita nucleia a temperaturas mais elevadas e intragranularmente e a distância a qual a o nitrogênio tem que difundir abaixo da temperatura solvus é reduzida. Assim, O resultado final mostrado por eles foi que a formação de nitreto foi eliminada na zona de fusão.

IV.5 Microestrutura da ZTA

Como o objetivo deste trabalho foi avaliar como a alteração da composição química do metal de solda, através do nitrogênio no gás de proteção, não foi dado uma grande ênfase a zona termicamente afetada pelo calor, pois a sua composição química se manteve igual para as duas juntas soldadas. As medições do balanço de fase ocorreram na zona afetada pelo calor de alta temperatura (ZACAT), pois é a região a qual o conteúdo de ferrita é maior. Isto se deve a essa região ter sido 100% ferritizada no aquecimento.

Tabela 14 Medição do fração volumétrica de ferrita na ZTA

Gás	Aporte de calor (kJ/mm)	Media ZTA (%)	Erro (%)
Ar + 0,0%	0,230	67,79	1,44
Ar + 0,0%	0,259	69,67	3,39
Ar + 0,0%	0,288	77,42	2,08
Ar + 0,0%	0,324	76,75	2,83
Ar + 2,5%	0,230	67,79	3,83
Ar + 2,5%	0,259	70,14	1,73
Ar + 2,5%	0,288	70,59	7,49
Ar + 2,5%	0,324	73,30	3,13

Pode-se observar que, para um mesmo gás de proteção, houve uma tendência ao aumento da quantidade de ferrita na ZTA. Conforme já mencionado na II.2.9, esta região é separada em três estágios I, II e III. No estágio II, ocorre o crescimento do grão ferrítico e a transformação para austenita só começa a temperaturas abaixo da

linha solvus. Com o aumento do aporte térmico, a ferrita permaneceu mais tempo no estágio 2 aumentando o seu tamanho de grão. Como existe menos quantidade de grãos de ferrita δ com o aumento da energia de soldagem ocorreu uma diminuição da quantidade de austenita, já que a mesma começa a se nuclear intergranularmente.

Observando os resultados para os diferentes gases, pode ser afirmado que a adição de N_2 não alterou o balanço de fases na ZTA. Para as amostras soldadas com os aportes térmicos menores a média foi praticamente igual. Já com o aumento do aporte térmico ocorreu um decréscimo de ferrita com a adição do nitrogênio no gás, mas observando os valores dos erros envolvidos nas medidas, não pode ser afirmado que o gás de proteção mudou o balanço de fases na ZTA.

A composição química da ZTA não é afetada pela adição de nitrogênio no gás de proteção. Assim, a temperatura de transformação da austenita não foi influenciada, e a austenita se transformou abaixo da linha solvus em quantidades iguais que no gás sem adição de N_2 .

Com relação a precipitação de nitretos, pode-se observar através da Figura 48 que ocorreu precipitação de nitretos na zona afetada pelo calor de alta temperatura. Essa região é a mais propícia a precipitação de nitretos já que nesta região a quantidade de austenita é mais baixa que na região afetada pelo calor de baixa temperatura.

A Figura 49 mostra a ZACAT em MEV com aumento de 250x. Pode ser observado que a possível precipitação de nitretos ocorreu intragranularmente no grão de ferrita δ mostrando que o limite de solubilidade da ferrita foi excedido.

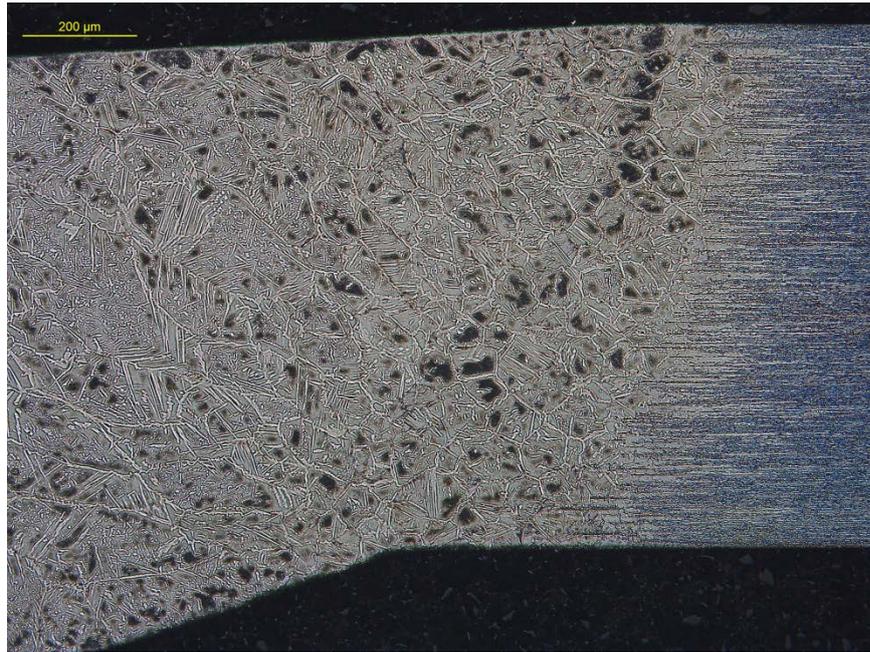


Figura 48 Precipitação de nitretos na ZTA e no metal de solda – Ar + 0,0%N₂ e aporte térmico de 0,259 kJ/mm

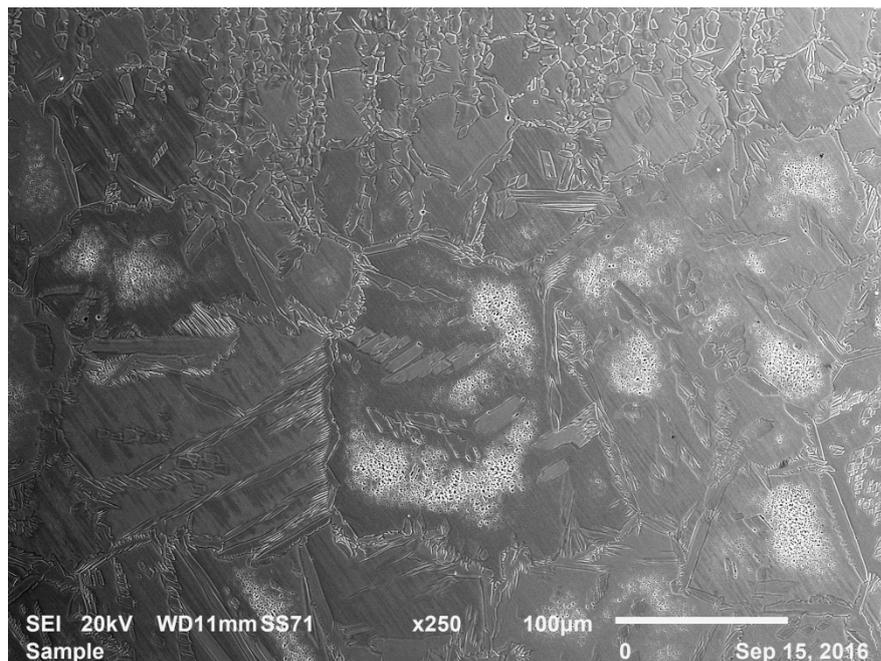


Figura 49 Precipitação de nitretos intragranularmente na ZTA de alta temperatura em MEV.

Com relação a precipitação de nitretos de Cr, pode-ser afirmado que tanto soldas com Ar + 0,0% N₂ quanto soldas com Ar+ 2,5% N₂ apresentaram precipitações na ZTA de alta temperatura.

IV.6 Ensaios de Corrosão Localizada – G48

Para os primeiros ensaios de CPT, escolheu-se o menor aporte térmico com diferentes gases, já que os mesmos apresentaram os melhores valores de balanço de fase no metal de solda. Nesta primeira sequência de testes, utilizou-se 6 diferentes temperaturas para se ter uma noção de como a resistência à corrosão por pites era influenciada pela adição de N₂ no gás de proteção. A limpeza pós soldagem usada neste primeiro momento foi a limpeza eletrolítica. A Tabela 15 e Tabela 16 mostram um resumo dos resultados de perda de massa por g/m² para os dois diferentes tipos de gases.

