



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

André Rocha Pimenta

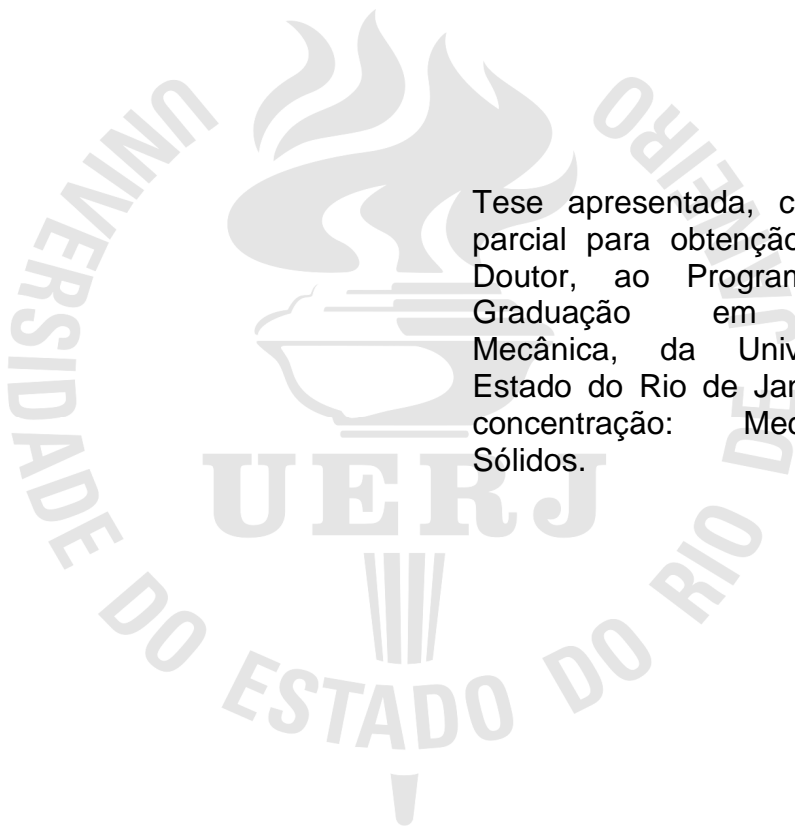
**Análise da influência de elemento estabilizador da austenita em aço
inoxidável hiperduplex UNS S32707 soldado por processo TIG**

Rio de Janeiro

2016

André Rocha Pimenta

**Análise da influência de elemento estabilizador da austenita em aço inoxidável
hiperduplex UNS S32707 soldado por processo TIG**



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marília Garcia Diniz

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

P644 Pimenta, André Rocha.

Análise da influência de elemento estabilizador da austenita em aço inoxidável hiperduplex UNS S32707 soldado por processo TIG / André Rocha Pimenta. – 2016.
144f.

Orientador: Marília Garcia Diniz.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Mecânica - Teses. 2. Aço inoxidável - Teses. 3. Solda e soldagem - Teses. 4. Austenita - Teses. 5. Nitrogênio - Teses. I. Diniz, Marília Garcia. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 621.791.053-034.14

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

André Rocha Pimenta

**Análise da influência de elemento estabilizador da austenita em aço inoxidável
hiperduplex UNS S32707 soldado por processo TIG**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovado em: 22 de Dezembro de 2016.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Marília Garcia Diniz (Orientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. José Brant de Campos
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. José Roberto Moraes d'Almeida
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Antônio Marinho Junior
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Ivan Guillermo Solórzano Naranjo
Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC Rio

Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca
Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda - UFF
Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

A toda à minha família pela dedicação, compreensão e estímulo.

Aos meus pais, Nadia Maria Rocha Pimenta e José Maria Paolucci Pimenta, pelos anos de dedicação a minha educação e pelo exemplo de vida.

Aos meus irmãos, Bruno Rocha Pimenta e Bárbara Rocha Pimenta, pelos anos de convivência e companheirismo.

A quem divide todos os momentos ao meu lado.

Aos meus alunos, fonte de motivação para dedicar-me aos estudos.

Em especial ao meu Pai, José Maria Paolucci Pimenta, pelo exemplo de pessoa, profissional e professor, que guia todos os meus passos.

AGRADECIMENTOS

Ao IFRJ Campus Paracambi pela disponibilidade dos laboratórios, em especial as microscopias: ótica, eletrônica de varredura, e de força atômica.

A UERJ para disponibilidade dos laboratórios e suporte técnico.

A empresa Transcontrol pela disponibilidade de suas instalações para realização dos procedimentos de soldagem.

Ao CEPEL, em especial a Roberta Martins, pela disponibilidade do Microscópio Eletrônico de Varredura com sistema de EDS.

A PUC-Rio, em especial ao Julio Cesar Spadotto, pelo auxílio na preparação das amostras e análise em Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao SisNANO do INMETRO, em especial ao Geronimo Perez, pela disponibilidade do Microscópio Eletrônico da Varredura FEG com sistema de EDS.

A PUC-Rio e ao IME pelas disciplinas cursadas nessas instituições.

A minha orientadora, professora Marília Garcia Diniz, pelo estímulo e dedicação a minha formação.

RESUMO

PIMENTA, André Rocha. **Análise da influência de elemento estabilizador da austenita em aço inoxidável hiperduplex UNS S32707 soldado por processo TIG.** 2016. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Os aços inoxidáveis de estrutura duplex encontram larga aplicação em indústrias químicas, de celulose, de petróleo e gás natural, entre outras. O interesse por esses materiais advém das suas boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, características atribuídas a sua microestrutura, formada por frações volumétricas balanceadas de ferrita e austenita. Entretanto, quando submetido a processos de soldagem o equilíbrio dessas fases pode ser alterado, bem como fases deletérias podem se formar, prejudicando o desempenho desses aços. Este trabalho objetivou estudar a eficácia da adição de nitrogênio no gás de proteção da soldagem TIG autógena na manutenção do equilíbrio entre as frações volumétricas de ferrita e austenita e seus efeitos nas propriedades de dureza e resistência à corrosão das juntas soldadas. Foram analisados possíveis efeitos secundários indesejados dessa adição, tais como formação de fases deletérias e nitretos. Cordões de solda utilizando processo TIG com arco pulsado foram realizados em aço inoxidável hiperduplex UNS S32707 utilizando gás de proteção argônio e nitrogênio, sendo o nitrogênio adicionado em proporções diferentes, 1,5%, 2,5%, 3,5%, 4,5% e 5,5%. Foram utilizadas técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, análise química semiquantitativa por EDS (X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy). A quantificação das frações volumétricas das fases presentes foi realizada por processamento digital de imagem. Para avaliação das propriedades mecânicas foram realizados testes de microdureza Vickers. Em adição a isso, a resistência à corrosão foi avaliada em ensaio de perda de massa, segundo critérios da norma ASTM G48-99. Todas as condições de soldagem resultaram em uma junta soldada com grãos equiaxiais, com a austenita nos contornos e no interior da ferrita. Os valores de microdureza, não apresentaram variação significativa entre todas as condições testadas e entre o metal de base, com 95% de confiabilidade. Zonas de fusão que utilizaram gás de proteção com maior percentual de nitrogênio resultaram em aumento na fração volumétrica de austenita, que variaram de 39 a 57%, sendo esses valores para 1,5 e 5,5% de nitrogênio, respectivamente. Conseqüentemente, maiores percentuais de nitrogênio resultaram em melhor resistência à corrosão. As amostras com adição de 3,5%, 4,5% e 5,5% apresentaram taxa de corrosão abaixo de 0,0001 g/cm², indicando que não sofreram processo de corrosão por *pitting*. E as concentrações de 1,5% e 2,5%, apesar de estarem acima do limite estabelecido pela norma não apresentaram pontos de corrosão em observação macroscópica. Não foram identificadas a presença de fases deletérias ou nitretos para todas as condições testadas.

Palavras-chave: Aços hiperduplex; Soldagem; Nitrogênio.

ABSTRACT

PIMENTA, André Rocha. **Analysis of austenite stabilizing element influence on stainless steel hyperduplex UNS S32707 welded by TIG process.** 2016. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Stainless steels having a duplex structure are widely applicable in chemical, cellulose, oil and gas industries, and others. The interest for these materials comes from their good mechanical properties and corrosion resistance. These characteristics are attributed to its microstructure composed by equal proportions of ferrite and austenite phases. However, when submitted to welding the balance of these phases can be modified, as well as, deleterious phases can appear, damaging duplex stainless steels performance. This study aimed to investigate the efficiency of nitrogenous addition into the shielding gas of autogenous TIG welding in the maintenance of the equilibrium of ferrite and austenite phases, as well as its effects on hardness proprieties and corrosion resistance of the welding joints. Possible undesirable effects were also analyzed, such as formation of deleterious phases and nitrites. Weld beads using pulsed arc TIG welding were done on samples of stainless steel hyperduplex UNS S32707. Shielding gas used on was argon and nitrogenous, which nitrogenous was added in different quantities for each specimen, 1.5%, 2.5%, 3.5%, 4.5% and 5.5%. The techniques employed were optical microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, semi-quantity chemical analyze by EDS (X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy) and quantification of volumetric fraction of existing phases by Digital Image Processing. For evaluation of mechanical properties, Vickers microhardness measurements were realized. Microhardness values did not present significant variation on testing conditions, including base metal, with 95% reliability. Fusion zones obtained from shielding gas with higher N₂ concentration, resulted in increasing of austenite content, 39% to 57%, using 1.5% and 5.5% nitrogen, respectively. In consequence, elevated N₂ concentration contributed also to better corrosion resistance. Samples with addition of 3.5%, 4.5% and 5.5% N₂, had corrosion rate down to 0.0001 g/cm², which indicates no corrosion process by pitting. Corrosion testing has indicated values above limits established by Standard for samples obtained from 1.5% and 2.5% N₂ concentration. Spite of this result, these samples were submitted to macroscopic analyze, which it was not observed presence of corrosion points. Deleterious phases or nitrites were not identified for all testing conditions.

Keywords: Hyperduplex Steel; Welding; Nitrogenous.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Representação esquemática de extração de petróleo e no detalhe os tubos umbilicais que utilizam aço do tipo hiperduplex.....	26
Figura 02 - Diagrama transformação-tempo-temperatura para um aço de estrutura duplex.....	28
Figura 03 - Microestrutura do aço UNS S33207. Austenita – regiões mais claras; Ferrita – regiões cinza.....	30
Figura 04 - Microestrutura do aço UNS S33207. Austenita – regiões mais claras; Ferrita – regiões em tons de cinza escuro	31
Figura 05 - Microestrutura de aço hiperduplex experimental. Austenita – regiões claras; Ferrita – regiões mais escuras. Imagem de microscopia ótica após ataque eletrolítico em solução 10% KOH.	32
Figura 06 - Microestrutura do aço UNS S32750. Austenita – regiões claras; Ferrita – regiões mais escuras. Imagem de microscopia ótica após ataque eletrolítico em solução KOH.....	32
Figura 07 - Microestrutura de liga experimental de aço hiperduplex. Austenita – regiões escuras; Ferrita – regiões mais claras. Imagem de microscopia eletrônica de varredura, modo BSE	33
Figura 08 - Microestrutura do aço duplex AV2205. Austenita – regiões claras; Ferrita – regiões escuras. Imagem de MEV modo BSE	34
Figura 09 - Crescimento de grão do aço UNS S32750 exposto a altas temperaturas por uma hora. (a) 1050°C; (b) 1100°C; (c) 1150°C; (d) 1195°C; (e) 1195°C; (f) 1260°C. Microscopia ótica, ataque KOH.....	35
Figura 10 - Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Ce. “a” Liga base; “b” liga com baixo teor de cério. Austenita – regiões escuras; Ferrita – cinza claro; Sigma – cinza brilhante; Chi – Branca. Imagem de MEV modo BSE.....	39
Figura 11 - Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Ce. “c” Liga com médio teor de cério; “d” liga com alto teor de cério. Austenita – regiões escuras; Ferrita – cinza claro; Sigma – cinza brilhante; Chi – Branca. Imagem de MEV modo BSE	40

Figura 12 - Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Ce na cinética de precipitação da fase sigma	41
Figura 13 - Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de W. Austenita – regiões escuras; Ferrita – regiões mais claras. Imagem MEV modo BSE	42
Figura 14 - Precipitação das fases sigma e chi em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de W	42
Figura 15 - Fase sigma revelada pelo reagente KOH	43
Figura 16 - Fase sigma revelada pelo reagente KOH	43
Figura 17 - Fase sigma revelada pelo reagente KOH	44
Figura 18 - Fase sigma revelada pelo reagente KOH	44
Figura 19 - Precipitação dos nitretos de cromo em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Cu	46
Figura 20 - Teste de corrosão em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Cu. Exposição a 1293K por: (a) 0h; (b) 1h; (c) 5h	47
Figura 21 - Caracterização de nitreto de cromo presente em aço hiperduplex por microscopia de transmissão. (a) morfologia do Cr ₂ N, técnica de réplica de carbono; (b) morfologia do Cr ₂ N, técnica de filmes finos; (c) difração; (d) análise química em linha do teor de cromo.....	48
Figura 22 - Caracterização microestrutural de liga com adição de cério; MEV modo BSE	49
Figura 23 - Caracterização microestrutural de liga sem adição de cério; MEV modo BSE	49
Figura 24 - Resistência mecânica e limite de escoamento a 0,2% do aço UNS S33207	52
Figura 25 - Microestrutura do aço hiperduplex UNS S33207. Amostra retirada de tubo umbilical, grãos coloridos: austenita, grãos cinza: ferrita (imagens com coloração aplicada artificialmente)	52
Figura 26 - Resistência mecânica de aço hiperduplex experimental com diferentes teores de Ce.....	53
Figura 27 - Comparação das Propriedades mecânicas do aço hiperduplex com diferentes teores de cério exposto a altas temperaturas.....	54

Figura 28 - Região de transição do metal de base para a zona de fusão, aço UNS S32707 tubo de 25,4mm, soldagem TIG passe simples, aumento 150x56	
Figura 29 - Região de transição do metal de base para a zona de fusão, aço UNS S32707 tubo de 168,25mm, soldagem TIG multipasse, aumento 150x .56	
Figura 30 - Junta soldada aço hiperduplex experimental, soldagem TIG autógena, microscopia ótica, ataque KOH.....	57
Figura 31 - Presença de nitretos de cromo em soldagem TIG autógena, microscopia eletrônica de varredura	58
Figura 32 - Junta soldada aço hiperduplex experimental, soldagem TIG autógena, microscopia ótica, ataque KOH.....	59
Figura 33 - Junta soldada em liga experimental de aço hiperduplex, soldagem TIG autógena, microscopia ótica, ataque KOH	60
Figura 34 - Percentual de ferrita presenta na junta soldada de uma liga experimental de aço hiperduplex	60
Figura 35 - Percentual de ferrita presenta na junta soldada de uma liga experimental de aço hiperduplex. (a) Sem metal de adição; (b) com metal de adição	61
Figura 36 - Aspectos macrograficos da seção transversal do cordão de quatro amostras: (a) corrente continua e temperatura de 25°C da chapa; (b) corrente pulsada e temperatura da chapa de 25°C; (c) corrente continua e temperatura da chapa de 7°C; (d) corrente pulsada e temperatura da chapa de 7°C.....	62
Figura 37 - Solda de selagem de tubos no espelho de um trocador de calor	63
Figura 38 - Exemplo do procedimento experimental da soldagem utilizado. Amostra (A) fixada na placa de castanhas (B) de um torno convencional, a tocha de soldagem TIG (C) fixada no porta ferramenta do torno de modo a ficar a 90° com a amostra a ser soldada.....	65
Figura 39 - Exemplo da regulagem da distância entre o eletrodo de tungstênio e a amostra realizada com um calibre de folga	66
Figura 40 - Esquema do perfil de variação da intensidade de corrente no arco pulsado.....	67
Figura 41 - Corpo de prova antes da soldagem, parte inferior da imagem, e após a soldagem, parte superior da imagem, onde se pode visualizar três cordões de solda	67

Figura 42 - Esquema utilizado para a localização do perfil de microdureza nas juntas soldadas. MB = metal de base; ZF = zona de fuzão	70
Figura 43 - Macrografia da junta soldada utilizando gás de proteção 1,5% N ₂ . Imagem ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 25x. MB formado por grãos alongados no sentido de laminação, ZF formada por grãos equiaxiais	76
Figura 44 - Macrografia da junta soldada utilizando gás de proteção 2,5% N ₂ . Imagem ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 25x. MB formado por grãos alongados no sentido de laminação, ZF formada por grãos equiaxiais	76
Figura 45 - Macrografia da junta soldada utilizando gás de proteção 3,5% N ₂ . Imagem ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 25x. MB formado por grãos alongados no sentido de laminação, ZF formada por grãos equiaxiais.	77
Figura 46 - Macrografia da junta soldada utilizando gás de proteção 4,5% N ₂ . Imagem ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 25x. MB formado por grãos alongados no sentido de laminação, ZF formada por grãos equiaxiais.	77
Figura 47 - Macrografia da junta soldada utilizando gás de proteção 5,5% N ₂ . Imagem ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 25x. MB formado por grãos alongados no sentido de laminação, ZF formada por grãos equiaxiais	78
Figura 48 - Macrografia das juntas soldadas utilizando gás de proteção variando de 1,5% N ₂ à 5,5% N ₂ . Aspectos ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 25x. MB formado por grãos alongados e ZF por grãos equiaxiais. Regiões escuras indicadas pelos círculos brancos identificadas como porosidades.....	79
Figura 49 - Micrografia do metal de base. Aspecto ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 1000x. Estrutura formada por lamelas alternadas das fases ferrita (α) e austenita (γ) típicas de processos de laminação. Austenita apresentando coloração entre marrom e azul e a ferrita coloração variando entre amarelo, verde a azul	81
Figura 50 - Micrografia do metal de base. MEV operando em modo BSE, sem ataque químico, 1000x. Estrutura formada por lamelas alternadas das fases	

ferrita (α) e austenita (γ) típicas de processos de laminação. Ferrita apresentando coloração mais escura e austenita coloração clara.

- Regiões pretas identificadas como porosidade82
- Figura 51 - Micrografia da região da ZTA, gás de proteção 4,5% N₂. Aspecto ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 200x. Estrutura do metal de base formada por lamelas alternadas das fases ferrita (α) e austenita (γ). Zona de fusão formada por grãos equiaxiais de ferrita com austenita preferencialmente no contorno de grão83
- Figura 52 - Micrografia da região da ZTA, gás de proteção 4,5% N₂. Aspecto ao MO, ataque eletroquímico NaOH, 1000x. Estrutura do metal de base formada por lamelas alternadas das fases ferrita (α) e austenita (γ). Zona de fusão formada por grãos equiaxiais de ferrita com austenita preferencialmente no contorno de grão.84
- Figura 53 - Micrografias da ZTA utilizando gás de proteção variando de 1,5% N₂ a 5,5% N₂. Aspectos a MO, ataque eletroquímico NaOH, 200x. Estrutura do metal de base formada por lamelas alternadas das fases ferrita (α) e austenita (γ). Zona de fusão formada por grãos equiaxiais de ferrita com austenita preferencialmente no contorno de grão86
- Figura 54 - Micrografias das ZTAs utilizando gás de proteção variando de 1,5% N₂ à 5,5% N₂. Aspectos a MO, ataque eletroquímico NaOH, 1000x. Austenita apresentando coloração entre marrom e azul e a ferrita coloração variando entre amarelo, verde a azul88
- Figura 55 - Micrografias das ZTAs utilizando gás de proteção variando de 1,5% N₂ à 5,5% N₂. MEV operando em modo BSE, sem ataque, 600x. Austenita apresentando coloração clara e ferrita tons de cinza. Pontos pretos identificados como porosidade89
- Figura 56 - Micrografias da zona de fusão utilizando gás de proteção variando de 1,5% N₂ a 5,5% N₂. Aspectos a MO, ataque eletroquímico NaOH, 100x. Austenita apresentando coloração marrom e a ferrita coloração variando entre amarelo, verde a azul. Aspecto formado por grãos de ferrita com a austenita se formando preferencialmente no contorno de grão da ferrita90
- Figura 57 - Micrografias da zona de fusão utilizando gás de proteção variando de 1,5% N₂ a 5,5% N₂. Aspectos a MO, ataque eletroquímico NaOH, 1000x.

Austenita apresentando coloração marrom e a ferrita coloração variando entre amarelo, verde a azul. Aspecto formado por grãos de ferrita com a austenita se formando preferencialmente no contorno de grão da ferrita	91
Figura 58 - Micrografias da zona de fusão utilizando gás de proteção variando de 1,5% N ₂ a 5,5% N ₂ . MEV operando em modo BSE, sem ataque, 1000x. Austenita apresentando coloração clara e ferrita tons de cinza. Pontos pretos identificados como porosidade. Aspecto formado por grãos de ferrita com a austenita se formando preferencialmente no contorno de grão da ferrita	92
Figura 59 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 1.000x. Observa-se a presença das fases ferrita e austenita	94
Figura 60 - Resultado de EDS acoplado ao MEV para uma região aleatória da fase austenita da imagem da Figura 001. Como esperado nota-se a presença de picos de Cr, Fe, Ni e Mo, sem a presença de substancias contaminantes	95
Figura 61 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 8.000x. Observa-se a presença de regiões escuras de pequenas dimensões	95
Figura 62 - Resultado de EDS acoplado ao MEV para uma das regiões de coloração preta da imagem da Figura 61. Nota-se similaridade com os picos da Figura 60, indicando que não se tratar de nenhuma inclusão.....	96
Figura 63 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 10.000x. Observa-se a presença de regiões com formato alongado no interior de um grão de austenita..	96
Figura 64 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 10.000x. Observa-se a presença de região com formato alongado no interior de um grão de austenita ...	97

Figura 65 - Resultado de EDS acoplado ao MEV para a região de coloração escura da imagem da Figura 64. Nota-se similaridade com os picos da Figura 60, indicando que não se tratar de nenhuma inclusão	97
Figura 66 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 2.000x. Observa-se a presença das fases ferrita e austenita	98
Figura 67 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 5.000x. Observa-se a presença das fases ferrita e austenita	99
Figura 68 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 20.000x. Observa-se a presença das fases ferrita e austenita	100
Figura 69 - Resultado de EDS acoplado ao MEV FEG para uma região aleatória da fase austenita da imagem da Figura 68. Como esperado nota-se a presença de picos de Cr, Fe, Ni e Mo, sem a presença de substâncias contaminantes	101
Figura 70 - Resultado de EDS acoplado ao MEV FEG para uma região aleatória da fase ferrita da imagem da Figura 68. Como esperado nota-se a presença de picos de Cr, Fe, Ni e Mo, sem a presença de substâncias contaminantes	102
Figura 71 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 2,5%N ₂ . MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 20.000x. Observa-se a presença das fases ferrita e austenita	103
Figura 72 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 2,5%N ₂ . MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO ₃ em ácido acético, 20.000x. Observa-se a presença das fases ferrita e austenita	104
Figura 73 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N ₂ . MEV FEG operando em modo SE, polimento	

eletrolítico com CrO₃ em ácido acético, 30.000x. Observa-se a presença de região com formato alongado no interior de um grão de austenita .105

Figura 74 - Resultado de EDS acoplado ao MEV FEG para a região de coloração escura da imagem da Figura 73. Nota-se similaridade com os picos das Figuras 69 e 70, indicando que não se tratar de nenhuma inclusão106

Figura 75 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N₂. MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO₃ em ácido acético, 10.000x. Observa-se a presença de regiões com formato alongado no interior de um grão de austenita107

Figura 76 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N₂. MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO₃ em ácido acético, 20.000x. Observa-se a presença de regiões com formato alongado no interior de um grão de austenita108

Figura 77 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 5,5%N₂. MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO₃ em ácido acético, 40.000x. Observa-se a presença de regiões com formato alongado no interior de um grão de austenita109

Figura 78 - Resultado de EDS acoplado ao MEV FEG para a região de coloração escura das imagens das Figuras 75, 76 e 77. Nota-se similaridade com os picos das Figuras 69 e 70, indicando que não se tratar de nenhuma inclusão110

Figura 79 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 2,5%N₂. MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO₃ em ácido acético, 20.000x. Observa-se a presença de uma região com formato alongado no interior de um grão de austenita111

Figura 80 - Micrografias da zona termicamente afetada, amostra com gás de proteção contendo 2,5%N₂. MEV FEG operando em modo SE, polimento eletrolítico com CrO₃ em ácido acético, 80.000x. Observa-se a presença de uma região com formato alongado no interior de um grão de austenita112

Figura 81 - Resultado de EDS acoplado ao MEV FEG para a região de coloração escura das imagens das Figuras 79 e 80. Nota-se similaridade com os

picos das Figuras 69 e 70, indicando que não se tratar de nenhuma inclusão	113
Figura 82 - Exemplo de imagem da micrografia obtida em MEV operando modo BSE, aberta em programa de processamento digital de imagem e histograma mono-modal da imagem.....	115
Figura 83 - Exemplo de imagem da micrografia obtida em MEV operando modo BSE, aberta em programa de processamento digital de imagem. Imagem após a utilização de filtro passa baixa onde se obteve um resultado satisfatório, gerando um histograma bi-modal.....	115
Figura 84 - Exemplo de imagem da micrografia obtida em MEV operando modo BSE, aberta em programa de processamento digital de imagem. Imagem após a utilização de filtro passa baixa onde se obteve um resultado insatisfatório, gerando um histograma mono-modal.....	116
Figura 85 - Exemplo de imagem da micrografia com ataque eletroquímico de NaOH aberta em programa de processamento digital de imagem e histograma da imagem de casa um dos canais de cores	117
Figura 86 - Exemplo de imagem da micrografia com ataque eletroquímico de NaOH. “A” - imagem antes utilização de filtro “passa – baixa <i>sigma</i> ” e “B” após a utilização. Na imagem “B” a presença de ruído aleatório foi reduzida .	118
Figura 87 - Imagem apresentada na Figura 85 após a utilização da etapa de segmentação. A fase ferrita foi convertida para preto e a fase austenita para branco. Nota-se a presença de ruídos na imagem, pequenos pontos pretos nas regiões brancas e pequenos pontos brancos nas regiões pretas.....	119
Figura 88 - Imagem apresentada na Figura 87, após eliminação de objetos e furos de pequenas dimensões, problemas gerados na etapa de segmentação. A fase ferrita possui coloração preta e a austenita branca.....	120
Figura 89 - Sobreposição das imagens das Figuras 87 e 85. É possível observar a qualidade das etapas de processamento digital de imagens, confirmando que a fase austenita foi convertida em branco e a ferrita em preto.....	121
Figura 90 - Fração volumétrica de austenita na zona de fusão para cada uma das condições de estudo, percentual de N ₂ variando de 1,5% a 5,5%.	122
Figura 91 - Fração volumétrica de austenita nas diferentes regiões da zona de fusão, superfície em azul, raiz da solda em cinza e região intermediária em	

laranja, para cada uma das condições de estudo, percentual de N₂ no gás de proteção variando de 1,5% a 5,5%. Nota-se uma relação entre o aumento do teor de N₂ no gás de proteção e o aumento da fração volumétrica da austenita. Também é possível observar que a superfície é a região com menor fração volumétrica de austenita e a raiz da solda a região com a maior fração volumétrica 122

Figura 92 - Elementos químicos presentes na fase ferrita, indicados pela análise de EDS acoplado ao MEV, para cada amostra testada, gás de proteção variando de 1,5% a 5,5% de N₂. Nenhuma impureza foi identificada .. 125

Figura 93 - Elementos químicos presentes na fase austenita, indicados pela análise de EDS acoplado ao MEV, para cada amostra testada, gás de proteção variando de 1,5% a 5,5% de N₂. Nenhuma impureza foi identificada .. 125

Figura 94 - Imagem observada no MEV modo SE. Fase austenita com coloração clara e ferrita com coloração escura. O ponto “1” indica a região de análise do detector de EDS acoplado ao MEV para a fase austenita, de forma análoga foram feitas as análises da ferrita..... 126

Figura 95 - Percentual de níquel presente na ferrita e austenita para as condições ensaiadas, gás de proteção variando de 1,5% a 5,5% de N₂ e metal de base. Comparando-se as fases ferrita e austenita de uma mesma amostra, nota-se que a variação dos elementos foi pequena..... 127

Figura 96 - Percentual de cromo presente na ferrita e austenita para as condições ensaiadas, gás de proteção variando de 1,5% a 5,5% de N₂ e metal de base. Comparando-se as fases ferrita e austenita de uma mesma amostra, nota-se que a variação dos elementos foi pequena..... 127

Figura 97 - Percentual de molibdênio presente na ferrita e austenita para as condições ensaiadas, gás de proteção variando de 1,5% a 5,5% de N₂ e metal de base. Comparando-se as fases ferrita e austenita de uma mesma amostra, nota-se que a variação dos elementos foi pequena . 128

Figura 98 - Perfil de microdureza da junta soldada para as condições ensaiadas, gás de proteção variando de 1,5% a 5,5% de N₂. Em todas as condições nota-se que não houve variação significativa do valor de dureza 129

Figura 99 - Amostra após ensaio de microdureza. Em destaque as penetrações de microdureza realizadas, desde o metal de base até a zona de fusão.. 130

- Figura 100 - Taxa de corrosão para as condições testadas. Teste por perda de massa segundo norma ASTM G48-99. Nota-se uma relação entre o aumento do teor de N_2 no gás de proteção e a melhoria na resistência a corrosão, muito embora, todas as amostras tenham apresentado baixa taxa de corrosão..... 132
- Figura 101 - Imagem da região do metal de base da amostra soldada com 2,5% N_2 no gás de proteção, utilizando Microscopia de Força Atômica no módulo de topografia. Amostra apenas polida. Observa-se pequenos “arranhões” na superfície. Não é possível notar as fases presentes 133
- Figura 102 - Imagem da região da zona de fusão da amostra soldada com 2,5% N_2 no gás de proteção, utilizando Microscopia de Força Atômica no módulo de topografia. Amostra apenas polida. Observa-se pequenos “arranhões” na superfície. Não é possível notar as fases presentes 133
- Figura 103 - Imagem da região do metal de base da amostra soldada com 2,5% N_2 no gás de proteção, utilizando Microscopia de Força Atômica no módulo de força magnética. Amostra apenas polida. O módulo de força magnética revelou as fases presentes, ferrita em tonalidade mais escura e austenita em tonalidade mais clara 134
- Figura 104 - Imagem da região da zona de fusão da amostra soldada com 2,5% N_2 no gás de proteção, utilizando Microscopia de Força Atômica no módulo de força magnética. Amostra apenas polida. O módulo de força magnética revelou as fases presentes, ferrita em tonalidade mais escura e austenita em tonalidade mais clara. Região em destaque possui geometria similar as regiões identificadas através do MEV FEG nas figuras 73 a 80..... 134

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Principais elementos de liga e suas solubilidades máximas nas fases ferrita e austenita.....	29
Tabela 02 - Composição química das fases ferrita e austenita em aços hiperduplex	35
Tabela 03 - Composição química da fase sigma em de aços hiperduplex.....	44
Tabela 04 - Composição química da fase Chi em aços hiperduplex.....	45
Tabela 05 - Composição química do aço UNS S32707	64
Tabela 06 - Parâmetros de soldagem	66
Tabela 07 - Gases de proteção utilizados para a soldagem. O número multiplicador de N representa o percentual de nitrogênio na mistura gasosa	68
Tabela 08 - Largura e penetração dos cordões de solda para as cinco condições testadas.....	74
Tabela 09 - Composição química por emissão óptica.....	74
Tabela 10 - Valores de microdureza e teste de hipóteses com distribuição t de Student.....	130

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	21
1	REVISÃO DA LITERATURA	24
1.1	Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis Duplex	24
1.2	Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Hiperduplex	27
1.2.1	<u>Fases Ferrita e Austenita</u>	28
1.2.2	<u>Fases Sigma e Chi</u>	36
1.2.3	<u>Nitretos e inclusões</u>	45
1.3	Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Hiperduplex	50
1.4	Soldagem dos Aços Inoxidáveis da Família Duplex	54
2	MATERIAIS E MÉTODOS	64
2.1	Metal de Base	64
2.2	Análise Química	64
2.3	Soldagem	65
2.4	Gás de Proteção para Soldagem	68
2.5	Preparação Metalográfica	68
2.6	Análise Macroscópica	69
2.7	Análise Microscópica	69
2.8	Análise Química Semiquantitativa	69
2.9	Ensaio de Microdureza Vickers (HV)	70
2.10	Microscopia de Força Atômica	71
2.11	Estereologia Quantitativa	71
2.12	Ensaio de Corrosão	71
2.13	Análise Estatística dos Resultados	72
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
3.1	Aporte Térmico	73
3.2	Análise Química	74
3.3	Macrografia	75
3.4	Aspectos Micrográficos	80
3.4.1	<u>Metal de Base</u>	80
3.4.2	<u>Zona termicamente afetada</u>	83
3.4.3	<u>Zona de Fusão</u>	90

3.4.4	<u>Precipitados</u>	93
3.5	Estereologia Quantitativa	114
3.6	Análise Química Semiquantitativa por EDS	124
3.7	Microdureza	129
3.8	Corrosão	131
3.9	Microscopia de Força Atômica	132
4	CONCLUSÃO	136
	REFERÊNCIAS	138

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis tiveram o início de sua produção industrial em torno de 1850, são ligas ferro-carbono, contendo no mínimo 11% de cromo, principal elemento responsável por conferir a esses materiais a excelente resistência a corrosão que possuem. Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com sua microestrutura em martensíticos, ferríticos, austeníticos e austeno-ferríticos.

Os aços inoxidáveis austeno-ferríticos, foram descobertos e patenteados na década de 30, também denominados aços duplex, devido a sua microestrutura formada por frações volumétricas balanceadas das fases ferrita e austenita [Charles, 1991]. Esses materiais possuem grande aplicação nas indústrias químicas, de petróleo e gás natural, de celulose, dentre outras. No entanto, até alguns anos atrás ainda encontravam algumas limitações para sua utilização, como por exemplo águas do mar em regiões quentes e ambientes sujeitos à corrosão química extremamente agressiva. Para tentar atender essa demanda, foi lançado no mercado a terceira geração dos aços inoxidáveis de estrutura duplex, denominados hiperduplex [Stenvall e Holmquist, 2008; Souza, et al., 2008; Jeon, et al., 2012a; Jeon, et al., 2013].

Os aços hiperduplex possuem maior quantidade de elementos de liga que as gerações anteriores, duplex e superduplex, com o objetivo de melhorar a sua resistência a corrosão. A classificação dos aços de estrutura austeno-ferrítica é feita baseada na resistência a corrosão das ligas, representada pelo PREn (*Pitting Resistance Equivalent number*). Ligas contendo PREn até 40 são classificadas como duplex, já ligas acima de 40 são classificadas como superduplex, e ligas em torno de 50 recebem a classificação de hiperduplex [Tavares, et al., 2010].

O interesse das indústrias pelos aços de estrutura austeno-ferrítica advém das suas boas propriedades mecânicas associadas a resistência à corrosão. Essas características são atribuídas a sua microestrutura [Charles, 1991]. Entretanto, quando esses materiais são expostos a tratamentos térmicos, processos de soldagem ou mesmo operações termo-mecânicas, pode ocorrer o desequilíbrio nas proporções de ferrita e austenita, bem como a precipitação de fases deletérias, nitretos ou carbonetos, prejudicando o desempenho desses materiais [Padilha, et al., 2007] [Kobayashi e Wolyneq, 1999]. A literatura aponta alguns valores limites na fração volumétrica das fases ferrita e austenita, como por exemplo: para Urena e

colaboradores (2007) a fase ferrita deve apresentar frações volumétricas entre 30 e 70 %, já segundo Menezes e colaboradores (2005) a fração volumétrica das fases pode variar entre 35 e 65 %.

As principais fases consideradas deletérias nos aços austeno-ferríticos são as fases sigma e chi. O surgimento dessas fases prejudica simultaneamente as propriedades de resistência à corrosão e resistência mecânica desses aços [Kobayashi e Wolynech, 1999; Padilha, et al., 2007; Martins e Casteletti, 2005; Zucato, et al., 2002; Kim, et al., 2013]. Frações volumétricas em torno de 3% de fase sigma já podem afetar de forma negativa as propriedades do material [Martins e Casteletti, 2009]. Outros autores já apontam valores diferentes, como por exemplo Norstrom e colaboradores (1981) que relataram que apenas 1% de fase sigma pode diminuir em 50% a energia absorvida durante um ensaio de impacto.

A avaliação da soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex é importante por se tratar da técnica mais comum e muitas vezes a única possível de ser utilizada para a união de componentes [Dias, 2012]. No caso especial da soldagem TIG autógena, objeto de estudo desse projeto, as principais dificuldades consistem em evitar a presença de elevados percentuais de ferrita e a formação de nitretos de cromo [Kim, et al., 2012b; Kotechi, 2010; Kim, et al., 2012a].

Esta pesquisa consistiu em estudar a eficácia da adição de nitrogênio no gás de proteção da soldagem TIG autógena no aumento da fração volumétrica da fase austenita formada na zona de fusão. Também foram analisados possíveis efeitos secundários indesejados dessa adição, tais como formação de fases deletérias e nitretos, além de alterações nas propriedades de dureza e na resistência à corrosão.