Tabela 15 Resultados dos ensaios de CPT – Ar + 0,0% N₂

Ensaios de Corrosão por pites Ar + 0,0% N₂ - 0,230 kJ/mm		
Temperatura de ensaio (°C)	Perda de Massa (g/m²)	Presença de Pites
50	241,76	Sim
40	77,54	Sim
35	70,86	Sim
33	37,96	Sim
30	1,14	Livre
26	0,00	Livre

Tabela 16 Resultados de CPT – Ar + 2,5% N₂

Ensaios de Corrosão por pites Ar + 2,5% N₂ - 0,230 kJ/mm		
Temperatura de ensaio (°C)	Perda de Massa (g/m²)	Presença de Pites
50	91,17	Sim
40	51,45	Sim
35	41,96	Sim
33	7,50	Livre
30	0,98	Livre
26	0,22	Livre

Pode-se afirmar que a adição de nitrogênio no gás de proteção aumentou consideravelmente a resistência à corrosão localizada para este aporte térmico. Para uma dada temperatura de ensaio a perda de massa foi maior para as juntas soldadas sem adição de N_2 no gás de soldagem. A Figura 50 mostra a imagem de estereoscopia realizada na face e raiz das amostras soldadas para os dois tipos de gás de proteção com o aporte térmico de 0,230 kJ/mm para temperaturas de 50, 40 e 35°C. Pode-se observar que as juntas soldadas com Ar + 2,5% N_2 apresentaram uma menor quantidade de pites em relação ao gás com Ar puro no metal de solda tanto na face como na raiz da solda. Em temperaturas de 33°C não foi observado nenhum pite na amostra com Ar +2,5% de N_2 , conforme mostrado na Figura 51.

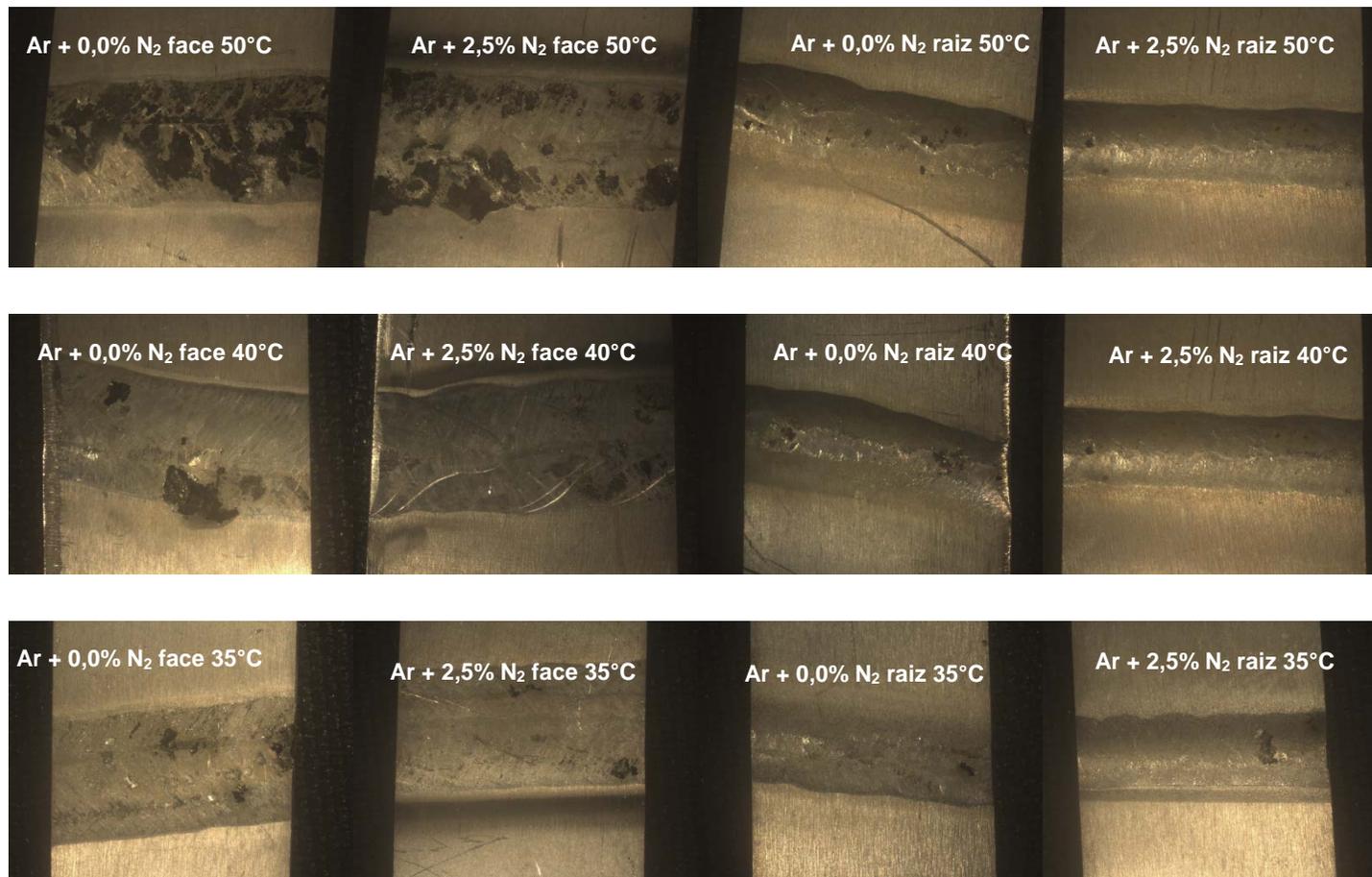


Figura 50 Estereoscopia comparando a densidade de pites e tamanho com diferentes temperaturas.

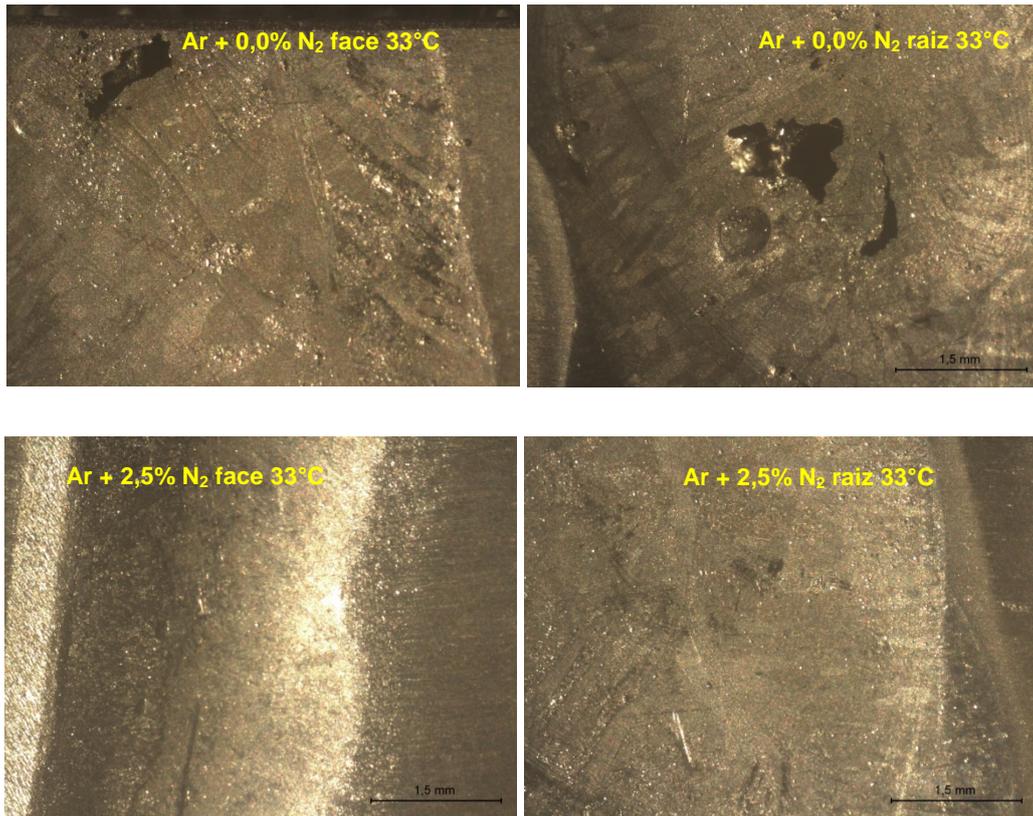


Figura 51 Estereoscopia para os dois diferentes tipos de gases a 33°C e aporte térmico de 0,230 kJ/mm.

A Figura 52 mostra o gráfico comparativo da perda de massa em diferentes temperaturas. Pode-se observar o aumento da resistência a corrosão por pites com a adição de N₂.