Cinco condições foram analisadas, para diferentes percentuais de nitrogênio adicionados ao argônio, no gás de proteção da soldagem, sendo esses percentuais 1,5%, 2,5%, 3,5%, 4,5% e 5,5%. A microestrutura resultante do processo de soldagem, assim como a possível presença de precipitados, foi caracterizada pelas técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Para a caracterização por MEV foram utilizados três equipamentos distintos: MEV de bancada, MEV convencional e MEV FEG, todos com sistema de EDS (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplado. A microscopia de força atômica foi utilizada nos modos topografia e força magnética. As juntas soldadas também foram submetidas a análise de microdureza Vickers, ensaio de corrosão por perda de massa segundo procedimento da norma ASTM G-48, análise química

quantitativa por emissão óptica e estereologia quantitativa por processamento digital de imagens.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis Duplex

Aços inoxidáveis são ligas de ferro-carbono contendo no mínimo 11% de cromo, elemento que é o principal responsável por conferir a estes materiais a sua principal característica, excelente resistência à corrosão. Existem relatos que desde 1821 experimentos adicionavam o cromo ao ferro, e era observado um aumento na dificuldade em se realizar a corrosão por ataque metalográfico. Aproximadamente em 1850 foram desenvolvidos e comercializados os aços inoxidáveis autênticos e martensíticos, por volta de 1920 iniciou-se a comercialização dos aços inoxidáveis ferríticos. No início do século XX, estudos na Alemanha e Inglaterra atribuíram o aumento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em meios ácidos à teoria da passivação. Esta teoria consiste na criação de uma camada de filme fino e aderente a superfície do material de um óxido rico em cromo, camada essa que é recomposta imediatamente em caso de rompimento [Padilha e Guedes, 1994].

Segundo Padilha e colaboradores (2007) os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com a sua microestrutura em quatro grupos:

- Martensíticos
- Ferríticos
- Austeníticos
- Duplex (austenítico-ferrítico)

Os primeiros relatos de aços inoxidáveis de microestrutura austeno-ferríticas datam de 1933, quando um provável equívoco na adição de elementos para a fusão de uma liga 18%Cr - 9%Ni - 2,5%Mo, teria resultado em um aço formado por uma matriz de austenita contendo uma alta fração volumétrica de ferrita, em 1935 a empresa Jacob Holtzer patenteou a descoberta. Esses aços seriam mais tarde denominados aços inoxidáveis duplex, devido a sua estrutura bifásica [Charles, 1991]. Por volta dos anos 90, foram introduzidos no mercado uma segunda geração desses aços, denominados aços superduplex, cuja resistência à corrosão por pite é melhor que a primeira geração. E mais recentemente, há poucos anos, foi lançada no mercado a terceira geração dos aços duplex, denominados de aços hiperduplex [Stenvall e Holmquist, 2008].

Uma classificação muito utilizada para aços inoxidáveis austeno-ferríticos e que os separa em duplex, superduplex e hiperduplex, é realizada através do PREn (*Pitting Resistance Equivalent number*). Ligas com conteúdo PREn até 40 são classificadas como duplex, já ligas acima de 40 são classificadas como superduplex, e ligas em torno de 50 recebem a classificação de hiperduplex [Tavares, et al., 2010]. A divisão entre as ligas superduplex e hiperduplex ainda não é bem definida, a literatura também apresenta ligas com PREn de 40 a 45 classificadas como superduplex, enquanto as ligas que variam de 45 a 50 classificadas como hiperduplex [IMOA, 2009 – apud Kim, et al., 2011]. O valor do PREn pode ser calculado de acordo com a Equação 01. O fator “X” de intensificação do nitrogênio, é normalmente apontado pela literatura como sendo 16 [Tavares, et al., 2010] [Kim, et al., 2012a], no entanto, alguns estudos apontam o valor de 30 [Kim, et al., 2012b]. Segundo Martins (2006) e Aguiar (2008), o coeficiente 30 seria utilizado para aços austeníticos, enquanto o 16 para aços tipo duplex.

$$\text{PREn} = \%Cr + 3,3 \%Mo + 1,65 \%W + X \%N \quad (\text{Equação 01})$$

Os aços inoxidáveis superduplex são com frequência aplicados em substituição a aços inoxidáveis super-austeníticos e ligas de níquel, devido ao seu menor custo e resistência à corrosão similares. Com esse objetivo os aços superduplex vêm sendo utilizados para diversas aplicações em indústrias químicas, de petróleo e gás natural, de celulose, dentre outras. Contudo, existem algumas limitações para as aplicações dos aços inoxidáveis superduplex, como por exemplo águas do mar em regiões quentes e ambientes sujeitos à corrosão química extremamente agressiva. Essas limitações levaram ao desenvolvimento dos aços hiperduplex, os quais se propõem a atender esta demanda do mercado [Stenvall e Holmquist, 2008; Souza, et al., 2008; Jeon, et al., 2012a; Jeon, et al., 2013].

Uma das principais propostas de aplicação para o aço hiperduplex é a construção de tubos umbilicais na área de exploração de petróleo em águas profundas [Chai, et al., 2009; Kivisakk, et al., 2009], estes tubos possuem a função de conectar a estação de controle da plataforma com os equipamentos alocados no fundo do mar (Figura 01), ficando assim submetidos a um ambiente corrosivo e grandes tensões, na ordem de 100 MPa (15.000 psi). Os tubos umbilicais são

normalmente fabricados em aços inoxidáveis superduplex, todavia, é necessário utilizar espessuras maiores, e por vezes revestimentos adicionais de proteção contra corrosão, acarretando um aumento de peso, que por vezes pode comprometer a sua utilização [Chai, et al., 2009]. A Figura 01 exemplifica uma situação na qual é considerado necessário o uso de aços com excelente resistência à corrosão e um menor peso de material, pois as tensões reinantes no sistema são elevadas.

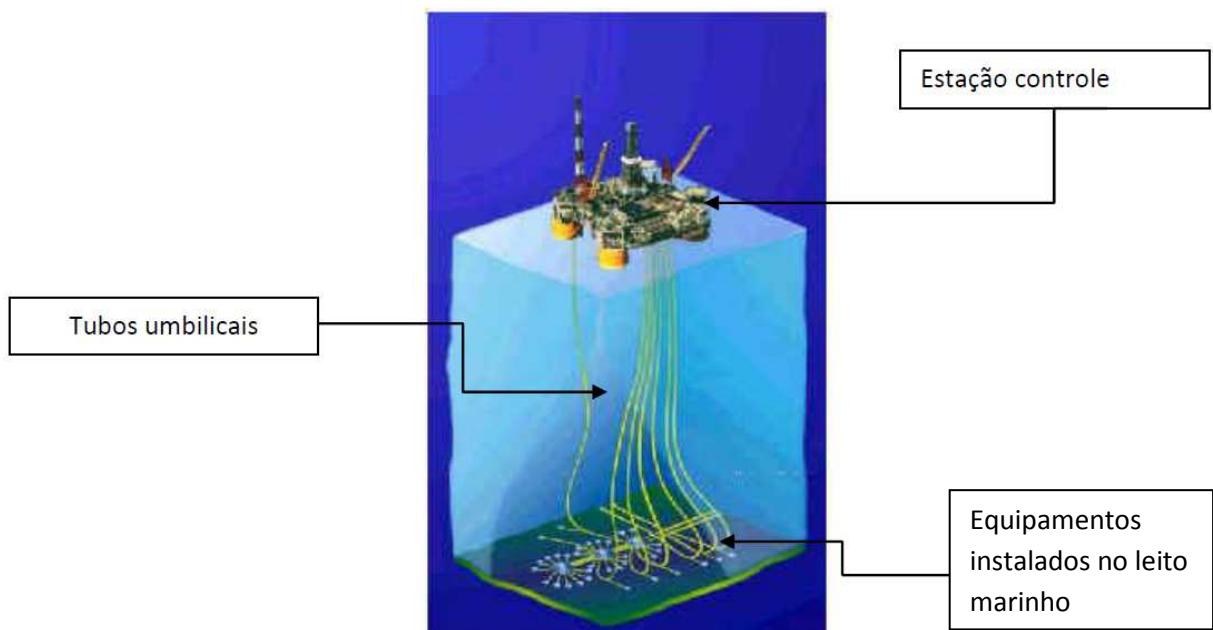


Figura 01 - Representação esquemática de extração de petróleo (Fonte: www.ien.gov.br, consulta em 01 de agosto de 2016) e no detalhe os tubos umbilicais que utilizam aço do tipo hiperduplex.

Outra aplicação dos aços hiperduplex é em tubos de trocadores de calor e caldeiras que estão expostas a situações de corrosão severas [Kim, et al., 2015]. O aço hiperduplex pode ser utilizado com o intuito de prolongar a vida útil do equipamento e diminuir os períodos entre as paradas para inspeção.

Os hiperduplex também encontram aplicações em bombas em unidades de destilação de refinarias de petróleo; sistemas de resfriamento em unidades de destilação de óleo cru; condensadores que utilizam a água do mar como fluido refrigerante; plantas para fabricação de ácido bórico e sais de boro [Goransson, et al., 2007].

Toda a família duplex desperta grande interesse industrial por possuírem como principal característica a presença simultânea de resistência mecânica e resistência à corrosão elevadas [Souza, et al., 2008]. Essas propriedades são

obtidas devido a sua estrutura duplex, isto é, formada por frações volumétricas aproximadamente iguais das fases ferrita e austenita [Nilsson, 1992]. A literatura aponta alguns valores limites na fração volumétrica das fases ferrita e austenita, como por exemplo: para Urena e colaboradores (2007) a fase ferrita deve apresentar frações volumétricas entre 30 e 70 %, já segundo Menezes e colaboradores (2005) a fração volumétrica das fases pode variar entre 35 e 65 %.

1.2 Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Hiperduplex

Assim como os demais aços inoxidáveis de estrutura duplex, os aços inoxidáveis hiperduplex devem possuir uma microestrutura bifásica formada por ferrita (Fe- α estrutura CCC) e austenita (Fe- γ estrutura CFC) em iguais proporções. Entretanto, quando expostos a grandes aportes de energia, como em tratamentos térmicos, processos de soldagem ou mesmo trabalho em altas temperaturas, o equilíbrio termodinâmico do sistema pode ser alterado, e este tende a migrar para um estado de menor energia, podendo ocorrer a precipitação de outras fases. Essas outras fases também podem ser formadas durante o processo de solidificação da liga, caso esse não venha a ser controlado corretamente. Devido à grande presença de elementos de liga nos aços de estrutura duplex, a precipitação de outras fases, que não a combinação ferrita alfa e austenita gama, é facilitada. As mais comuns de ocorrem nesses aços são: fase chi, fase sigma, nitretos ou carbonetos. E essas fases em geral irão atuar de forma deletéria, prejudicando as propriedades da liga [Padilha, et al., 2007; Kobayashi e Wolynech, 1999].

O diagrama de transformação-tempo-temperatura da Figura 02 apresenta as mudanças típicas que ocorrem em um aço de estrutura duplex, contudo, o mesmo pode ser alterado em função dos elementos de liga presentes e das suas quantidades [Aguiar, 2008; ASM, 1983]. Segundo Hall e Algie (1966), para alguns aços, curtos intervalos de tempo de exposição do material a altas temperaturas, na ordem de três minutos, podem acarretar a precipitação de fases deletérias.

Quando os aços de estrutura duplex são expostos a temperaturas entre 300 e 550°C, ocorre um processo de fragilização, o qual é intensificado na temperatura de 475°C, por isso recebe o nome de fragilização a 475°C. A fragilização ocorre devido à decomposição da ferrita em duas fases, uma rica em ferro (α_{Fe}) e outra rica em

cromo (α' – alfa linha) (Figura 02). A fase alfa linha provoca o aumento da dureza e da resistência mecânica, no entanto prejudica consideravelmente a tenacidade e a ductilidade [Pinto, 2009; Fontes, 2009; Sahu, et al., 2009].

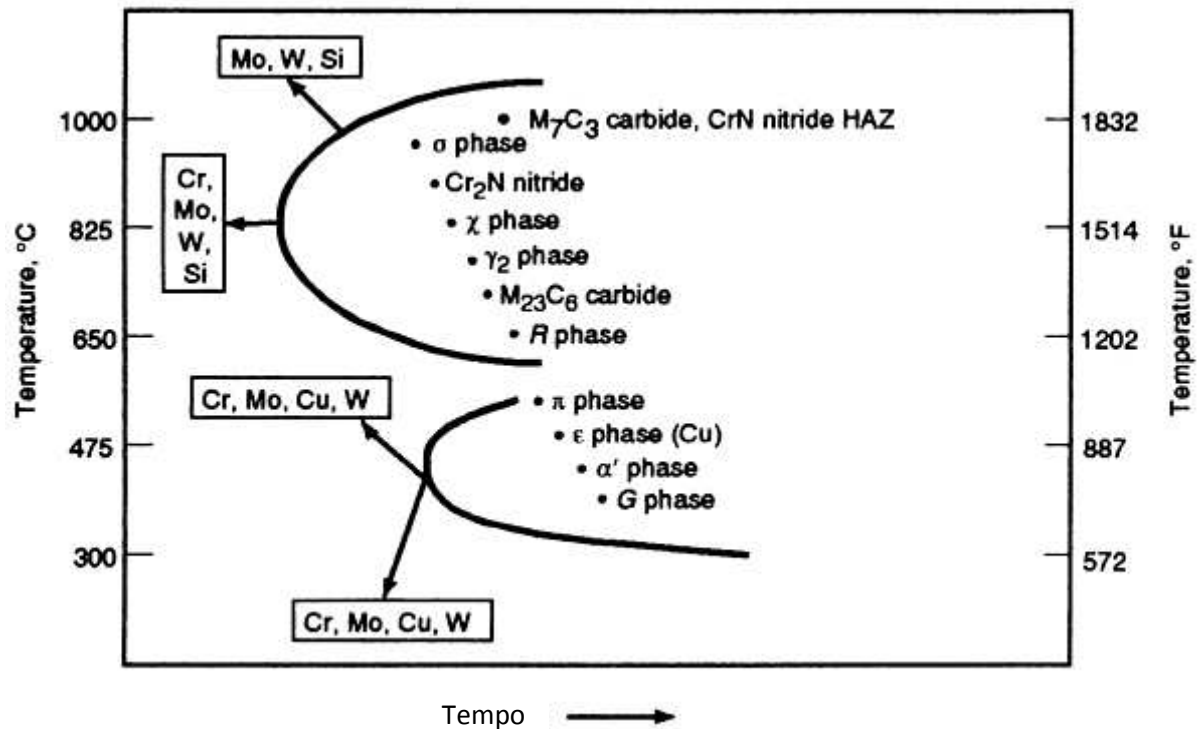


Figura 02 – Diagrama transformação-tempo-temperatura para um aço de estrutura duplex. [ASM, 1983]

1.2.1 Fases Ferrita e Austenita

Para se obter uma microestrutura com frações volumétricas balanceadas de ferrita e austenita, é necessário conseguir um balanço adequado entre os elementos estabilizadores da fase ferrita, denominados alfa-gênicos, como o cromo, o molibdênio, o titânio, o nióbio, o silício e o alumínio, e os elementos estabilizadores da fase austenita, denominados gama-gênicos, como o níquel, o manganês, o carbono e o nitrogênio [Martins e Casteletti, 2005; Padilha e Rios, 2002; Bush, et al., 2004; Nilson, 1992; Honeycombe, 1982]. A real contribuição de cada um desses elementos para a estabilização das fases ferrita ou austenita são expressas respectivamente, em cromo equivalente ou níquel equivalente, de acordo com as Equações 02 e 03 [ASTM, 2001]. Essas equações são fórmulas propostas pela norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), e outros autores

como Sanchez e colaboradores (2002) e Hammar e Svensson (1979) propõem outras metodologias de cálculo.

$$\% Cr_{eq} = Cr + 1,5 Si + 1,4Mo + Nb - 4,99 \quad (\text{Equação 02})$$

$$\% Ni_{eq} = Ni + 30C + 0,5Mn + 26N + 2,77 \quad (\text{Equação 03})$$

Apesar dos elementos estabilizadores de ferrita serem preferencialmente solubilizados por essa fase, assim como os elementos estabilizadores de austenita serem preferencialmente solubilizados pela austenita, a ferrita também pode solubilizar os elementos gamagênicos, assim como a austenita, os elementos alfa gênicos, sempre em menor proporção. A Tabela 01 apresenta alguns exemplos de solubilidade máxima nas fases ferrita e austenita para alguns elementos [Padilha, 2000].

Tabela 01 – Principais elementos de liga e suas solubilidades máximas nas fases ferrita e austenita.

Elemento	Raio atômico (A)	Estrutura	Peso atômico (g)	Solubilidade [% em peso]		Tipo de solução sólida
				Ferrita	Austenita	
Fe	1,26	CCC / CFC	55,58	----	----	----
C	0,77	C. Diam.	12,01	0,02	2,06	Intersticial
N	0,75	Complexa	14,01	0,1	2,8	Intersticial
Mn	1,26	CFC	54,94	3,5	100	Substitucional
Si	1,11	C. Diam.	28,09	14,5	2,15	Substitucional
Cr	1,27	CCC	52,00	100	12,5	Substitucional
Ni	1,24	CFC	58,71	8,0	100	Substitucional
Mo	1,39	CCC	95,94	37,5	1,6	Substitucional
W	1,39	CCC	183,85	33	3,2	Substitucional
Nb	1,46	CCC	92,91	1,8	1,4	Substitucional
Ti	1,47	HC / CCC	47,90	7,0	0,65	Substitucional
Cu	1,28	CFC	63,54	2,1	8,5	Substitucional

Fonte: [Padilha, 2000]

O mecanismo de solidificação normalmente encontrado nos aços inoxidáveis de estrutura duplex é a solidificação pela formação exclusivamente da ferrita e posterior nucleação da austenita já no estado sólido. Porém outros mecanismos menos comuns de solidificação podem ser encontrados, dependendo da composição da liga, como a completa solidificação da fase austenita e posterior

nucleação da ferrita ou ainda a solidificação das duas fases de forma simultânea [Alves, 2012; Padilha e Plaut, 2009].

Aços inoxidáveis de estrutura duplex são, geralmente, processados por laminação a quente, operação realizada em temperaturas entre 900 e 1200°C, o que acarreta grãos de ferrita e austenita alongados na direção da laminação. A energia de interface ferrita/austenita é menor que para ferrita/ferrita ou austenita/austenita, fator que favorece a formação de lamelas alternadas [Martins, 2006; Aguiar, 2008]. A textura do material após a laminação a quente depende da taxa de deformação utilizada no processo, da temperatura de laminação, e em casos de pequenas deformações, da orientação inicial dos grãos antes da deformação [Lima, et al., 2003]. A Figura 03 apresenta um aço hiperduplex UNS (*Unified Numbering System*) S33207 laminado a quente, com microestrutura composta por lamelas alternadas de ferrita e austenita.

Chai e colaboradores (2009) revelaram a microestrutura de um tubo fabricado em aço hiperduplex UNS S33207, a Figura 03 apresenta a microestrutura no sentido longitudinal e no sentido transversal da laminação. Segundo os autores a fase austenita apresenta-se com tonalidades mais clara, enquanto a fase ferrita tons de cinza, e o material possui aproximadamente 50% de austenita e 50% de ferrita. Os autores não descreveram a metodologia utilizada para a caracterização microestrutural.

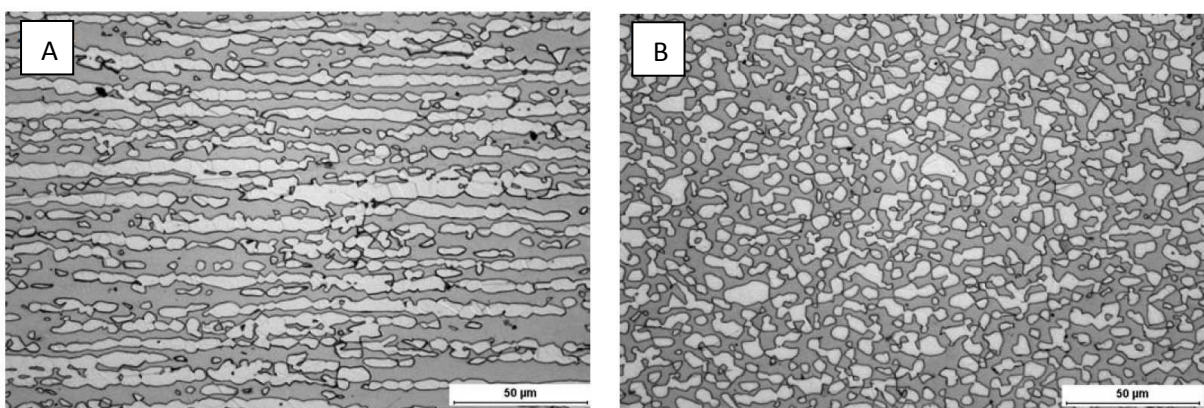


Figura 03 - Microestrutura do aço UNS S33207. “A” seção longitudinal; “B” seção transversal. Austenita – regiões mais claras; Ferrita – regiões cinza. [Chai, et al., 2009]

Tavares e colaboradores (2010) revelaram a microestrutura de um tubo de aço hiperduplex UNS S32707, fabricado por laminação. A Figura 04 apresenta o

resultado obtido. Nesta situação, os autores também não descreveram a metodologia utilizada para a caracterização.

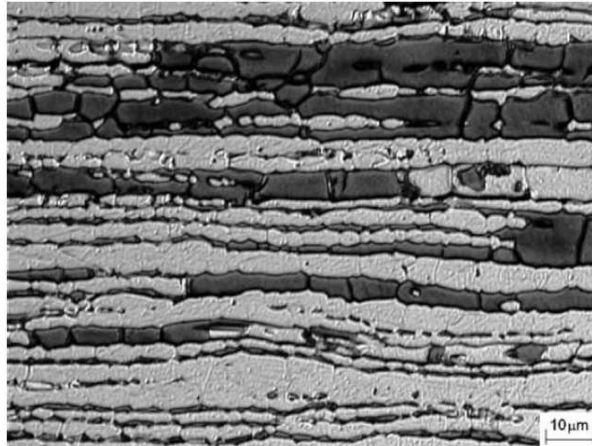


Figura 04 - Microestrutura do aço UNS S33207. Austenita – regiões mais claras; Ferrita – regiões em tons de cinza escuro. [Tavares, et al., 2010]

Kim e colaboradores (2011) realizaram estudos para o desenvolvimento de uma liga de aço hiperduplex experimental. A caracterização microestrutural foi realizada através de eletroquímico usando solução de 10% KOH e posterior observação em microscopia ótica (Figura 05). A fase ferrita pode ser observada em colorações mais escuras enquanto a fase austenita em tons mais claros. Os autores realizaram a quantificação das fases presentes de acordo com a ASTM E562 e obtiveram percentual de ferrita em torno de 50%. A mesma técnica de caracterização microestrutural, isto é, microscopia ótica com ataque eletroquímico de KOH, também foi utilizada em outros estudos do mesmo grupo, onde imagens de microscopia similares foram obtidas [Jang, et al., 2011; Kim, et al., 2012a; Kim, et al., 2012b]. Ha e colaboradores (2015) também utilizaram ataque eletroquímico com KOH para caracterização microestrutural do aço hiperduplex UNS S32750 e obtiveram resultado parecido, com uma coloração clara para a austenita e escura para a ferrita (Figura 06).

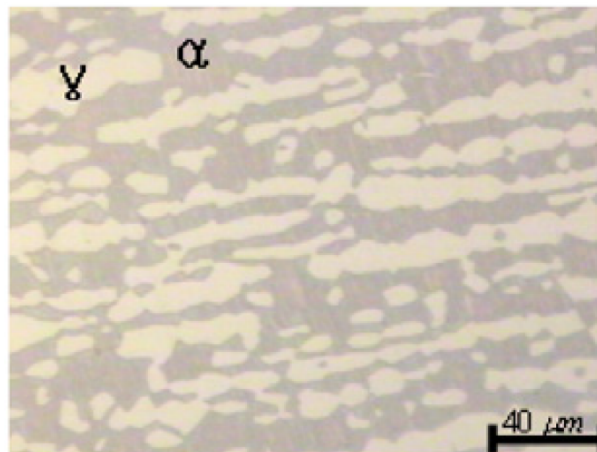


Figura 05 - Microestrutura de aço hiperduplex experimental. Austenita – regiões claras; Ferrita – regiões mais escuras. Imagem de microscopia ótica após ataque eletroquímico em solução 10% KOH. [Kim, et al., 2011]

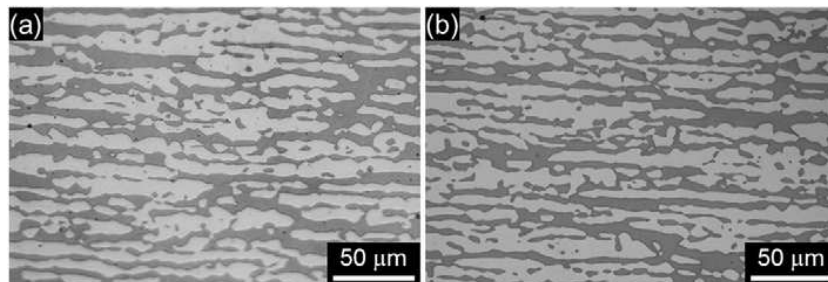


Figura 06 - Microestrutura do aço UNS S32750. Austenita – regiões claras; Ferrita – regiões mais escuras. Imagem de microscopia ótica após ataque eletroquímico em solução KOH. [Ha, et al., 2015]

Jeon e colaboradores, (2012b) realizaram a caracterização microestrutural de uma liga hiperduplex experimental por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando elétrons retroespalhados (modo BSE – *backscattered electrons*). Os autores atribuíram a coloração ligeiramente mais escura a fase austenita e a colocação mais clara a fase ferrita. Outro artigo do mesmo grupo apresentado por Kim e colaboradores (2013), também estudando uma liga experimental obteve resultado semelhante ao utilizar a mesma técnica de caracterização (Figura 07). Neste segundo estudo a fração volumétrica das fases foi determinada através de análise digital de imagem e o resultado indicou a presença de 53,9% de ferrita e 46,1% de austenita. A técnica de MEV operando em modo BSE também foi utilizada em outros estudos do mesmo grupo para caracterização microestrutural de aços com estrutura duplex, onde resultados similares foram obtidos [Jeon, et al., 2015; Jeon, et al., 2014a; Jeon et al, 2014b].

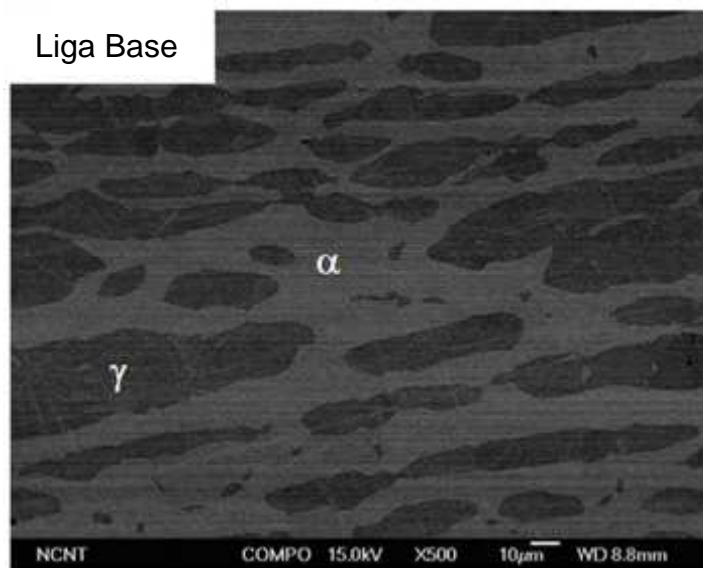


Figura 07 - Microestrutura de liga experimental de aço hiperduplex. Austenita – regiões escuras; Ferrita – regiões mais claras. Imagem de microscopia eletrônica de varredura, modo BSE. [Kim, et al., 2013]

Na caracterização microestrutural as imagens foram obtidas por MEV modo BSE, a imagem da microestrutura obtida possuirá contraste diferente para cada fase do material, pois os elétrons retroespalhados que emergem da amostra são dependentes do número atômico dos elementos presentes. Regiões com presença de elementos químicos de menor número atômico apresentar-se-ão com tons mais escuros, enquanto regiões com elementos de maior peso atômico possuirão tons mais claros [DINIZ, 2001]. Esta situação está relacionada com as diferentes interações entre os elétrons que incidem sobre a amostra nesta técnica de microscopia e os elementos químicos presentes. Das regiões com elementos de maior peso atômico emergirá maior quantidade de energia e, portanto, ficarão mais claras na imagem gerada. Assim, a coloração das fases ferrita e austenita dependerá essencialmente da composição química de cada uma das fases. Kobayashi e Wolynech (1999) aplicaram a técnica de MEV em modo BSE na caracterização de um aço duplex e obtiveram a fase austenita em coloração mais clara que a ferrita, resultado diferente dos estudos anteriormente apresentados (Figura 08).

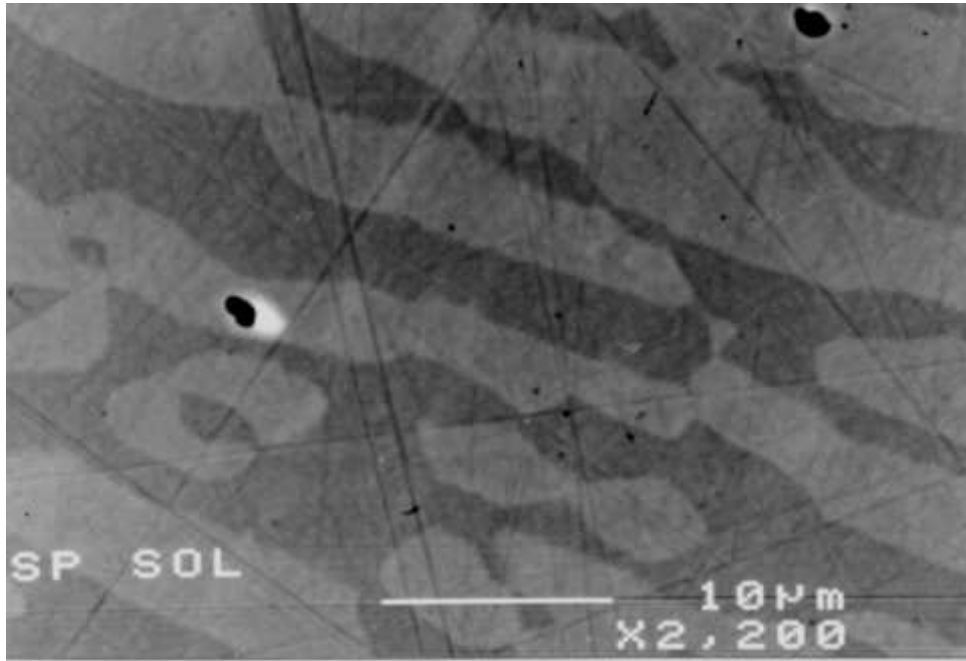


Figura 08 - Microestrutura do aço duplex AV2205. Austenita – regiões claras; Ferrita – regiões escuras. Imagem de MEV modo BSE [Kobayashi e Wolyneec, 1999]

Ha e colaboradores (2015) analisaram a influência da variação da composição química individual de cada uma das fases, ferrita e austenita, na resistência à corrosão do aço hiperduplex UNS S32750. Para alterar a composição química de cada uma das fases, os autores expuseram amostras do material à diferentes temperaturas, 1050, 1100, 1150, 1195, 1225 e 1260 °C sempre por 1 hora. A exposição do material a temperaturas elevadas favoreceu a difusão, causando alteração na composição química das fases ferrita e austenita, conforme pode ser observado na Tabela 02 – Fonte 05, que apresenta resultados comparando o mesmo material quando exposto a temperatura de 1050 e 1260 °C por 1 hora. Após caracterização microestrutural (Figura 09) os autores constataram que a exposição do material a temperaturas elevadas também alterou o tamanho médio de grão e a fração volumétrica das fases ferrita e austenita. Os grãos, assim como esperado, apresentaram maior crescimento para temperaturas mais elevadas, resultando em um tamanho médio maior. As frações volumétricas da fase ferrita variaram de 42 a 67%, sendo mais elevada, para maiores temperaturas de exposição. Os autores concluíram que quanto menor a diferença entre os valores do PREn individual de cada uma das fases ferrita e austenita, melhor será a resistência à corrosão do material [Ha, et al., 2015].

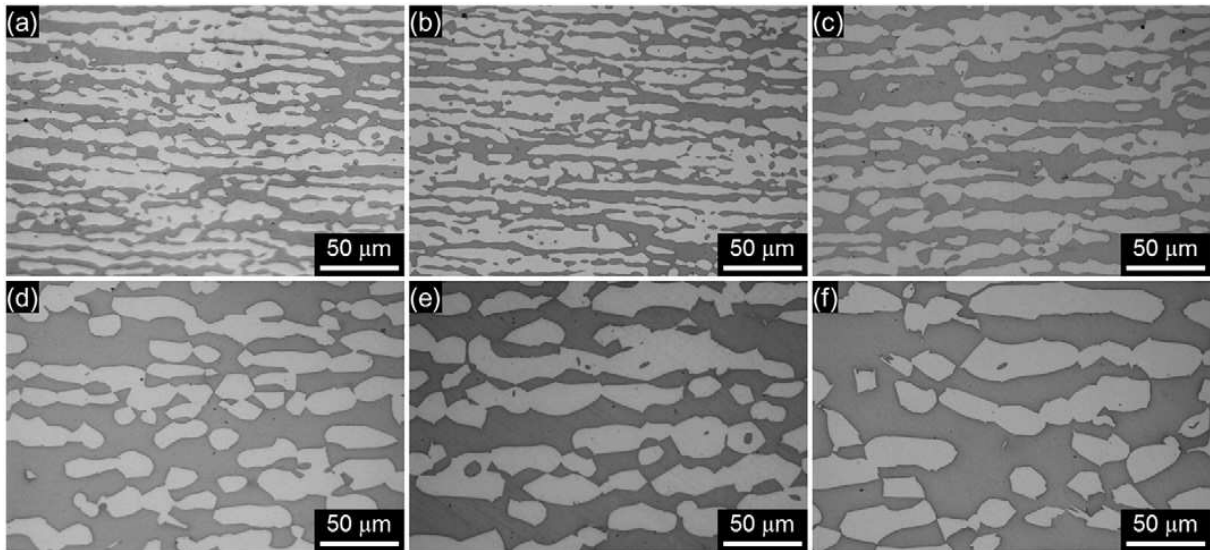


Figura 09 – Crescimento de grão do aço UNS S32750 exposto a altas temperaturas por uma hora. (a) 1050°C; (b) 1100°C; (c) 1150°C; (d) 1195°C; (e) 1195°C; (f) 1260°C. Microscopia ótica, ataque KOH. [Ha, et al., 2015]

Jeon e colaboradores (2013) também observaram os efeitos do crescimento de grão e do aumento da fração volumétrica de ferrita, quando o aço hiperduplex é exposto a altas temperaturas, neste estudo foi utilizada uma liga experimental de aço hiperduplex.

Vários pesquisadores utilizaram a técnica de EDS (*Energy Dispersive Epectroscopy*) para determinar a composição química das fases ferrita e austenita de forma individual. A Tabela 02 apresenta esses valores para diferentes ligas, em diferentes condições metalúrgicas.

Tabela 02 – Composição química das fases ferrita e austenita em aços hiperduplex

Material	Fases	Elemento químico (% em massa)				
		Fe	Cr	Mo	W	Ni
Liga experimental – 1020 °C – 5h ^{*1}	Ferrita	49,2	30,3	6,4	9,3	4
	Austenita	57,6	26,7	1,9	3,0	8,6
Liga experimental ^{*2}	Ferrita	-----	28,30	3,04	3,87	-----
	Austenita	-----	25,14	1,90	2,37	-----
Liga experimental – TIG autógena, Ar ^{*3}	Ferrita	-----	27,82	2,81	3,54	6,33
	Austenita	-----	24,40	1,80	2,24	10,1
Liga experimental – TIG autógena, Ar + 2%N ₂ ^{*3}	Ferrita	-----	28,47	3,03	3,82	5,80
	Austenita	-----	24,97	1,94	2,42	9,20
Liga experimental –	Ferrita	56,0	29,1	6,2	-----	-----

1020 °C – 5h ^{*4}	Austenita	57,2	25,8	3,8	-----	-----
Liga experimental +W – 1020 °C – 5h ^{*4}	Ferrita	55,8	28,7	3,2	4,2	-----
	Austenita	58,0	25,9	2,0	2,6	-----
UNS S32750 1050 °C – 1h ^{*5}	Ferrita	-----	28.36	4,95	-----	5,80
	Austenita	-----	24.50	3,54	-----	8,46
UNS S32750 1260 °C – 1h ^{*5}	Ferrita	-----	25.19	4,10	-----	6,51
	Austenita	-----	24.37	2,91	-----	8,47

*1- Fonte: Jeon et al, 2012 -115

*2- Fonte: Jang et al, 2011 -116

*3- Fonte: Kim et al, 2014 -117

*4- Fonte: Jeon et al, 2012 -118

*5- Fonte: Ha et al, 2015 - 121

As fases ferrita a austenita podem possuir deferentes percentuais dos elementos de liga, de acordo com a composição química do aço. No entanto, a fase ferrita sempre possuirá maior percentual de cromo e molibdênio comparativamente com a fase austenita, assim como a austenita quando comparada com a ferrita possuirá maior percentual de níquel.

1.2.2 Fases Sigma e Chi

As principais fases consideradas deletérias nos aços austeno-ferríticos são as fases sigma e chi. O surgimento dessas fases prejudica simultaneamente as propriedades de resistência à corrosão e resistência mecânica desses aços [Kobayashi e Wolynec, 1999; Padilha, et al., 2007; Martins e Casteletti, 2005; Zucato, et al., 2002; Kim, et al., 2013]. Devido as fases sigma e chi serem ricas em cromo e molibdênio, aços inoxidáveis com altos teores desses elementos tendem a formar essas fases de forma mais intensa [Nilson, 1992]. Altos teores de níquel também aceleram a formação da fase sigma, pois aumentam a instabilidade termodinâmica da ferrita, quando exposta a altas temperaturas [Vurobi e Mitsuyuki, 2008].