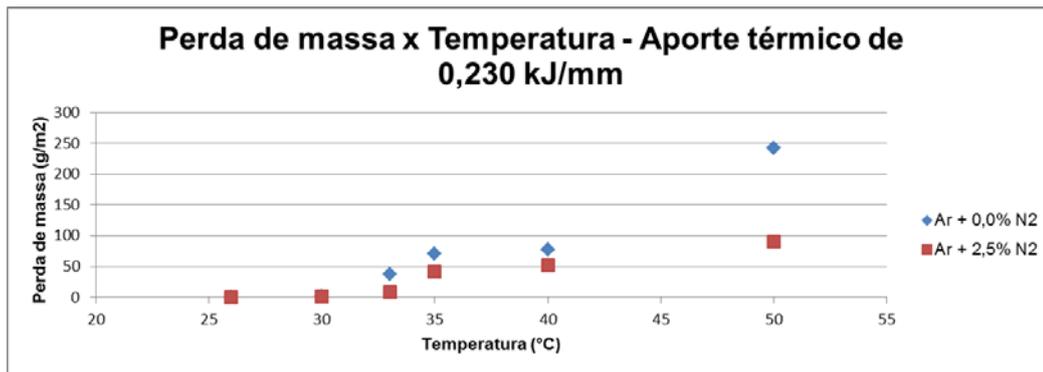


Figura 52 Comparação perda de massa Ar puro e Ar + 2,5% N₂ – Aporte térmico de 0,230 kJ/mm.

A maior quantidade de austenita para este aporte térmico e a menor quantidade de nitretos pode explicar a melhora da resistência à corrosão localizada para este aporte térmico.

Ogawa & Koseki (1989) mostraram como ocorre a propagação de pites no metal de base e no metal de solda com diferentes perfis de composição química em ambientes contendo cloreto. No metal de base, a ferrita está enriquecida em Cr e Mo devido a partição dos elementos de liga. Apesar da austenita estar substancialmente enriquecida em nitrogênio, a depleção de Cr e Mo faz com que o PREN_N seja menor do que o da ferrita δ o qual indica que a austenita terá maior susceptibilidade a corrosão por pites.

Ao contrário do metal de base, foi afirmado por (Ogawa & Koseki, 1989) que no metal de solda a austenita tem um PREN_N maior que a ferrita devido a menor partição de Cr e Mo entre as fases, enriquecendo a austenita em nitrogênio. A região central da ferrita exibirá um pequeno aumento do PREN_N devido à precipitação de nitretos de Cr em relação as regiões de ferrita adjacentes empobrecidas em Cr. Assim, a corrosão por pites ocorrerá preferencialmente na ferrita associado com a precipitação de nitretos ou ao valor mais baixo de PREN_N.

A Figura 53, amostra com Ar + 0,0% de N₂, mostra como a austenita atuou como uma barreira a propagação dos pites. Pode-se notar a presença de uma quantidade excessiva de nitretos no interior do grão ferrítico.

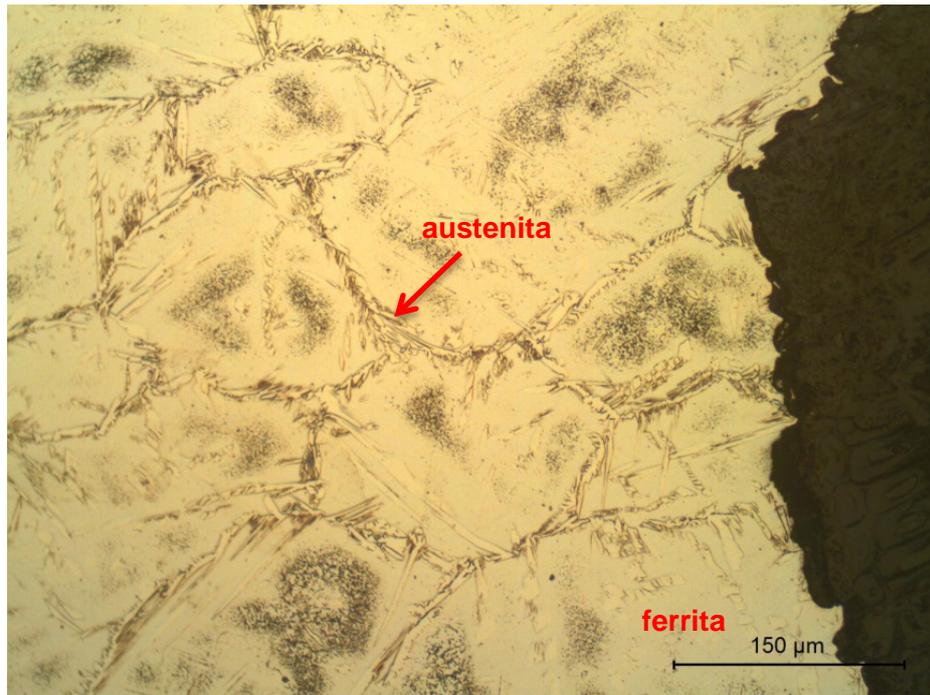


Figura 53 Amostra Ar 0,230 kJ/mm – Austenita atuando como uma barreira para a propagação do pite – Ácido oxálico

Outro motivo que pode explicar o aumento da resistência à corrosão localizada no metal de solda com a adição de nitrogênio ao gás de proteção para este aporte térmico é a morfologia da fase austenítica. Conforme mostrado na Figura 42, a adição de nitrogênio para o aporte de calor mais baixo aumentou a precipitação de austenita de Widmanstätten em detrimento da austenita intragranular.

Foi mostrado por (Muthupandi, et al., 2003) que o aumento do conteúdo de nitrogênio no metal de solda possui vários efeitos: aumenta o conteúdo de austenita, reduz a formação de nitretos de Cr, torna a austenita mais resistente a corrosão, reduz a partição dos elementos de liga e altera a morfologia da austenita. Pela sequência de transformação a austenita intragranular, que se forma a temperaturas mais baixas pode ter uma ligeira quantidade de nitrogênio mais baixa quando comparada à austenita de Widmanstätten formada em temperaturas mais baixas. Assim, foi afirmado por (Muthupandi, et al., 2003) que a maior resistência à corrosão localizada pode ser atribuída à promoção de austenita com alto teor de nitrogênio (alotriomórfica e de Widmanstätten).

A Figura 54 mostra que a austenita atuou como barreira à propagação de pites. Nota-se que a quantidade de austenita de Widmanstätten é maior para o aporte térmico de 0,230 kJ/mm.

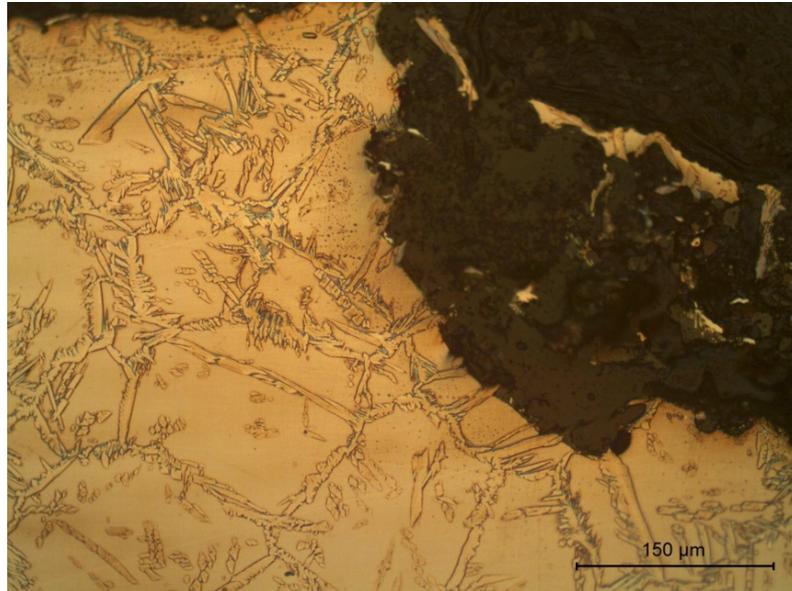


Figura 54 Austenita atuando como barreira a propagação de pites Ar+2,5% N₂ – NaOH.

A próxima etapa do trabalho foi investigar como o aporte térmico influenciou na resistência à corrosão localizada para os dois tipos de gases. Assim, foram realizados mais ensaios de acordo com a norma ASTM G48 com as seguintes temperaturas: 26°C, 30°C, 33°C e 35°C.

A Tabela 17 mostra um resumo de todos os ensaios realizados com amostras soldadas utilizando a limpeza eletrolítica pós soldagem para os diferentes gases de proteção e para o aporte térmico mais alto.

Pode-se observar que a resistência à corrosão por pites em aportes térmicos de 0,324 kJ/mm com Ar+2,5% N₂ quando comparada com o Ar +0,0% N₂ é maior. Foi observado pite na temperatura de 33°C nas amostras soldadas com Ar puro e nas amostras com Ar + 2,5% de N₂, mas a perda de massa na amostra com N₂ foi menor que a com Ar puro.

Tabela 17 Resumo dos Ensaios de CPT

Resumo Geral dos Ensaios de CPT				
Gás	Aporte (kJmm)	Temperatura (°C)	Presença de Pites	Perda de massa (g/m ²)
Ar	0,230	26	Livre	0,00
Ar	0,230	30	Livre	1,14
Ar	0,230	33	Sim	37,96
Ar	0,230	35	Sim	70,86
Ar	0,324	26	Livre	0,30
Ar	0,324	30	Livre	1,22
Ar	0,324	33	Sim	24,56
Ar	0,324	35	Sim	10,39
Ar+ 2,5% N ₂	0,230	26	Livre	0,22
Ar+ 2,5% N ₂	0,230	30	Livre	0,98
Ar+ 2,5% N ₂	0,230	33	Livre	7,50
Ar+ 2,5% N ₂	0,230	35	Sim	41,96
Ar+ 2,5% N ₂	0,324	26	Livre	0,00
Ar+ 2,5% N ₂	0,324	30	Livre	0,63
Ar+ 2,5% N ₂	0,324	33	Sim	4,15
Ar+ 2,5% N ₂	0,324	35	Sim	48,68

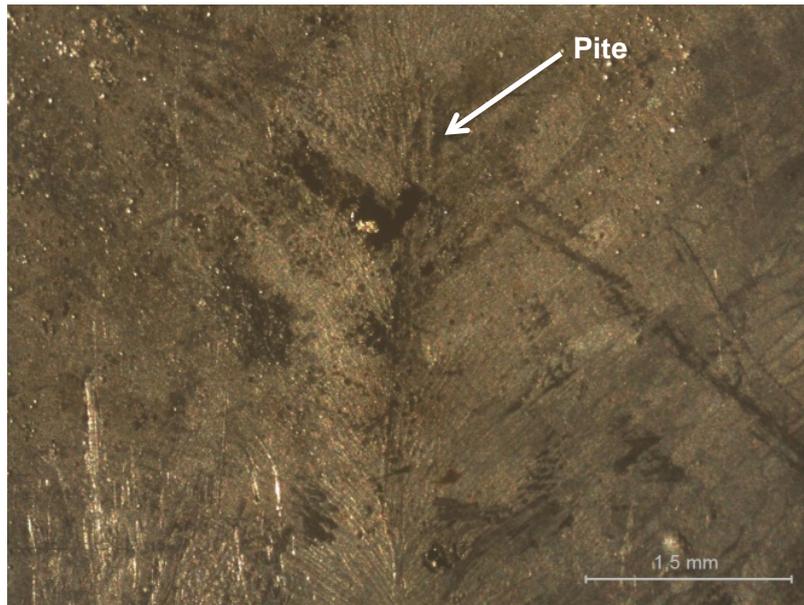
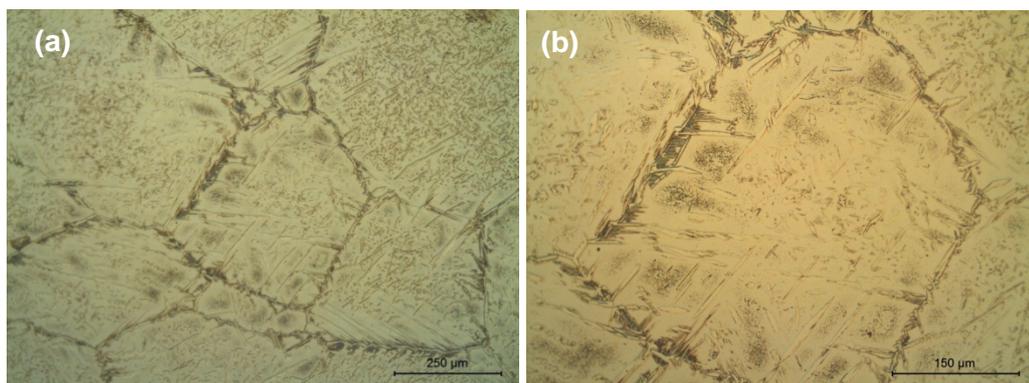


Figura 55 Amostra Ar puro 0,324 kJ/mm.

Além disso, foi observado que as amostras soldadas com Ar + 0,0% N₂ e energia de soldagem de 0,324 kJ/mm apresentaram uma menor perda de massa em relação as amostras soldadas com Ar + 0,0% de N₂ e energia de soldagem de 0,230 kJ/mm.

Para explicar o motivo deste comportamento foi observada a amostra soldada com Ar puro e aporte térmico de 0,324 kJ/mm no microscópio ótico utilizando ataque de ácido oxálico. A diferença marcante entre as amostras com 0,324 kJ/mm foi que existia uma maior quantidade de austenita intragranular no formato acicular e a precipitação de nitretos se concentrou em maior quantidade próximo ao contorno de grão do que no interior do grão ferrítico conforme mostrado na Figura 56.



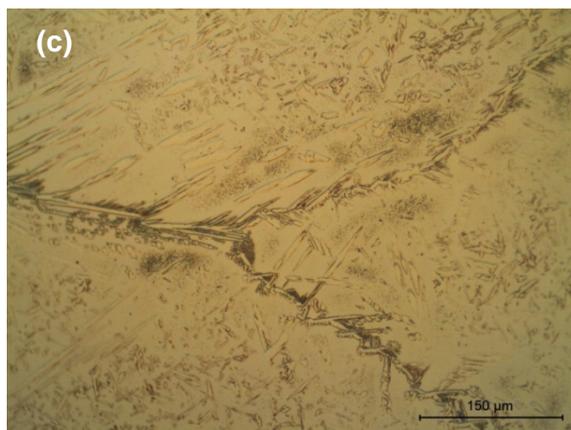


Figura 56 Precipitação de nitretos próxima ao contorno: (a) 100x; (b) 200x; (c) 500x.

Foi mostrado por (Liao, 2001) que não somente a austenita se formou na ZTA de aços inoxidáveis duplex, mas também precipitados de nitreto de Cr foram observados nos contornos de grão. Assim, pode-se afirmar que a precipitação de nitretos próximos nos contornos também é possível.

Como a energia de soldagem é maior, o nitrogênio teve mais tempo para se difundir para o contorno de grão, ficando essa região rica em N. Nem todo o nitrogênio conseguiu permanecer em solução sólida na austenita e acabou se precipitando próximo ao contorno de grão e no contorno de grão da ferrita δ .

Como dentro do grão ferrítico existe uma precipitação intensa de austenita intragranular, a região com menor PRE_N ficou restrita às regiões de ferrita próximas ao contorno de grão. Este motivo poderia explicar a menor perda de massa nas amostras soldadas com Ar + 0,0% N_2 e energia de soldagem de 0,324 kJmm.

A próxima etapa da avaliação da susceptibilidade à corrosão por pite avaliou o método de limpeza pós soldagem. Foi afirmado por (Florin Ciofu, 2010) que ocorre a formação de óxidos durante o processo de soldagem frequentemente referenciada como descoloração da solda adjacente ao cordão. Esses óxidos superficiais geralmente aumentam consideravelmente a susceptibilidade à corrosão localizada de juntas soldadas de AID.

O efeito da descoloração na resistência à corrosão por pites é relacionado com a composição do óxido, espessura e empobrecimento em Cr. Apesar do efeito negativo da formação de óxido na resistência a corrosão, foi demonstrado que a remoção desta

camada de óxido por adequada limpeza mecânica ou limpeza química pode restaurar a resistência à corrosão localizada.

Tabela 18 Comparação do método de limpeza pós soldagem

Comparação da limpeza pós soldagem					
Gás	Tipo de limpeza	Aporte (kJmm)	Temperatura (°C)	Presença de Pites	Perda de massa (g/m ²)
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,230	26	Livre	0,22
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,230	30	Livre	0,98
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,230	33	Livre	7,50
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,230	35	Sim	41,96
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,230	26	Livre	0,61
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,230	30	Livre	1,65
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,230	33	Livre	1,06
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,230	35	Sim	80,35
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,324	26	Livre	0,00
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,324	30	Livre	0,63
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,324	33	Sim	4,15
Ar+ 2,5% N ₂	Eletrolítica	0,324	35	Sim	48,68
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,324	26	Livre	0,89
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,324	30	Livre	0,62
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,324	33	Sim	18,65
Ar+ 2,5% N ₂	Escova de aço inoxidável	0,324	35	Sim	70,61

Pode-se observar pelos resultado da Tabela 18 que ocorreu a presença de pites a 33°C na amostra que passou por limpeza de aço inoxidável e na amostra que passou pela limpeza eletrolítica para o aporte térmico de 0,324 kJ/mm. Mas, a perda de massa para todas as amostras com limpeza eletrolítica foi menor nas temperaturas de ocorrência de pites, principalmente na temperatura de 35°C onde a presença de pites é mais intensa. Assim, pode-se afirmar que a limpeza eletrolítica aumentou a resistência à corrosão localizada.