Frações volumétricas em torno de 3% de fase sigma já podem afetar de forma negativa as propriedades do material [Martins e Casteletti, 2009]. Outros autores já apontam valores diferentes, como por exemplo Norstrom e colaboradores (1981) que relataram que apenas 1% de fase sigma pode diminuir em 50% a energia absorvida durante um ensaio de impacto.

Vários trabalhos publicados indicam que a nucleação da fase sigma ocorre na interface das fases ferrita e austenita e cresce para o interior da fase ferrita [Brandi e Padilha, 1992; Maehara, et. al., 1983; Barbosa, et. al., 1976 apud Magnabosco, 2009]. O crescimento da fase sigma em direção a fase ferrita e não em direção a austenita, pode ser explicado pelo fato da ferrita possuir maiores teores de cromo e molibdênio, elementos nos quais a fase sigma é ávida e rica. A temperatura de formação da fase sigma varia fortemente de um aço para outro, dependendo da composição química de cada um, geralmente estando entre 600 e 1000°C [Nilsson, 1992]. O mecanismo de formação da fase sigma ainda encontra algumas divergências na literatura, Brandi e Padilha (1992 apud Magnabosco, 2009) e Maehara e colaboradores (1983) propuseram que a formação da fase sigma ocorre pela decomposição eutetóide da ferrita em sigma e austenita secundária. Já segundo Barbosa e colaboradores (1976), a fase sigma seria formada por dois mecanismos; a decomposição eutetóide mencionada anteriormente, que ocorreria preferencialmente em temperaturas variando de 700 a 800 °C; e por precipitação a partir da ferrita para temperaturas próximas de 900°C [Barbosa, et al., 1976, apud Magnabosco, 2009].

Chandra e Kushlmayr (1988) relatam que o processo de deformação a quente, como na laminação que é largamente utilizada na fabricação de tubos de aços duplex, introduz defeitos na rede cristalina dos aços. E esses defeitos são pontos de nucleação da fase sigma quando o material é exposto a altas temperaturas.

Vander-Voort (1986) propôs que para longo tempo de exposição às altas temperaturas, a fase sigma pode se precipitar também nas interfaces austenita/austenita para alguns aços duplex.

O efeito negativo da fase sigma nas propriedades mecânicas pode ser explicado devido esta fase possuir elevada dureza, causando fragilização do material. Já o efeito negativo na resistência à corrosão, deve-se a formação da austenita secundária, que pode ocorrer simultaneamente à precipitação da fase sigma, a qual é pobre em Cr e Mo e possui um PREn baixo, prejudicando a resistência à corrosão [Barbosa, et al., 1976, apud Magnabosco, 2009]. Segundo Truman e Pirt (1983) a diminuição da resistência a corrosão seria uma consequência do empobrecimento de cromo e molibdênio na matriz.

A fase chi é um composto intermetálico, de elevada dureza e rico em molibdênio sempre formada em menor quantidade que a fase sigma, e aparece geralmente no contorno dos grãos de ferrita. Os efeitos deletérios nas propriedades dos materiais são similares aos da fase sigma. A região da matriz em torno da fase chi torna-se pobre em molibdênio, prejudicando a resistência a corrosão [Kim, et al., 2012].

Cério e tungstênio são elementos que tendem a retardar a formação da fase sigma [Kim, et al., 2013; Jeon, et al., 2012]. O tungstênio apesar de retardar a formação da fase sigma, acelera a formação da fase chi [Jeon, et al., 2012].

Kim e colaboradores (2013) estudaram a influência da adição de cério em uma liga experimental de aço hiperduplex. Os autores propuseram quatro ligas experimentais: uma sem adição de cério (nomeada Liga Base); uma com baixo teor de cério, 0,0055% em peso (nomeada L-Ce); uma com médio teor de cério, 0,0110% (nomeada M-Ce); e outra com alto teor de cério, 0,0450% (nomeada H-Ce). As microestruturas das Figuras 10 e 11 apresentam os resultados obtidos para cada uma das ligas quando as mesmas foram expostas a altas temperaturas por 3 min, 10 min e 30 min. Os autores concluíram que a adição de cério retardou a formação de fase sigma quando o material foi exposto a altas temperaturas, conforme a Figura 12. Contudo, o estudo indicou haver um percentual ideal para a adição de cério, caso esse percentual seja ultrapassado o efeito benéfico de inibir a formação da fase sigma é anulado. Esse comportamento foi atribuído pelos autores a forma como o cério se distribui na matriz, em baixas e médias concentrações o cério encontra-se em solução sólida, mas para altos teores são formados precipitados, não se comportando beneficemente.

A caracterização microestrutural das Figuras 10 e 11 de Kim e colaboradores (2013) foi realizada em amostras polidas, sem ataque químico, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) operando em modo de elétrons retroespalhados (BSE). Nessas imagens, as fases ferrita e austenita apresentam-se em tons de cinza claro e escuro, respectivamente. Em acréscimo, a fase sigma aparece com coloração cinza brilhante e a fase chi com coloração branca. Assim, as fases ricas em Cr e Mo são as mais claras, pois tem maior peso atômico.

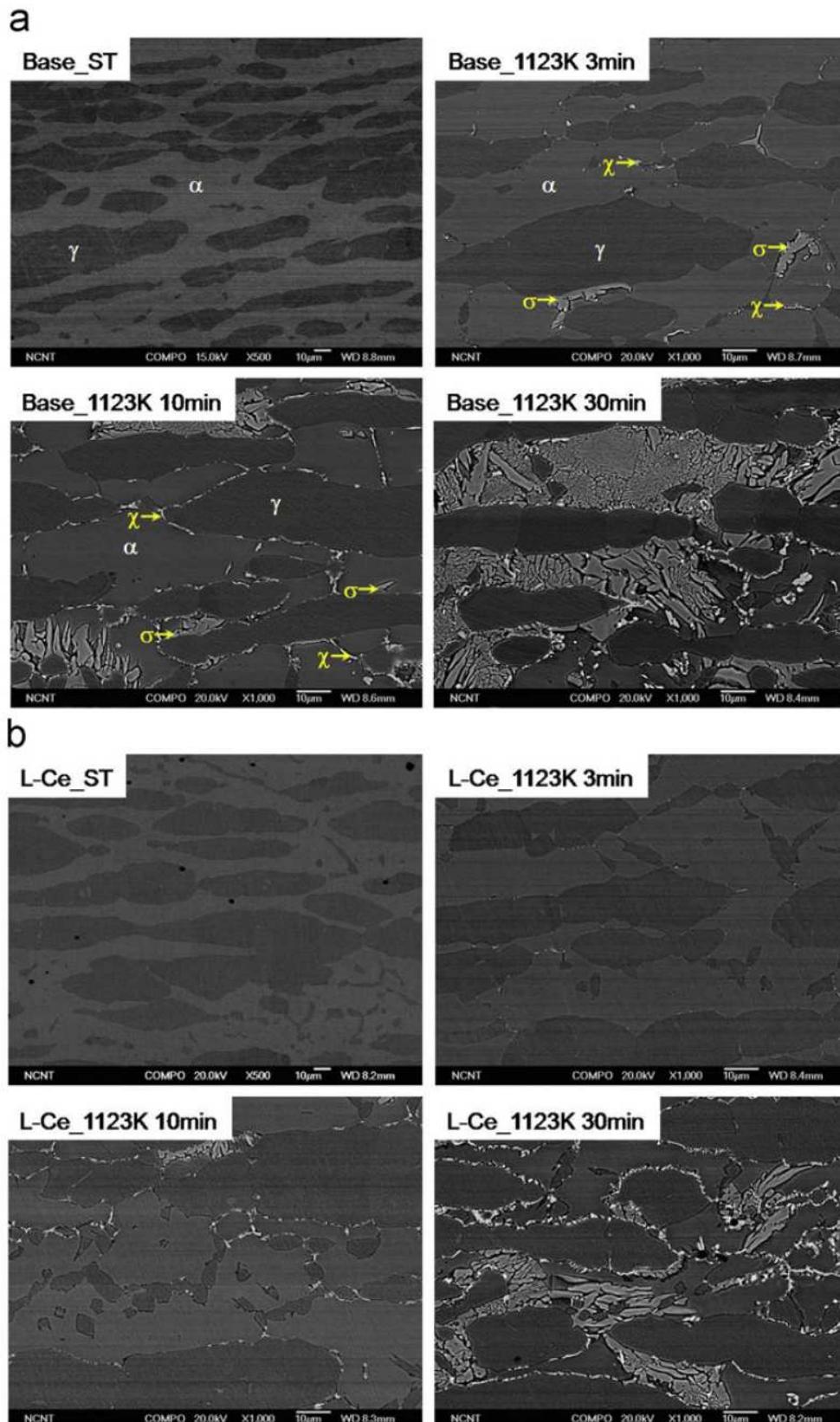


Figura 10 - Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Ce. “a” Liga base; “b” liga com baixo teor de cério. Austenita – regiões escuras; Ferrita – cinza claro; Sigma – cinza brilhante; Chi – Branco. Imagem de MEV modo BSE. [Kim, et al., 2013]

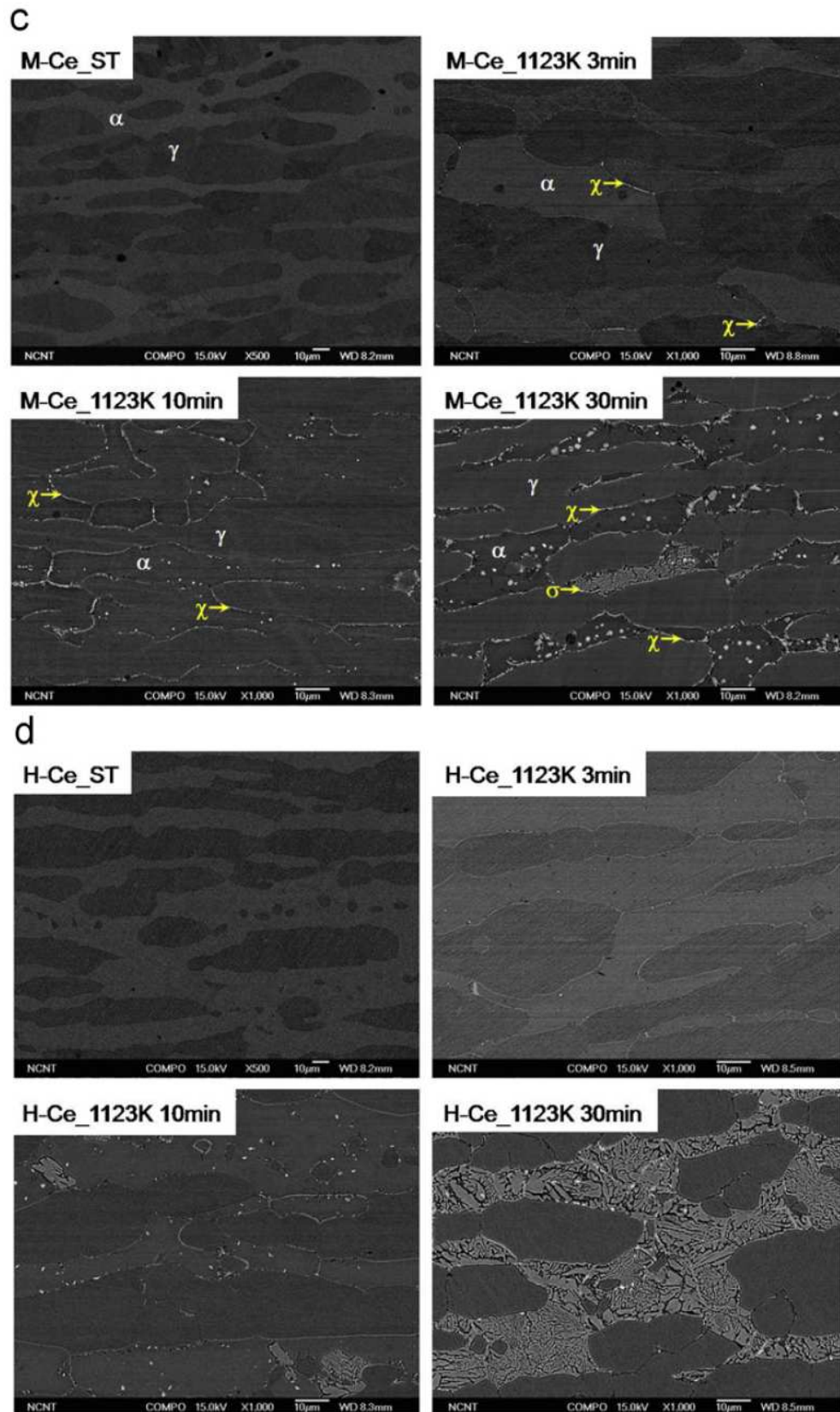


Figura 11 - Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Ce. “c” Liga com médio teor de cério; “d” liga com alto teor de cério. Austenita – regiões escuras; Ferrita – cinza claro; Sigma – cinza brilhante; Chi – Branca. Imagem de MEV modo BSE. [Kim, et al., 2013]

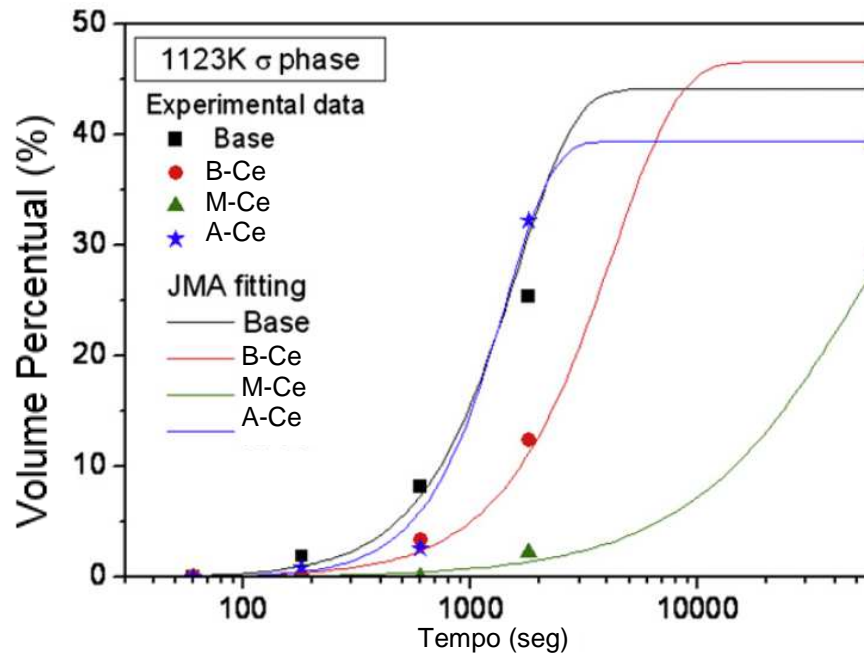


Figura 12 – Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Ce na cinética de precipitação da fase sigma. [Kim, et al., 2013]

Jeon e colaboradores (2012) avaliaram que a presença de tungstênio como elemento de liga inibe a formação da fase sigma, quando o material é exposto a altas temperaturas. Como efeito secundário, a adição do tungstênio parece aumentar o surgimento da fase chi. Estes resultados podem ser observados na Figura 13, e no gráfico da Figura 14 a quantidade total das fases deletérias. Os autores concluíram que a resistência a corrosão do aço hiperduplex melhorou com a adição de tungstênio, pois a quantidade total de fases deletérias (sigma + chi) diminuiu (Figura 14 c).

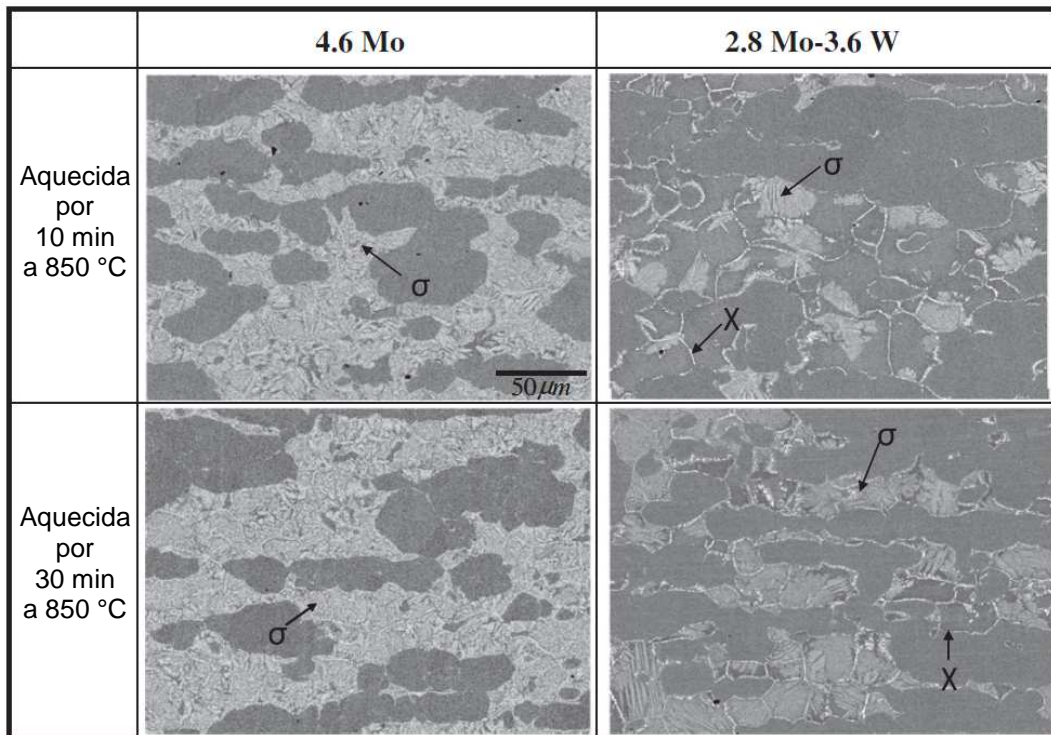


Figura 13 – Precipitação da fase sigma em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de W. Austenita – regiões escuras; Ferrita – regiões mais claras. Imagem MEV modo BSE. [Jeon, et al., 2012]

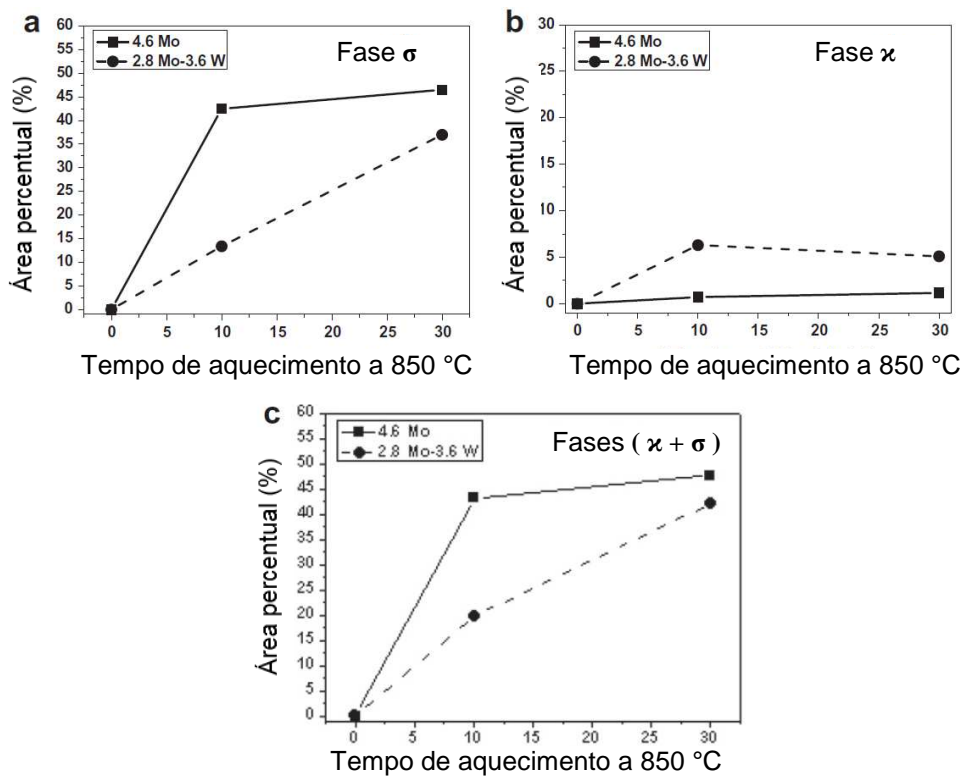


Figura 14 – Precipitação das fases sigma e chi em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de W. [Jeon, et al., 2012]

Apesar de não ter sido localizado nenhum trabalho publicado com aço hiperduplex que tenha realizado a caracterização microestrutural da fase sigma através de ataque eletroquímico e microscopia ótica, a literatura aponta para o sucesso dessas técnicas em aços duplex e superduplex. Diversos trabalhos utilizam ataques com reagentes à base de hidróxido de potássio (KOH) para caracterização da fase sigma, obtendo imagens coloridas, em que a fase sigma apresenta-se com coloração mais escura que as demais. Destacam-se os trabalhos Giraldo (2001) - Figura 15, Magnabosco (2001) - Figura 16, Elmer e colaboradores (2007) - Figura 17 e Rossitti (2000) - Figura 18. Nas Figuras 17 e 18 são identificadas a fase sigma e as fases ferrita e austenita, já nas Figuras 15 e 16, apenas a fase sigma foi “atacada”. Rossitti (2000) também destacou a utilização de ataque químico à base de NaOH (hidróxido de sódio) para caracterização da fase sigma.