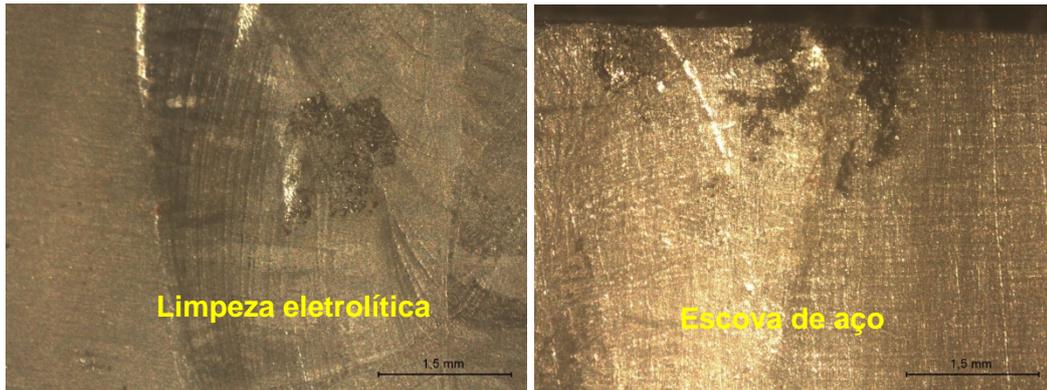


Figura 57 Estereoscopia - Amostras soldadas com diferentes método de limpeza eletrolítica.

A Figura 58 mostra a comparação da perda de massa para as amostras soldadas com diferentes aportes térmicos e diferentes tipos de limpeza a 35°C.

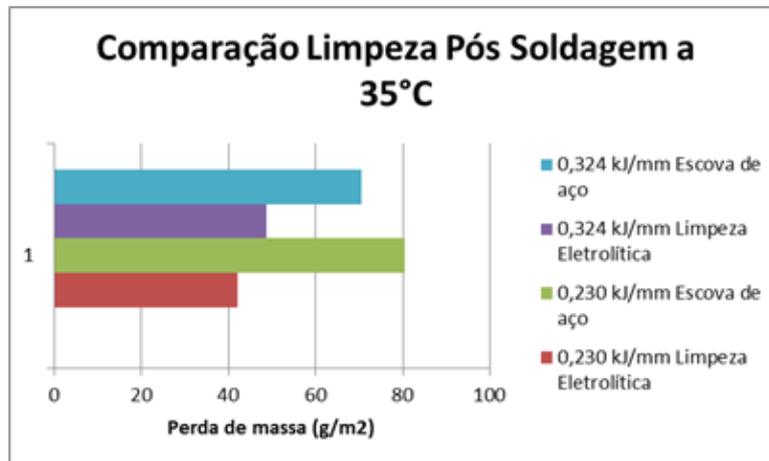


Figura 58 Perda de massa x Limpeza pós-soldagem.

Baxter (2002) afirmou que o processo de decapagem química remove o filme de óxido inerente do processo de soldagem e as possíveis contaminações metálicas e foi

mostrado por (Ward, 2007), em seus estudos sobre a influência dos métodos de limpeza pós soldagem em aços 316L, que a limpeza eletrolítica apresentou os melhores resultados de potencial de pite em solução de NaCl.

.A limpeza eletrolítica além de remover a camada de óxido permite que a superfície do aço inoxidável tenha uma situação ideal para crescimento de uma nova camada de óxido efetiva na proteção contra a corrosão. Esse crescimento acontece de maneira mais rápida com a limpeza eletrolítica. O uso combinado dos dois métodos pode maximizar a resistência à corrosão por pite.

Assim, com os resultados obtidos pode-se afirmar que a menor susceptibilidade à corrosão localizada foi nas amostras soldadas com Ar+2,5% de N₂ e aporte térmico de 0,230 kJ/mm e limpeza eletrolítica pós soldagem.

IV.7 Ensaios de Tração

Para avaliar como o histórico térmico do processo de soldagem influenciou nas propriedades em tração uniaxial, foram realizados 3 ensaios de tração para amostras soldadas utilizando diferentes aportes térmicos e gases de proteção. Os resultados de limite de escoamento médio para os três corpos de prova por parâmetro de soldagem e os resultados de limite de resistência são mostrados na Figura 59 e Figura 60 respectivamente.

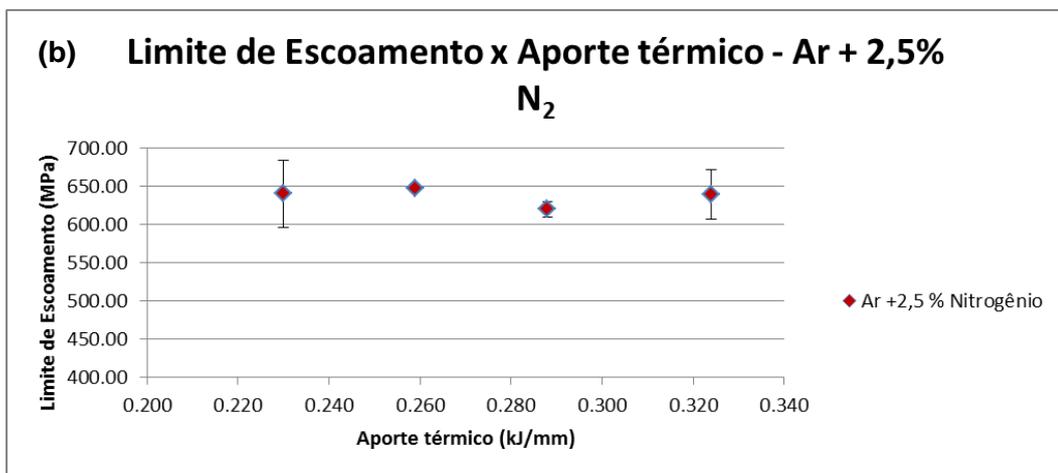
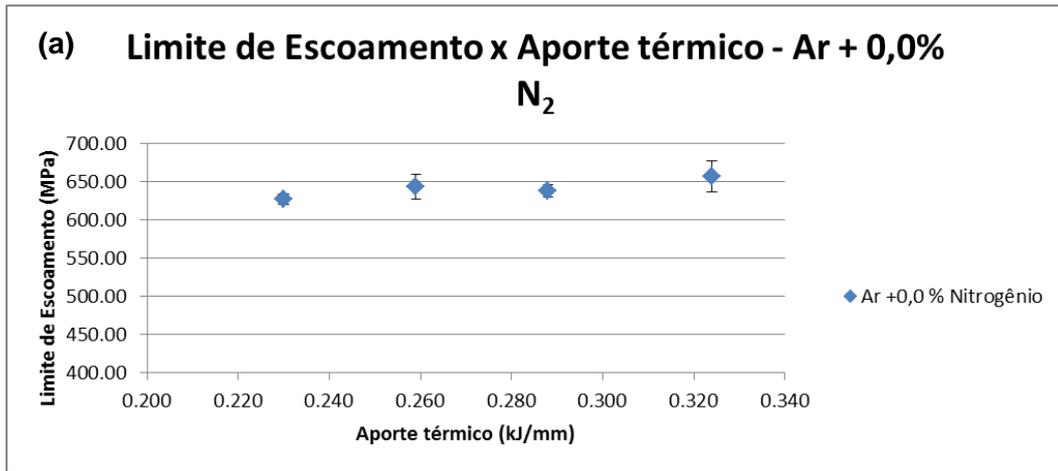


Figura 59 Limite de escoamento pelo aporte térmico: (a) Ar puro; (b) Ar +2,5%N₂.