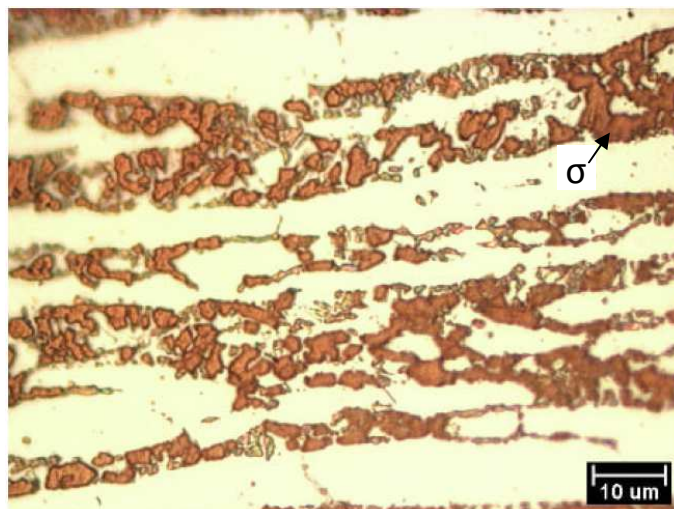


Figura 15 – Fase sigma revelada pelo reagente KOH [Giraldo, 2001].

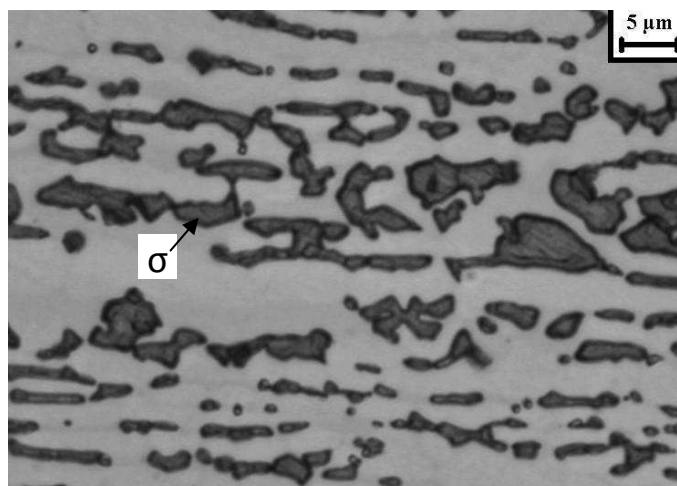


Figura 16 – Fase sigma revelada pelo reagente KOH [Magnabosco, 2001].

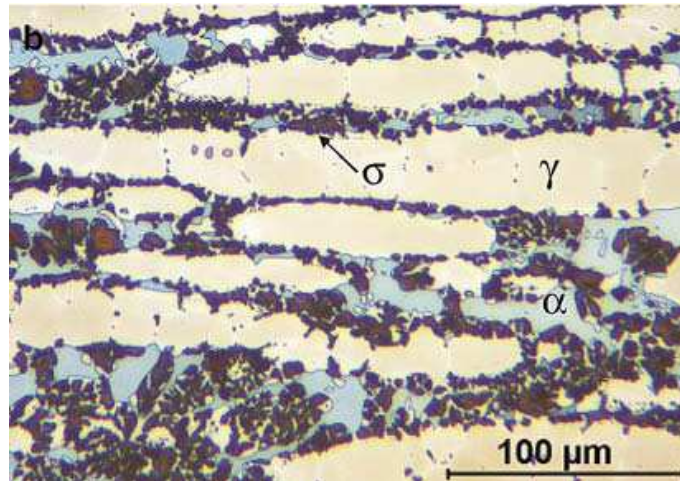


Figura 17 – Fase sigma revelada pelo reagente KOH [Elmer, et al., 2007].



Figura 18 – Fase sigma revelada pelo reagente KOH [Rossitti, 2000].

Vários pesquisadores utilizaram a técnica de EDS para determinar a composição química das fases sigma e chi em aços hiperduplex. As Tabelas 03 e 04 apresentam alguns destes resultados para as fases sigma e chi, respectivamente.

Tabela 03 – Composição química da fase sigma em de aços hiperduplex

Material	Elemento químico (% em massa)			
	Fe	Cr	Mo	W
Liga experimental – 1020 °C – 5h ^{*1}	54,7	30,2	9,3	-----
Liga experimental +W – 1020 °C – 5h ^{*1}	54,2	29,1	4,6	5,5
Liga experimental 1060 °C – 30min ^{*2}	55,1	32,2	4,3	4,9

*1- Fonte: Jeon et al, 2012 -118

*2- Fonte: Jeon et al, 2013 -123

Tabela 04 – Composição química da fase chi em aços hiperduplex

Material	Elemento químico (% em massa)			
	Fe	Cr	Mo	W
Liga experimental – 1020 °C – 5h ^{*1}	51,7	27,6	15,8	-----
Liga experimental +W – 1020 °C – 5h ^{*1}	45,4	25,5	10,9	13,3
Liga experimental 1060 °C – 30min ^{*2}	45,6	32,2	10,9	13,4

*1- Fonte: Jeon et al, 2012 -118

*2- Fonte: Jeon et al, 2013 -123

As composições químicas das fases sigma e chi são dependentes da composição química da liga onde essas fases se formaram. No entanto, a fase sigma sempre possuirá maior percentual de cromo e molibdênio comparativamente as fases ferrita e austenita. Assim como a fase chi possuirá maior percentual de molibdênio que as fases ferrita, austenita e sigma.

1.2.3 Nitretos e inclusões

De maneira geral, a literatura sobre aços inoxidáveis austeno-ferríticos aponta que a presença dos nitretos afetam de forma negativa a resistência à corrosão dessas ligas. O nitreto de cromo é o mais comum de se formar, devido à esses aços possuírem alto teor deste elemento [Jang, et al., 2011; Jeon, et al., 2012b; Kim, et al., 2014].

Juntas soldadas com alta fração volumétrica de ferrita, assim como a grande presença de nitrogênio, favorecem a precipitação de nitretos de cromo [Jang, et al., 2011; Kim, et al., 2014; Kim, et al., 2012a]. Outro fator que favorece a precipitação de nitretos de cromo é a adição de cobre como elemento de liga no aço hiperduplex [Jeon, et al., 2012b].

Além dos nitretos é comum a formação de inclusões nos aços inoxidáveis duplex, isso ocorre devido ao grande número de elementos de liga presentes. Os efeitos das inclusões podem ser os mais diversos possíveis, dependendo da sua composição, geometria e distribuição [ASM, 1989].

Jeon e colaboradores (2012b) publicaram estudo sobre a influência da adição de cobre nos aços hiperduplex. A Figura 19 apresenta a microestrutura de uma liga experimental usada pelos autores, sem cobre, e dessa mesma liga com adição de

cobre, para a condição recozida e após exposição a altas temperaturas. Quando o material é exposto a altas temperaturas, observou-se a presença de nitretos de cromo, regiões escuras e alongadas. Essa formação apenas foi observada na liga com adição de cobre. A caracterização microestrutural foi realizada em amostra apenas polida por microscopia eletrônica de varredura operando em modo de elétrons retroespalhados. Os resultados de testes de corrosão estão na Figura 20, onde nota-se a redução da resistência à corrosão devido a presença dos nitretos de cromo.

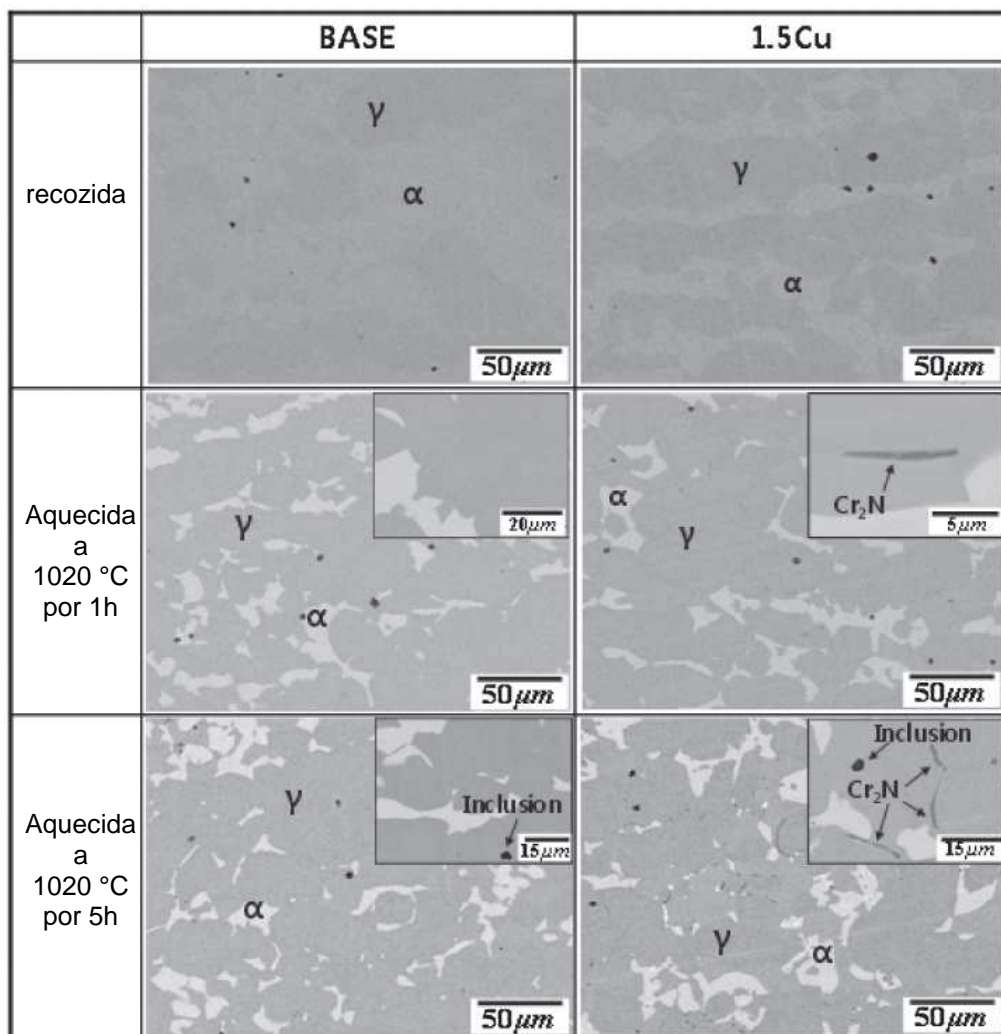


Figura 19 – Precipitação dos nitretos de cromo em aço hiperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Cu. [Jeon, et al., 2012b]

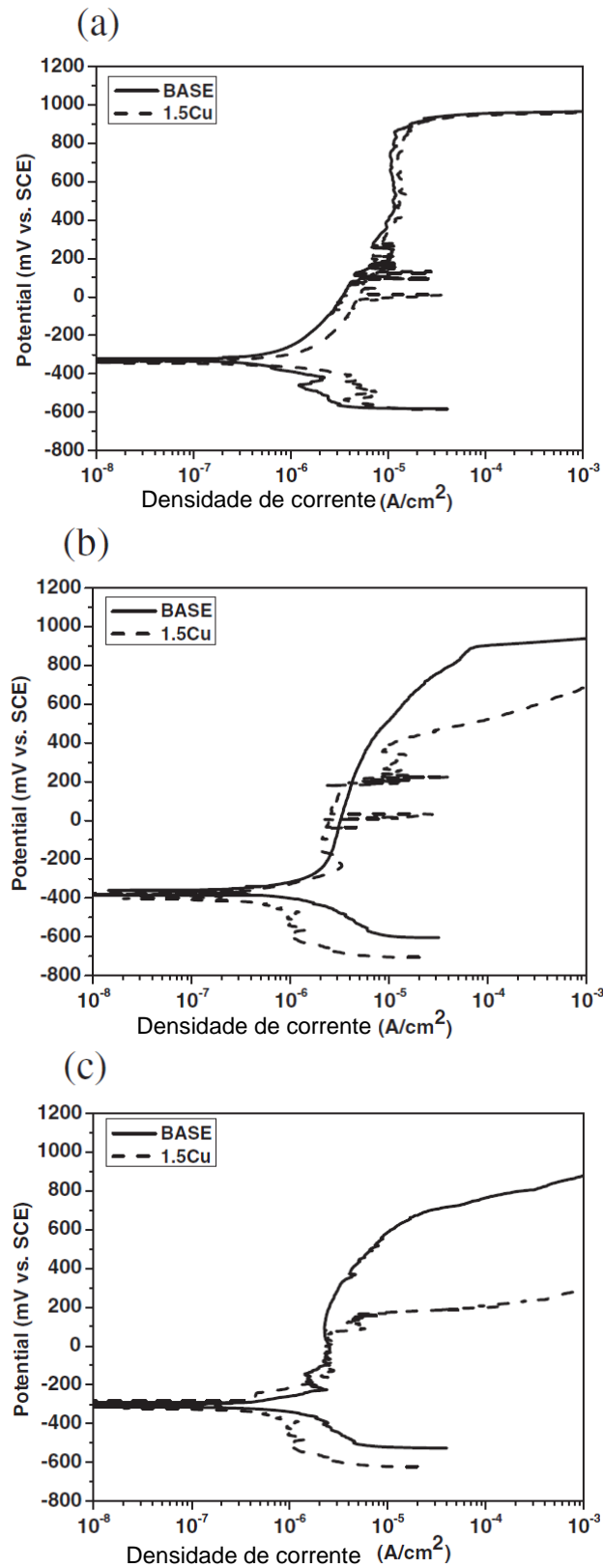


Figura 20 – Teste de corrosão em aço niperduplex exposto a altas temperaturas, influência da adição de Cu. Exposição a 1293K por: (a) 0h; (b) 1h; (c) 5h. [Jeon, et al., 2012b]

Jang e colaboradores (2011) caracterizaram nitreto de cromo em aço hiperduplex por microscopia de transmissão (Figura 21). As Figuras 21 “b” e “d” evidenciam que as regiões que circundam os nitretos são pobres em cromo, o que prejudica a resistência à corrosão. O efeito do empobrecimento de cromo ao redor dos nitretos também foi comprovado por Kim e colaboradores (2014) em um estudo similar.

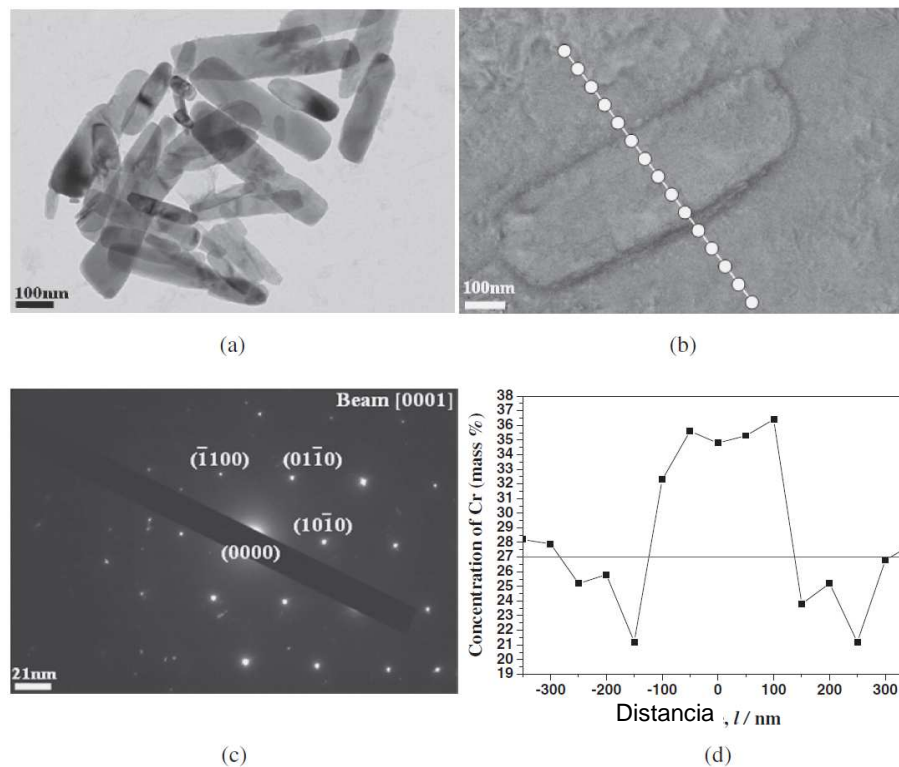


Figura 21 – Caracterização de nitreto de cromo presente em aço hiperduplex por microscopia de transmissão. (a) morfologia do Cr_2N , técnica de réplica de carbono; (b) morfologia do Cr_2N , técnica de filmes finos; (c) difração; (d) análise química em linha do teor de cromo. [Jang, et al., 2011]

Jeon e colaboradores (2015) investigaram os efeitos da adição de cério na microestrutura e na resistência à corrosão de um aço experimental hiperduplex. Para tal, realizaram experimentos em duas ligas, uma contendo 0,019% em peso de cério (Figura 22) e outra sem a adição de cério (Figura 23). Como observado nas microscopias obtidas, os autores encontraram diversos precipitados, que ao serem analisados pela técnica de EDS (Tabela 04 – Fonte 3) foram identificados como óxidos de Cr, Mn, Fe, Al; e óxidos ricos em Ce (na liga que continha cério). Todos os óxidos apresentaram-se como pontos escuros, exceto os óxidos de cério com

coloração branca. Os autores indicaram a melhoria da resistência à corrosão na liga contendo adição de cério.