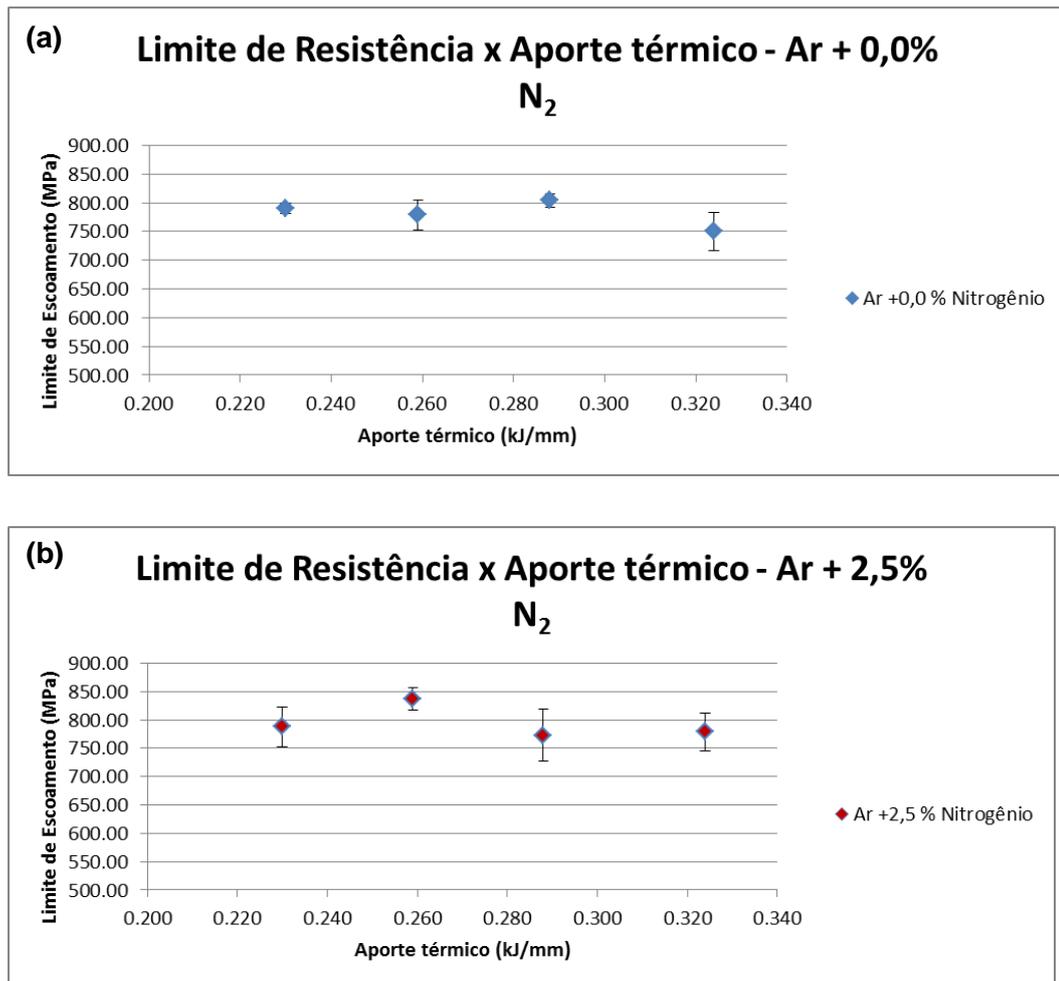


Figura 60 Limite de resistência pelo aporte térmico: (a) Ar puro; (b) Ar+2,5%N₂.

Pode-se afirmar que as duas propriedades não tiveram uma grande variação com relação ao aporte térmico e o gás de proteção. O aumento da quantidade de ferrita com o aporte térmico, conforme mostrado na Figura 41, não influenciou significativamente essas duas propriedades. O aumento da quantidade de austenita com a adição de N₂ no gás de proteção também não mostrou alterar significativamente essas propriedades.

Kotecki D. J (1986) mostrou, em seus estudos da influência da quantidade de ferrita no metal de solda mudando a composição química do metal de base, que o limite de escoamento e o limite de resistência é dificilmente afetado pela variação da quantidade de ferrita no metal de solda.

A Figura 61 mostra a variação da ductilidade da junta soldada pela variação do aporte térmico de soldagem. É possível observar que com relação à porcentagem de

alongamento percentual ocorreu uma grande variação com o aporte térmico. Para os dois tipos de gases de proteção a tendência foi a diminuição da ductilidade da junta soldada com o aumento a energia de soldagem.

Foi afirmado por (Kotecki, 1986) que a ductilidade e a resistência ao impacto é bastante afetada pela quantidade de ferrita no metal de solda. Para as soldas com maior ductilidade, o pesquisador mostrou que a austenita estava contida no contorno de grão da ferrita δ e existia considerável quantidade de austenita de Widmanstätten. Já as soldas com menor ductilidade eram caracterizadas por uma ferrita delta colunar com austenita no contorno de grão e pouca austenita dentro da ferrita δ .

Assim, os resultados apresentados, na Figura 61, estão de acordo com a literatura, pois conforme observado na Figura 43, com o aumento do aporte térmico ocorreu crescimento do tamanho de grão ferrítico desfavorecendo a formação da austenita de contorno de grão e de Widmanstätten.

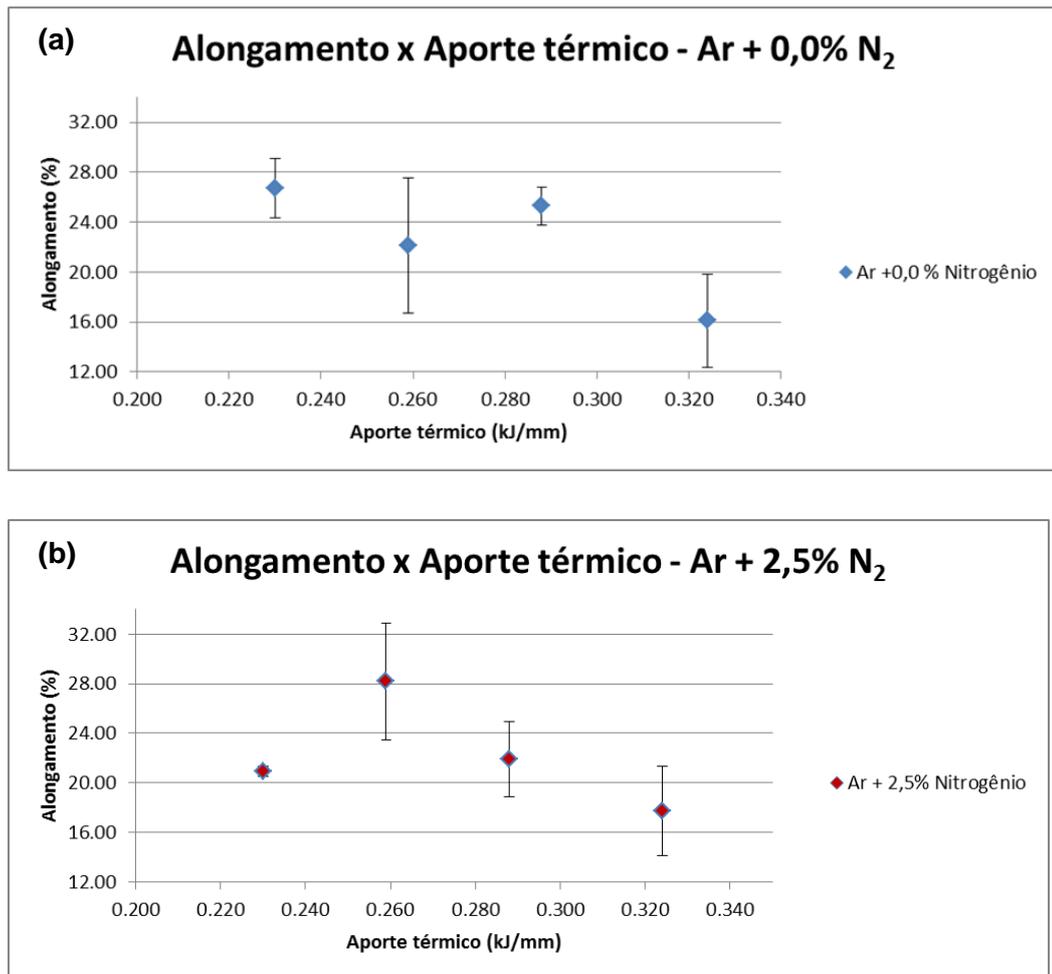


Figura 61 Alongamento percentual pelo aporte térmico: (a) Ar puro; (b) Ar +2,5%N₂.

Apesar da adição de nitrogênio ter favorecido a formação da austenita de Widmanstätten não foi mostrado, pelos resultados obtidos, um aumento da ductilidade do cordão de solda. Este comportamento pode ser explicado pelo endurecimento por solução sólida da austenita devido à expansão do campo bifásico com aumento do teor de nitrogênio no gás de proteção.