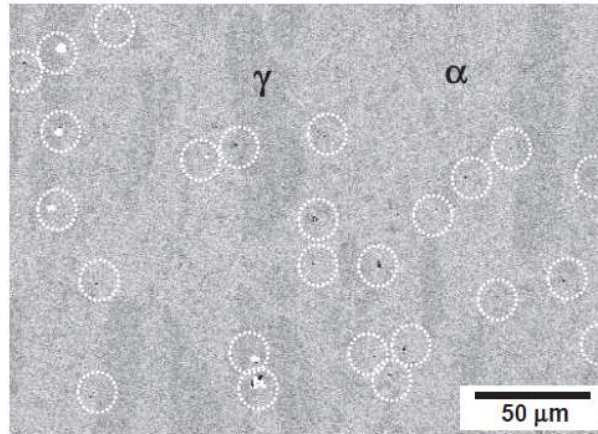


Figura 22 – Caracterização microestrutural de liga com adição de cério; MEV modo BSE. [Jeon, et al., 2015]

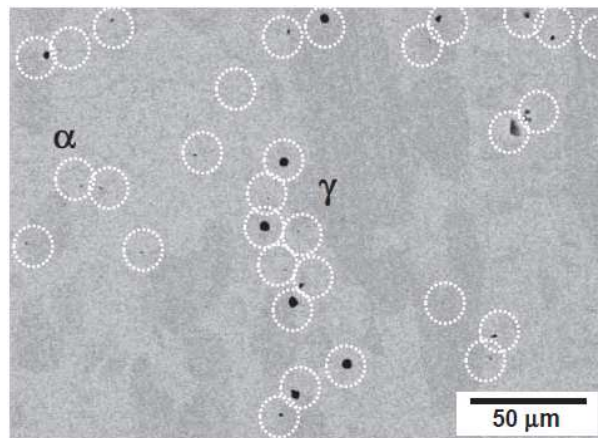


Figura 23 – Caracterização microestrutural de liga sem adição de cério; MEV modo BSE. [Jeon, et al., 2015]

Vários pesquisadores utilizaram a técnica de EDS acoplada ao microscópio eletrônico de varredura para a determinação da composição química de nitretos e inclusões em aços hiperduplex. A Tabela 05 apresenta esses valores para diferentes ligas, em diferentes condições metalúrgicas.

Tabela 05 – Composição química de nitretos de cromo e inclusões em aços hiperduplex.

Material	Nitreto / inclusão	Elemento químico (% em massa)				
		Fe	Cr	Mo	Ni	outros
Liga experimental – adição de Cu, 1020 °C – 5h ^{*1}	Cr ₂ N	15,8	72,2	2,5	-----	2,1 W
Liga experimental – TIG autógena, Ar ^{*2}	Cr ₂ N	-----	40,64	3,66	5,1	3,23 W
Liga experimental – TIG autógena, Ar + 2%N ₂ ^{*2}	Cr ₂ N	-----	41,17	3,84	4,34	2,02 W
Liga experimental ^{*3}	Óxido	4,81	40,20	-----	-----	34,47 Mn 5,81 Al 21,64 O
Liga experimental ^{*3}	Óxido	-----	34,47	-----	-----	19,56 Mn 3,55 Al 42,42 O
Liga experimental Ce ^{*3}	Óxido	4,51	12,39	-----	-----	69,54 Ce 13,56 O

*1- Fonte: Jeon, et al., 2012b

*2- Fonte: Kim, et al., 2014

*3- Fonte: Jeon, et al., 2015

Os nitretos geralmente encontrados nos aços inoxidáveis de estrutura austeno-ferrítica são de cromo, conforme indica os altos teores deste elemento presentes, conforme Tabela 05.

1.3 Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Hiperduplex

As propriedades mecânicas de uma mesma liga podem sofrer grandes variações de acordo com os processos de fabricação ou tratamento térmico aos quais o material foi submetido. O tamanho dos grãos do material, a geometria e a distribuição dos grãos, a presença ou não de precipitados, e a distribuição desses precipitados, são alguns exemplos de variáveis que podem acarretar mudanças nas propriedades mecânicas [ASM, 1989]

Goransson e colaboradores (2007), pesquisadores ligados a um fabricante de aços hiperduplex, publicaram trabalho no qual indicam que o aço hiperduplex UNS S32707 na condição temperado e recozido, possui limite de resistência de 1000MPa, limite de escoamento a 0,2% de 800MPa e alongamento mínimo de 25%. O estudo indicou ainda que o material apresenta pouca redução desses limites em

temperatura elevada, apresentando respectivamente, 600MPa e 880MPa para limite de escoamento a 0,2% e limite de resistência, quando aquecido a 300°C. Soldado pelo processo TIG (*Tungsten Inert Gas*), seguindo-se as recomendações do fabricante, o material apresentou 950MPa e 800MPa para limite de resistência e escoamento, respectivamente, e alongamento mínimo de 25%. Os resultados de Goransson e colaboradores (2007) foram corroborados por Souza e colaboradores (2008), grupo também ligado ao fabricante do material.

Stenvall e Holmquist (2008) ao estudarem os efeitos da soldagem TIG e por arco submerso no aço inoxidável hiperduplex UNS S32707, encontraram valores que variam entre 900MPa e 970MPa para limite de resistência, e de 800MPa a 870MPa para limite de escoamento a 0,2%, além de alongamento variando de 25 a 31%. No entanto, o estudo não apresentou valores para o material como recebido, apenas para as juntas soldadas.

Chai e colaboradores (2009) avaliaram as propriedades mecânicas do aço hiperduplex UNS S33207 e obtiveram resultados ainda superiores aos apresentados anteriormente para o aço UNS S32707, atingindo limites de resistência mecânica superiores a 1000MPa e limite de escoamento a 0,2% acima de 850MPa, conforme pode ser observado na Figura 24, a qual apresenta ainda a redução dessas propriedades para temperaturas elevadas. Os autores também alertam para uma dependência entre o diâmetro do tubo e as propriedades mecânicas, que reduzem de acordo com o crescimento do diâmetro. O estudo aponta que um dos motivos para a obtenção de um aço duplex com altas propriedades mecânicas seria o tamanho de grão médio encontrado no UNS S32707, apresentando aproximadamente 3,6 μ m para austenita e 5,1 μ m para a ferrita, resultando em um tamanho médio de 4,4 μ m, conforme microestrutura da Figura 25.

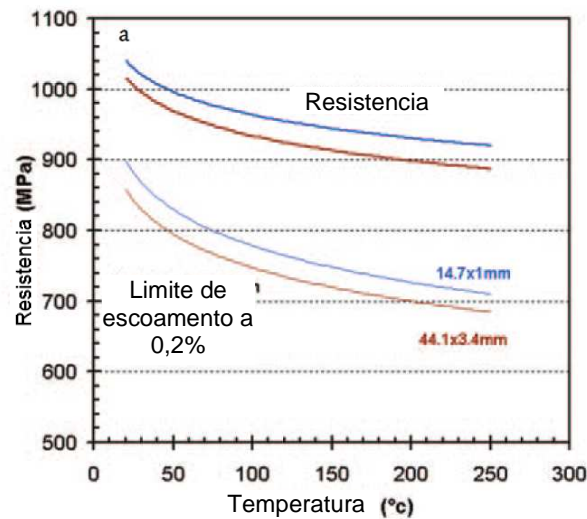


Figura 24 – Resistência mecânica e limite de escoamento a 0,2% do aço UNS S33207. [Chai, et al., 2009]

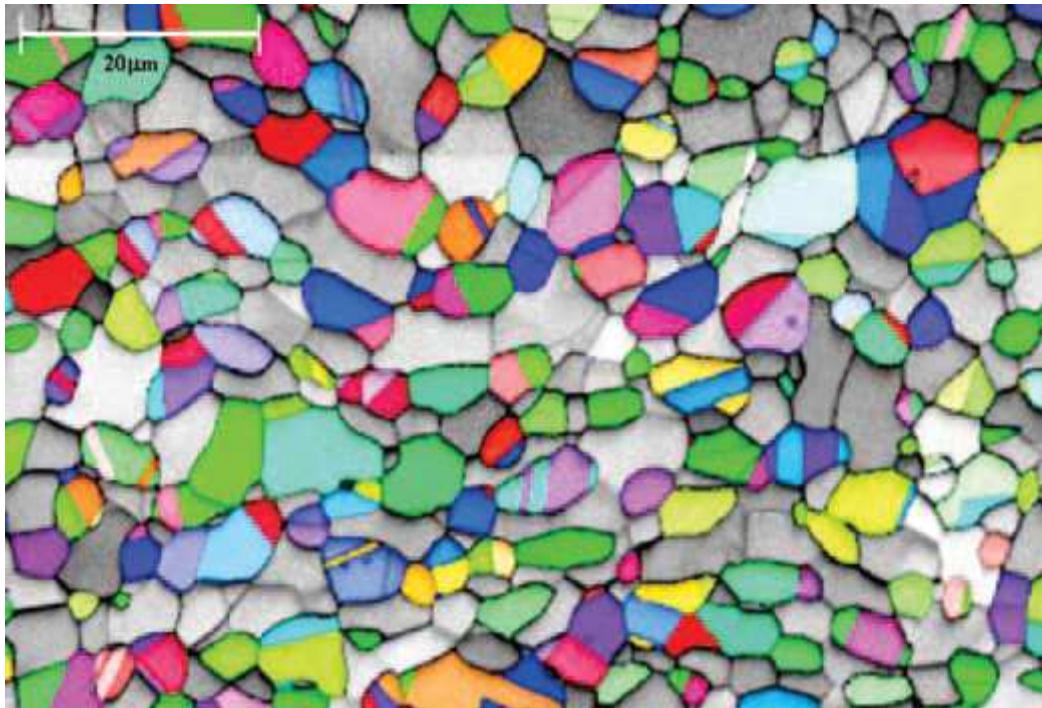


Figura 25 – Microestrutura do aço hiperduplex UNS S33207. Amostra retirada de tubo umbilical, grãos coloridos: austenita, grãos cinza: ferrita (imagens com coloração aplicada artificialmente) [Chai, et al., 2009].

Kim e colaboradores (2012b) propuseram uma liga experimental de aço hiperduplex, cuja principal diferença para as ligas comerciais é a adição de tungstênio, cério, lantânio e bário. Foram obtidos valores de resistência mecânica e limite de escoamento inferiores aos apresentados anteriormente, isto é, 850MPa e

680MPa, respectivamente. No entanto, conseguiram uma liga com melhor deformação, na ordem de 35% de alongamento.

Pesquisas de adição de cério em liga experimental de aço hiperduplex identificaram a influência desse elemento na microestrutura do material, conforme apresentado anteriormente, bem como em suas propriedades mecânicas. O estudo realizado por Kim e colaboradores (2013) propôs quatro ligas experimentais: uma sem adição de cério (Liga Base); uma com baixo teor de cério (L-Ce); outra com médio teor de cério (M-Ce); e por fim uma com alto teor de cério (H-Ce). Dessa investigação, conclui-se que a adição de cério não afetou de forma significativa as propriedades mecânicas do material, conforme Figura 26. No entanto, com já visto (Figuras 10 e 11), a liga com médio teor de cério retardou a formação de fase sigma de forma significativa quando o material foi exposto a altas temperaturas, o que contribuiu para uma melhora das propriedades mecânicas nesses casos (Figura 27).

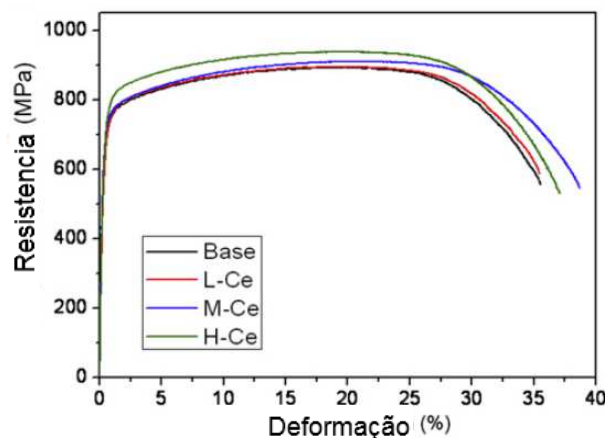


Figura 26 – Resistência mecânica de aço hiperduplex experimental com diferentes teores de Ce. [Kim, et al., 2013]

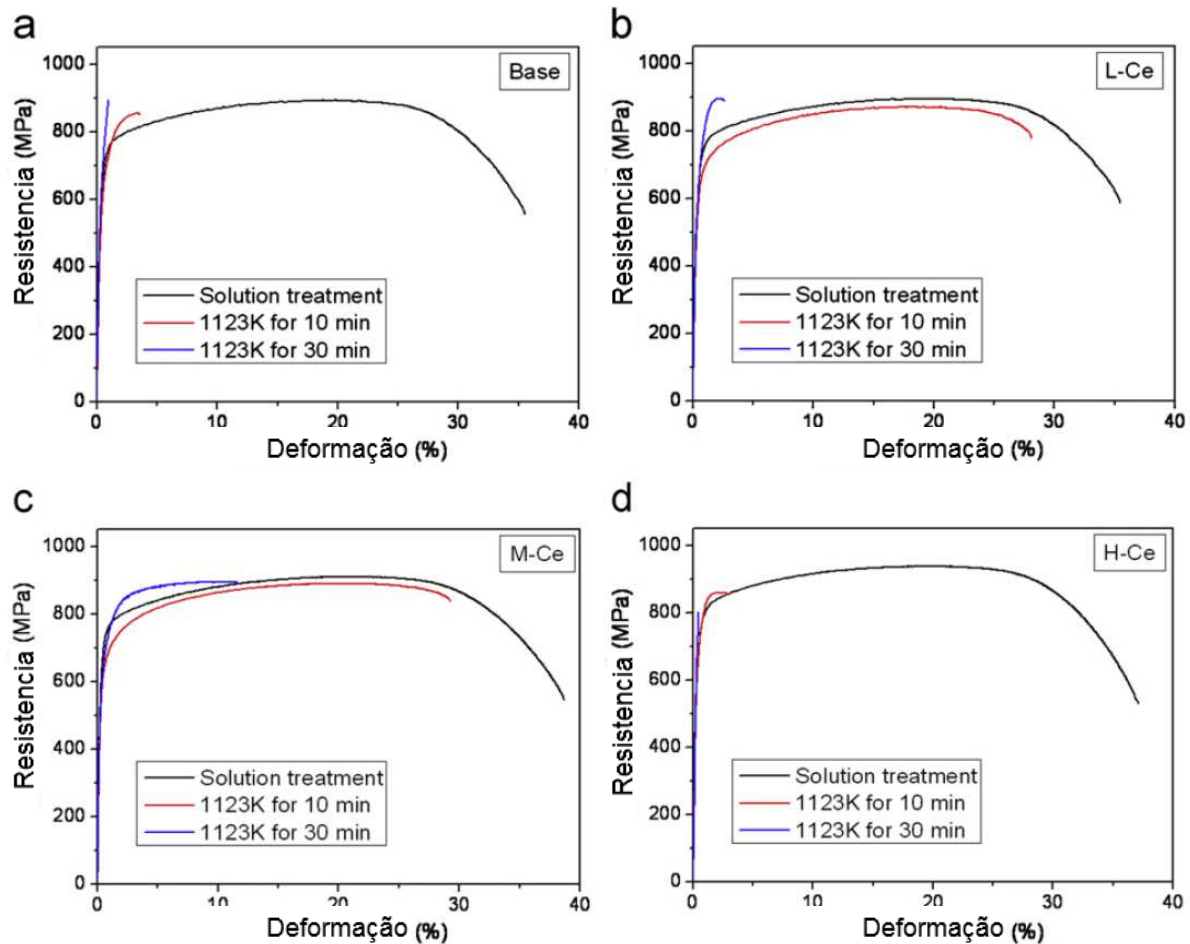


Figura 27 – Comparação das Propriedades mecânicas do aço hiperduplex com diferentes teores de cério exposto a altas temperaturas. [Kim, et al., 2013]

1.4 Soldagem dos Aços Inoxidáveis da Família Duplex

A soldabilidade dos aços inoxidáveis de estrutura duplex é uma importante característica a ser avaliada, pois é a técnica mais comum e muitas vezes a única possível para a união de componentes [Dias, 2012].

Os grandes desafios na soldagem dos aços duplex, são alcançar um equilíbrio entre as frações volumétrica das fases ferrita e austenita e evitar a formação de fases deletérias, tais como chi, sigma, nitretos e carbonetos. No caso especial da soldagem TIG autógena (*Tungsten Inert Gas*, sem metal de adição), as dificuldades consistem em evitar a presença de elevados percentuais de ferrita e a formação de nitreto de cromo [Kim, et al., 2012b; Kotechi, 2010] [Kim, et al., 2012a].

Os primeiros aços inoxidáveis com estrutura duplex possuíam teores de carbono variando entre 0,1 e 0,2% em peso, o que promovia a precipitação de carbonetos nos contornos de grão durante os processos de soldagem, prejudicando

assim a resistência à corrosão intergranular. Com o desenvolvimento desses aços, entraram no mercado aços duplex com menores teores de carbono e com adição de nitrogênio, elemento que retarda a formação de carbonetos, solucionando assim o problema [Folkhard, 1988]

Goransson e colaboradores (2007), ligados a uma planta de fabricação de aços hiperduplex, sugeriram que o aço UNS S32707 pode apresentar precipitação da fase sigma e outros compostos intermetálicos se soldado com um alto aporte térmico, e por outro lado, se utilizado um aporte térmico muito baixo, tem-se o risco de precipitação de nitretos, além de uma junta soldada com alto teor de ferrita. Esta última informação foi corroborada por estudo independente publicado por Jang e colaboradores (2011). Goransson e colaboradores (2007) indicam a utilização de soldagem TIG com um aporte térmico entre 0,2 e 1,5 kJ/mm, gás de proteção de Ar + 2-3% de N₂, além do uso de um metal de adição desenvolvido pelo fabricante, para uma correta soldagem.