Como todos os corpos de prova romperam no metal de solda, a superfície de fratura foi avaliada em MEV e comparada com a microestrutura obtida para os diferentes gases e aporte térmico.

Observando as superfícies de fratura da Figura 62, pode-se afirmar que as superfícies de fratura com menor aporte térmico, tanto com Ar + 0,0% N₂ e Ar + 2,5%

N₂, apresentaram um aspecto mais dúctil, enquanto as superfícies de fratura com maior aporte térmico apresentaram características mais frágeis.

A característica mais frágil da superfície de fratura da amostra com aporte térmico mais alto é explicada pelo aumento do tamanho de grão ferrítico e maior quantidade de nitretos. Observa-se que, nas amostras soldadas com o maior aporte térmico, a superfície de fratura utilizando Ar + 2,5% de N₂ apresentou *dimples* por toda a imagem oriundos da precipitação de nitretos intragranular. Já com Ar + 0,0% N₂, a superfície de fratura apresentou menor quantidade de *dimples* e localizados nos contornos de grão.

Este comportamento é explicado pela nucleação dos vazios numa fratura dúctil começar geralmente em inclusões, carbetos e nitretos. Neste caso, a nucleação começou a partir dos nitretos de Cr. Como a precipitação de nitretos ocorreu mais próximo ao contorno de grão nas amostras soldadas com Ar puro e energia de soldagem de 0,324 kJ/mm, pode-se observar que só apareceram *dimples* no contorno de grão.

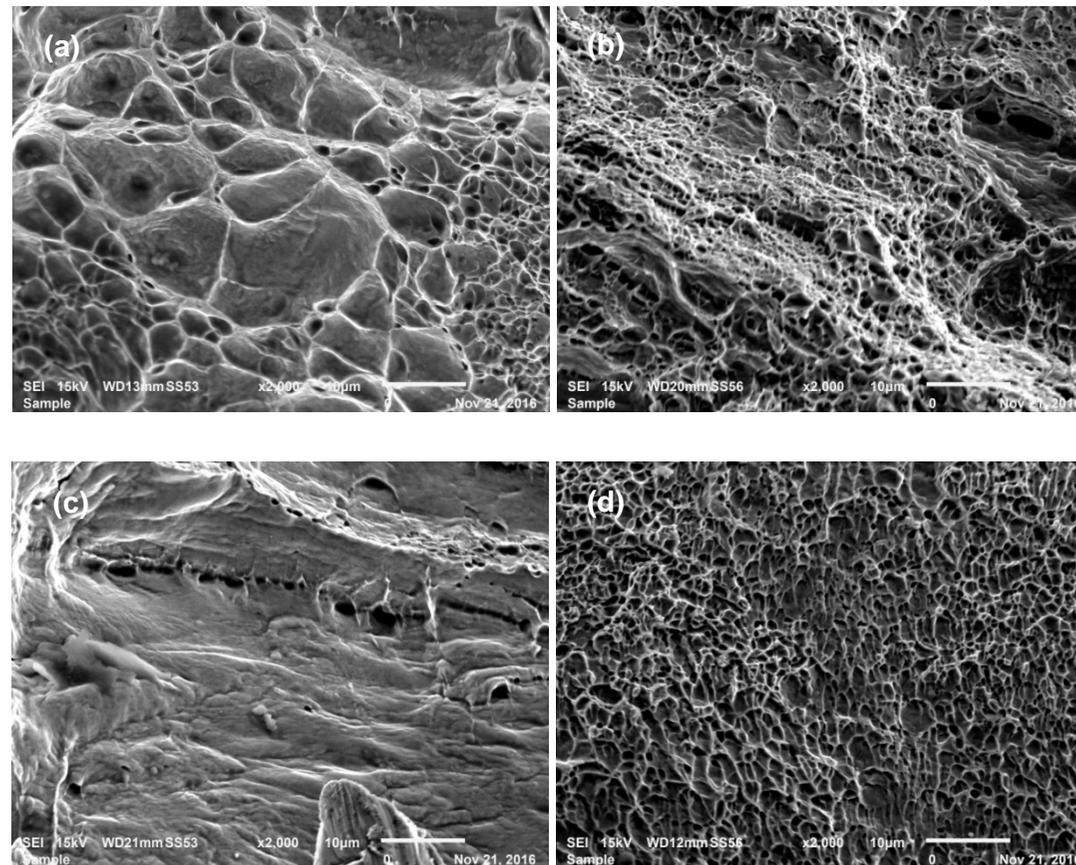


Figura 62 Imagem da superfície de fratura com diferentes tipos de gás de proteção: (a) Ar + 0,0% N₂ – 0,230 kJ/mm; (b) Ar + 2,5% N₂ – 0,230 kJ/mm; (c) Ar + 0,0% N₂ – 0,324 kJ/mm; (d) Ar + 2,5% N₂ – 0,324 kJ/mm

V CONCLUSÕES

A partir dos resultados do presente trabalho pôde-se concluir, primeiramente, que a adição do nitrogênio no gás de proteção melhorou o perfil do cordão de solda em relação ao gás sem adição de nitrogênio. Ocorreu uma melhora no reforço da junta soldada para os diferentes aportes térmicos realizados.

Com relação à microestrutura do metal de solda, pôde-se afirmar que o nitrogênio, como forte estabilizador da austenita, melhorou a proporção de fases δ/γ em comparação com as amostras soldadas com Ar + 0,0% de N₂. A morfologia da fase austenítica foi bastante alterada com a adição de N₂ no gás de soldagem, pois este elemento aumenta a temperatura a qual ocorre a transformação $\delta \rightarrow \delta + \gamma$.

Assim, a adição de nitrogênio no gás de soldagem favoreceu a precipitação da austenita de contorno de grão e de Widmanstätten, enquanto que nas amostras soldadas com Ar puro ocorreu maior precipitação de austenita intragranular no formato acicular.

Como a temperatura de formação da austenita é elevada com o aumento do teor de nitrogênio no metal de solda, a austenita percorre distâncias mais curtas para difundir abaixo da linha solvus, a precipitação de nitretos de Cr diminuiu nas amostras soldadas com Ar + 2,5% de N₂.

Devido ao aumento excessivo do tamanho de grão ferrítico, a quantidade de ferrita no metal de solda aumentou com o aumento da energia de soldagem. Como a precipitação da austenita ocorre primeiramente no contorno de grão ferrítico, uma menor quantidade de contornos faz com que a quantidade de austenita no final do resfriamento seja menor.

Em relação a susceptibilidade a corrosão por pite, a adição de N₂ no gás de proteção aumentou a resistência à corrosão generalizada devido aos seguintes fatores: aumentou a quantidade de austenita no metal de solda, reduziu a quantidade de precipitação de nitretos e reduziu a partição dos elementos de liga. A austenita no metal de solda atua como uma barreira à propagação de pites.

Com relação as amostras soldadas com Ar puro no gás de soldagem, o aumento do aporte térmico se mostrou benéfico com relação a susceptibilidade a corrosão

localizada. Este fato pode ser explicado pela diferença na região de precipitação de nitretos de Cr. Nas amostras soldadas com Ar + 0,0% de N₂ e aporte térmico de 0,230 kJ/mm, a precipitação de nitreto de Cr ocorreu de maneira intragranular. Já nas amostras soldadas utilizando Ar puro e energia de soldagem de 0,324 kJ/mm, a precipitação de nitretos de Cr foi mais intensa próximo aos contornos de grão prévio da ferrita δ .

Ainda em relação aos resultados obtidos pelo ensaio de CPT de acordo com a norma ASTM G-48, as amostras soldadas que passaram pelo processo de limpeza eletrolítica pós soldagem tiveram melhor resistência a corrosão localizada. A remoção dos óxidos formados pelo processo de soldagem se mostrou mais efetiva em amostras que foram limpas com o método de limpeza eletrolítica quando comparadas com a limpeza com a escova de aço inoxidável.

Por último, pôde-se concluir que o aumento da energia de soldagem foi prejudicial à ductilidade das amostras soldadas, pois a quantidade de ferrita no metal de solda aumentou com o aporte térmico. A adição de nitrogênio não aumentou a ductilidade da junta soldada de AID. Isto se deve ao fato de a austenita ter sofrido endurecimento por solução sólida.

Assim, o uso de misturas de Ar+N₂, se mostrou benéfico para as juntas soldadas de aço inoxidável duplex com relação a melhoria do balanço de fases e em relação a resistência à corrosão localizada em ambientes de cloreto. O melhor aporte térmico encontrado neste estudo foi o de 0,230 kJ/mm.

VI SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Analisar misturas com maiores teores de N₂ nos gás de proteção (5%, 7,5% e 10%). Quantificar o balanço de fases no metal de solda. Mensurar a variação da ductilidade e avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada;
- Confirmar através de microscopia eletrônica (MET) quais são efetivamente os precipitados presentes no metal de solda;
- Calcular o Δ_{112-8} para as energias de soldagem deste estudo e otimizar a energia de soldagem através deste parâmetro para que o correto balanço de fases esteja presente.

VII REFERÊNCIAS

- A. IGUAL MUÑOZ, J. GARCÍA ANTÓN, GUIÑÓN, J. & HERRANZ, V. P., 2005. "Effect of Nitrogen in Argon as a Shielding Gas on Tungsten Inert Gas Welds of Duplex Stainless Steels". *Corrosion* – Vol. 61, No. 7, July, pp. 693-705.
- ALVAREZ-ARMAS, I. & DEGALLAIX-MOREUIL, S., 2009. *Duplex Stainless Steel*. Hoboken; London: John Wiley & Sons; ISTE Ltd.
- ALVES, F. P., 2011. *Estudo da Evolução Microestrutural de Juntas de Aço Inoxidável Superduplex em Soldagem TIG Orbital com Múltiplos Passes*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2007. *API 17B*. Washington, DC, American Petroleum Institute, p. 120.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014. *API 17J*. Washington, DC, American Petroleum Institute.
- ASM HANDBOOK, 1993. *Metals Handbook Volume 6: Welding, Brazing and Soldering*. USA: ASM International.
- ASME, 2013. *ASME IX -Qualification Standard for Welding, Brazing, and Fusing Procedures; Welders; Brazers; and Welding, Brazing, and Fusing Operators*, New York: The American Society of Mechanical Engineers.
- ASSIS, K. S. D., 2011. *Aspectos Metalúrgicos e Susceptibilidade à Corrosão Localizada do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32760*. Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ASTM, 2014. *A 923- Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels*, s.l.: ASTM International.
- ASTM, 2016. *A240/A240M - 16 - Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications*, US: ASTM International.

- ASTM, 2016. *ASTM A370-16 Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*, s.l.: ASTM International.
- ATAMERT, S. & KING, J., 1992. "Super Duplex Stainless Steels – Part1: Heat Affected Zone Microstructures". *Materials Science and Technology*, vol. 8, n. 10,, pp. 896-912.
- BAXTER, C., 2002. *Welding and Post Fabrication Cleaning for Construction and Architectural Applications*, Sheffield: Technical Market Support AvestaPolarit Ltd..
- BRAUNER, A., VICENTE, A. A. & BRANDI, S. D., 2013. "Study The Effect Of Nitrogen Content In Shielding Gas In The Microstructure Of The Weld Bead In Hyperduplex Stainless Steels". Rio de Janeiro, *Brazilian Petroleum, Gas and Biofuels Institute - IBP*, pp. 1-9.
- COSTA, T. & BESSA, M., 2009. *Corrida para o mar - Os Desafios Tecnológicos e Ambientais do Pré-Sal*. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ.
- DOMINGOS, E., 2011. *Utilização de Técnicas Espectroscópicas e Análise Térmica da Degradação da Poliamida 11 Utilizada em Dutos Flexíveis*. Dissertação de M.Sc., UFES, Vitória, ES, Brasil.
- ECKENROD, J. J. & PINNOW, K. E., 1984. *Effects of Chemical Composition and Thermal History on the Properties of Alloy 2205 Duplex Stainless Steel*, s.l.: New Developments in Stainless Steel Technology.
- FLORIN CIOFU, A. N. L. L., 2010. DUPLEX STAINLESS STEEL. CORROSION RESISTANCE. *Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume IX (XIX)*, pp. 40-48.
- FOLKHARD, E., 1988. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. New York: Springer-Verlag Wien.
- GIRALDO, C. P. S., 2001. *Precipitação de Fases Intermetálicas na Zona Afetada Pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB) na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex*. Dissertação de Mestrado., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

- GUNN, R. N., 1997. *Duplex Stainless Steel, Microstructure, Properties and Application*. 2 ed, Cambridge, Abington Publishing.
- JANG, S.-H., KIM, S.-T., LEE, I.-S. & PARK, Y.-S., 2011. "Effect of Shielding Gas Composition on Phase Transformation and Mechanism of Pitting Corrosion of Hyper Duplex Stainless Steel Welds". *Materials Transactions Vol. 52 No. 6*, 18 May, pp. 1228-1236.
- KOTECKI, D. J., 1986. "Ferrite Control in Duplex Stainless Steel Weld Metal. *Welding Research Supplement*". October, pp. 273-278.
- KOTECKI, D. J., 2010. Some Pitfalls in Welding of Duplex Stainless Steels. *Soldag. insp. São Paulo, Vol. 15, No. 4, Outubro/Dezembro*, pp. 336-343.
- LIAO, J., 2001. "Nitride Precipitation in Weld HAZs of a Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*", Vol. 41 (2001), No. 5, 31 January, pp. 460-467.
- LIMA, D. B. P. L. D., 2006. *Avaliação da Soldabilidade de Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- LIPPOLD, J. C. & KOTECKI, D. J., 2005. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. 1 ed, Hoboken, Wiley-Interscience.
- LONDOÑO, A. J. R., 1997. *Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex*, São Paulo: Universidade de São Paulo.
- MESSER, B., OPREA, V. & WRIGHT, A., 2007. *Duplex Stainless Steel Welding: Best Practices*. Canada: Stainless Steel World.
- MUTHUPANDI, V., SRINIVASAN, P. B., SESHADRI, S. K. & SUNDARESAN, S., 2003. "Corrosion Behaviour of Duplex Stainless Steel Weld". *Corrosion Engineering, Science and Technology 2003 Vol. 38 No. 4*, pp. 303-308.

- MUTHUPANDI, V., SRINIVASAN, P. B., SESHADRI, S. & SUNDARESAN, S., 2003. "Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex Stainless Steel Welds". *Materials Science and Engineering*, 7 January, pp. 9-16.
- NILSON, J. O. & CHAI, G., 1996. *The Physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel*, Sandviken: Sandvik Materials Technology.
- NOWACKI, J. & LUKOJC, A., 2006. "Microstructural Transformations of Heat Affected Zones in Duplex Steel Welded Joints". *Materials Characterization*, v. 56, n. 4-5,, pp. 436-441.
- OGAWA, T. & KOSEKI, T., 1989. "Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals". *Welding Journal* 68(5), pp. 181-191.
- PADILHA, J. A. P., 2009. *Análise Estrutural de Riser Flexível com Armaduras de Tração em Titânio*, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PEREIRA, P. A. D. S., 2009. "Efeito da Energia de Soldagem na Microestrutura de um Aço Inoxidável Duplex e Superduplex", *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.
- PETROBRAS, N., 2015. *N133- Soldagem Rev. M*.
- PINTO, T. B., 2001. *Comportamento Mecânico de um Aço Inoxidável Duplex do Tipo 2205 sob a influência da Temperatura e da Precipitação de Fases Frágeis*. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil
- POHL, M., STORZ, O. & GLOGOWSKI, T., 2006. "Effect of Intermetallic Precipitations on the Properties Of Duplex Stainless Steel". *Materials Characterization*, 30 March, pp. 60-71.
- POLOPONSKY, I. B., 2013. *Aspectos Metalúrgicos e de Resistência à Corrosão de Juntas Soldadas com Processo de Soldagem de Topo por Resistência*. *Dissertação de Mestrado*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- SANTOS, F. P. D., 2011. *Avaliação dos Efeitos da Pressão Parcial de CO₂ no Processo de Corrosão-Fadiga em Armaduras de Tração de Dutos Flexíveis*. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, B. R. D. S. D., 2015. *Estudo da Fragilização Pelo Hidrogênio em Juntas Soldadas de Tubos de Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, L. A. M. T. D., 2010. *Análise da Camada Interna de um Tubo Flexível Submetido a Carregamentos Internos*. Universidade Federal Fluminense: Programa Francisco Eduardo Saboya de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Niterói, RJ, Brasil.
- SIMÕES, T. B., 2011. *Monitoramento de Risers Flexíveis com Fibra óptica*. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil.
- SOLOMON, H. D., JR & D., 1982. "Duplex Stainless Steel - A Tale of Two Phases", *Proceedings of Duplex Stainless Steel Conference*. Ohio, pp. 693-756.
- VITEK, J. & DAVID, S., S.F. 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.
- WARD, I., 2007. *Report on Weld Cleaning Methods*, s.l.: Sandvik Technical Report.
- WEN, S., 2001. *Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless*, Dissertação de Mestrado. University of Tennessee - Knoxville, USA.