Stenvall e Holmquist (2008) estudaram o efeito da soldagem pelo processo TIG no aço hiperduplex UNS S32707. Duas situações foram testadas pelos autores, soldagem de tubos com 25,4mm de diâmetro e 1,65mm de espessura através do processo TIG com apenas um passe e soldagem de tubos com 168,28mm de diâmetro e 7,11mm de espessura (ANSI DN 6" Sch 40) através do processo TIG multipasse. Em ambos os casos foi utilizado metal de adição recomendado pelo fabricante da liga, gás de proteção Ar + 2% N₂ e gás de proteção da raiz com N₂ puro. As Figuras 28 e 29 apresentam, respectivamente, a região de transição do metal de base para a zona de fusão para os tubos com diâmetros de 25,4mm e 168,28mm.

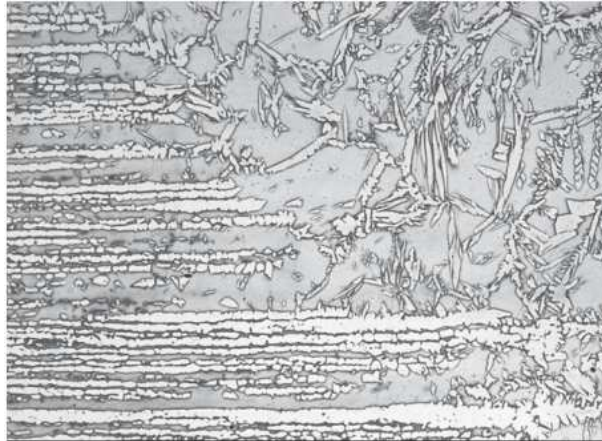


Figura 28 - Região de transição do metal de base para a zona de fusão, aço UNS S32707 tubo de 25,4mm, soldagem TIG passe simples, aumento 150x. Micrografia sem escala na referência original. [Stenvall e Holmquist, 2008]

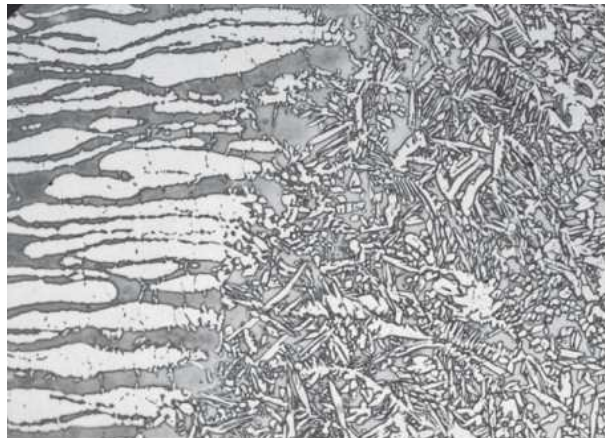


Figura 29 - Região de transição do metal de base para a zona de fusão, aço UNS S32707 tubo de 168,25mm, soldagem TIG multipasse, aumento 150x. Micrografia sem escala na referência original. [Stenvall e Holmquist, 2008]

Os autores apontaram que a soldagem multipasse facilitou a formação da fase austenita na raiz da solda, apresentando 57% de austenita, enquanto a de passe simples 47%. Já para o topo da junta soldada não houve variação, e ambos os processos apresentaram 40% de austenita nesta região. Não foi indicado pelos autores a metodologia utilizada para determinação quantitativa das fases presentes [Stenvall e Holmquist, 2008].

Kim e colaboradores (2012b) investigaram a soldagem TIG autógena em uma liga experimental de aço inoxidável hiperduplex. A liga proposta possuía como principal diferença em relação às ligas comerciais a presença de tungstênio, cério, lantânio e bário. O estudo caracterizou duas condições, uma com gás de proteção argônio e outra com argônio mais 5% de nitrogênio. A Figura 30 apresenta a

diferença da microestrutura para as duas situações testadas e que, segundo os autores, pode-se notar que no metal de base a austenita apresenta um formato alongado no sentido de laminação, já nas juntas soldadas, independente do gás de proteção utilizado, a austenita encontra-se no contorno de grão da ferrita. A fração volumétrica de ferrita presente em cada uma das situações sofreu grande variação, 85% para Ar e 40% para Ar + 5% N₂, mostrando a já esperada atuação do nitrogênio como estabilizante da austenita.

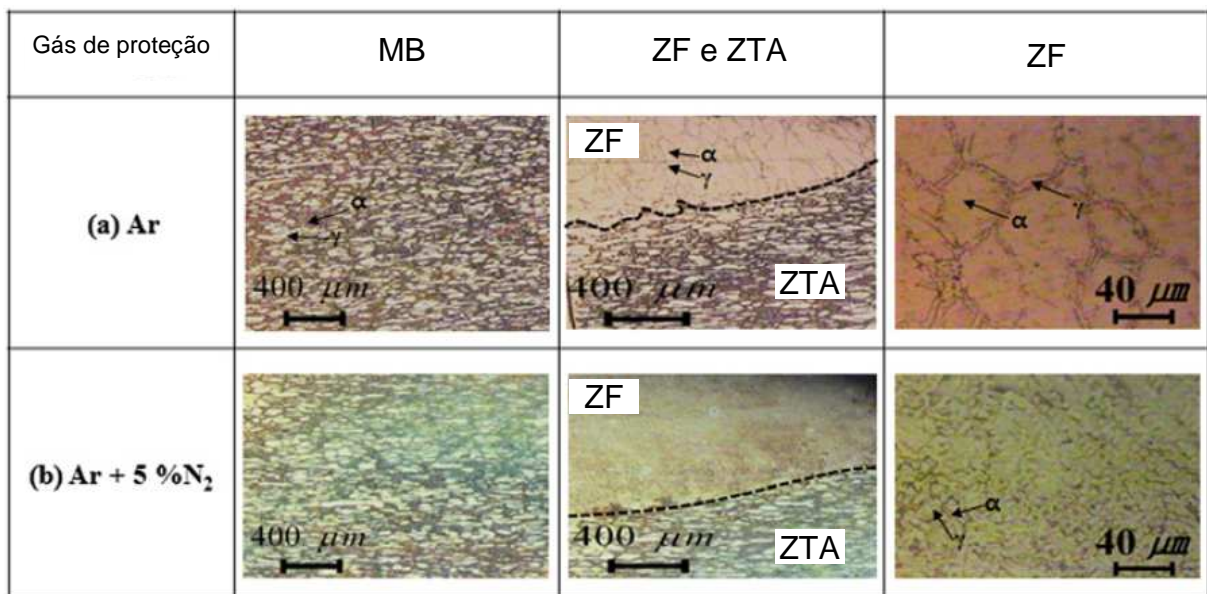


Figura 30 – Junta soldada de aço hiperduplex experimental, soldagem TIG autógena, microscopia ótica, ataque KOH [Kim, et al., 2012b].

Kim e colaboradores (2012b) também identificaram a presença de nitretos de cromo na zona de fusão e na zona termicamente afetada independentemente do gás de proteção utilizado, conforme Figura 31. Testes de corrosão realizados indicaram, que quanto maior o desequilíbrio entre as fases ferrita e austenita, pior o desempenho da liga quanto a resistência à corrosão.

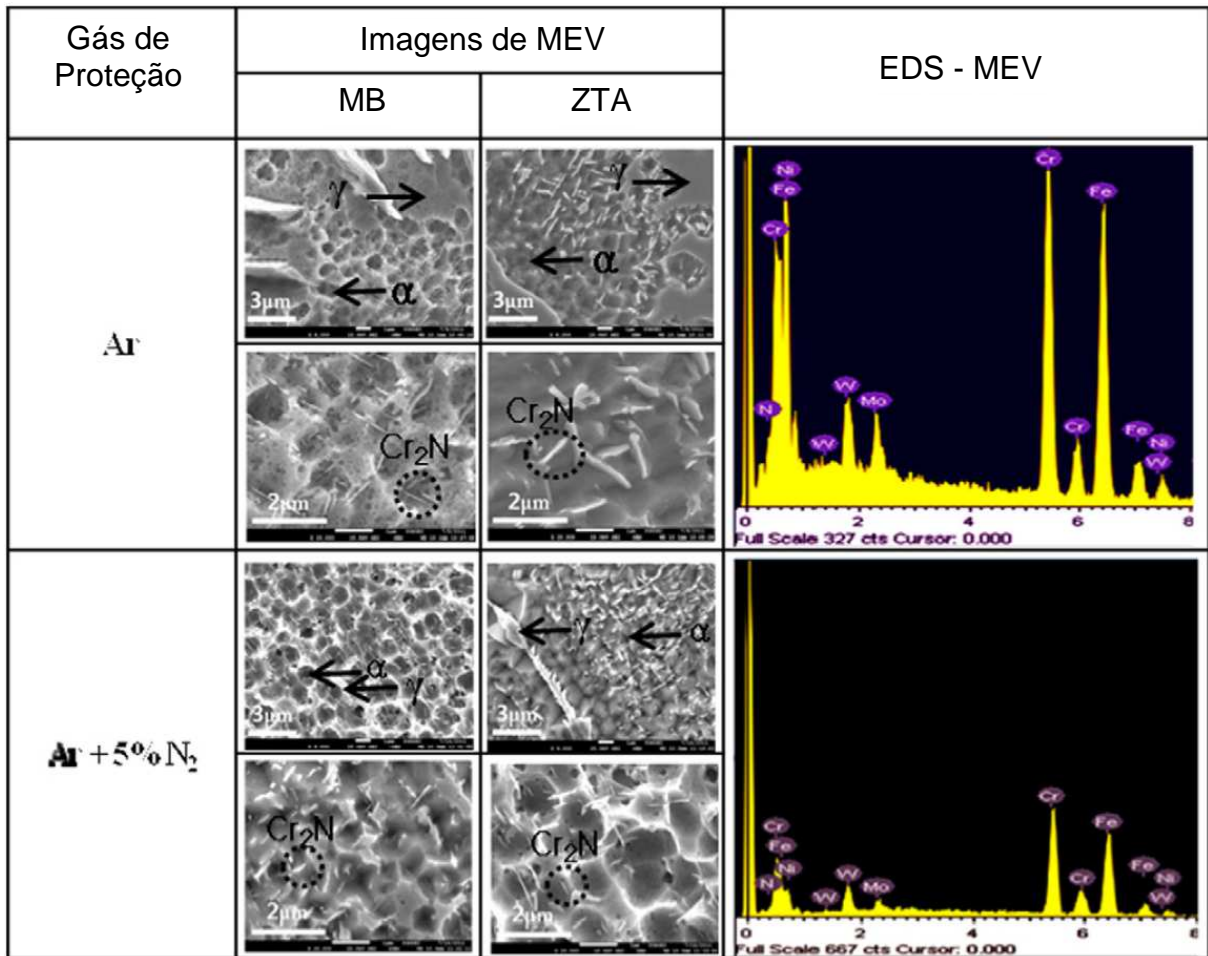


Figura 31 – Presença de nitretos de cromo em soldagem TIG autógena, microscopia eletrônica de varredura [Kim, et al., 2012b].

O mesmo grupo de pesquisadores haviam publicado dois trabalhos no ano anterior, Kim e colaboradores (2011) e Jang e colaboradores (2011), utilizando a mesma liga experimental e os mesmos gases de proteção. Esses estudos já haviam indicado a eficácia do nitrogênio com elemento austenitizante, porém com menor intensidade.

Kim e colaboradores (2014) apresentaram mais um trabalho sobre soldagem TIG autógena na mesma liga experimental já testada em 2011 e 2012, contendo tungstênio, cério, lantânio e bário. Mas desta vez, utilizaram outros dois tipos de gás de proteção, um contendo apenas argônio e outro argônio com adição de 2% de nitrogênio. A Figura 32 apresenta os resultados dos aspectos microestruturais obtidos. Os resultados foram semelhantes aos estudos anteriores, a fração volumétrica para a zona de fusão de ferrita foi de 76% para Ar e 58% para Ar + 2%N₂.

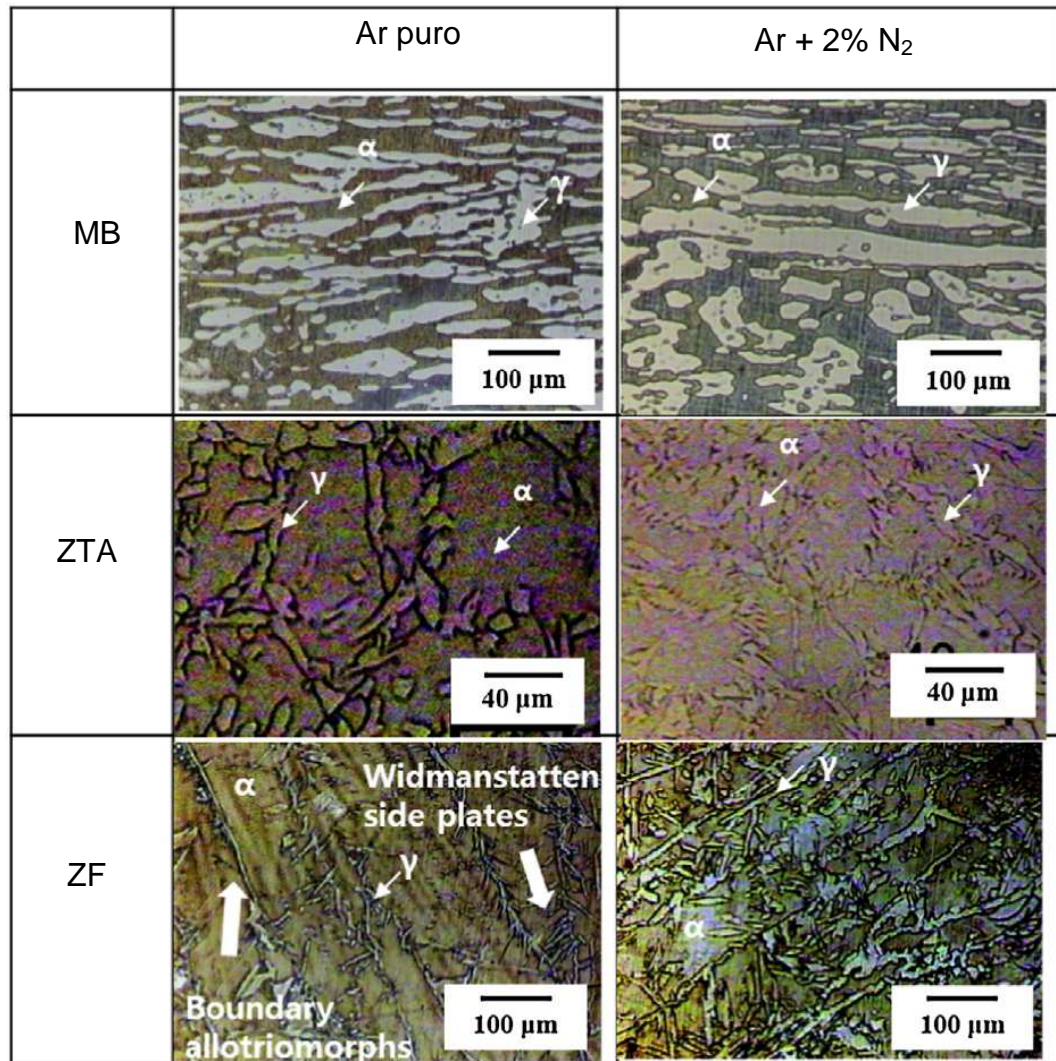


Figura 32 – Junta soldada em aço hiperduplex experimental, soldagem TIG autógena, microscopia ótica, ataque KOH. [Kim, et al., 2014]

O fator estabilizante do nitrogênio no gás de proteção também foi estudado por Kim e colaboradores (2015) em outra liga experimental, desta vez contendo apenas tungstênio e cério, além dos elementos já presentes nas ligas comerciais. A soldagem foi TIG autógena, com gás de proteção argônio puro e argônio com adição de 2% de nitrogênio. Assim como anteriormente, houve um maior equilíbrio entre as frações volumétricas das fases ferrita e austenita pela adição do nitrogênio ao gás de proteção. A Figura 33 apresenta aspectos das juntas soldadas, resultado muito similar ao apresentado na Figura 30. O percentual de ferrita em cada situação foi quantificado de acordo com a norma ASTM E562-02 e, o resultado está apresentado na Figura 34, na qual nota-se que apesar de facilitar a formação da fase austenita, o teor de nitrogênio usado não foi suficiente para promover o equilíbrio entre as fases

ferrita e austenita. Testes de corrosão realizados indicaram que a liga contendo maior equilíbrio entre as frações volumétricas das fases ferrita e austenita apresentaram maior resistência a corrosão.

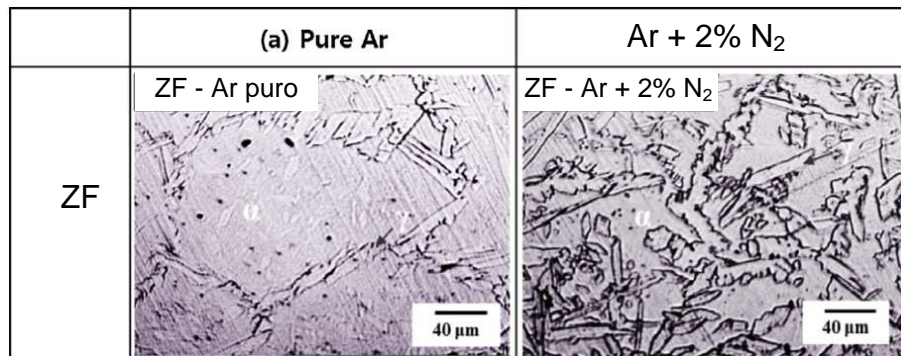


Figura 33 – Junta soldada em liga experimental de aço hiperduplex, soldagem TIG autógena, microscopia ótica, ataque KOH. [Kim, et al., 2015]

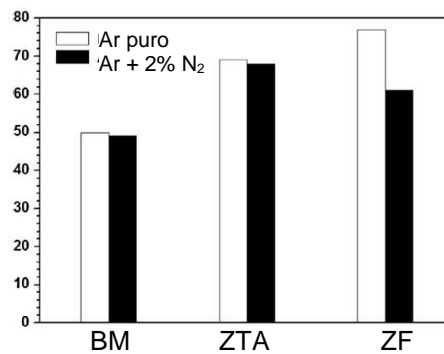


Figura 34 – Percentual de ferrita presente na junta soldada de uma liga experimental de aço hiperduplex. [Kim, et al., 2015]

Kim e colaboradores (2012b) publicaram estudo no qual avaliaram o efeito austenizante da utilização de um metal de adição de uma liga à base de níquel no processo de soldagem TIG. O estudo apontou que o metal de adição à base de níquel contribuiu para a formação de uma junta soldada com maior percentual de austenita, aproximadamente 35%, quando comparada com a junta soldada sem metal de adição, que continha 15%. O elemento de adição também foi responsável por gerar uma microestrutura com melhor distribuição da austenita (Figura 35). No entanto, a utilização do metal de adição, contribuiu para a formação de nitretos de cromo, além de também promover a formação da fase (μ), composto intermetálico rico em níquel. Considerando as variáveis do processo e testes de corrosão, os autores concluíram que a junta soldada com metal de adição obteve melhor resistência à corrosão quando comparada com a junta soldada sem metal de adição.

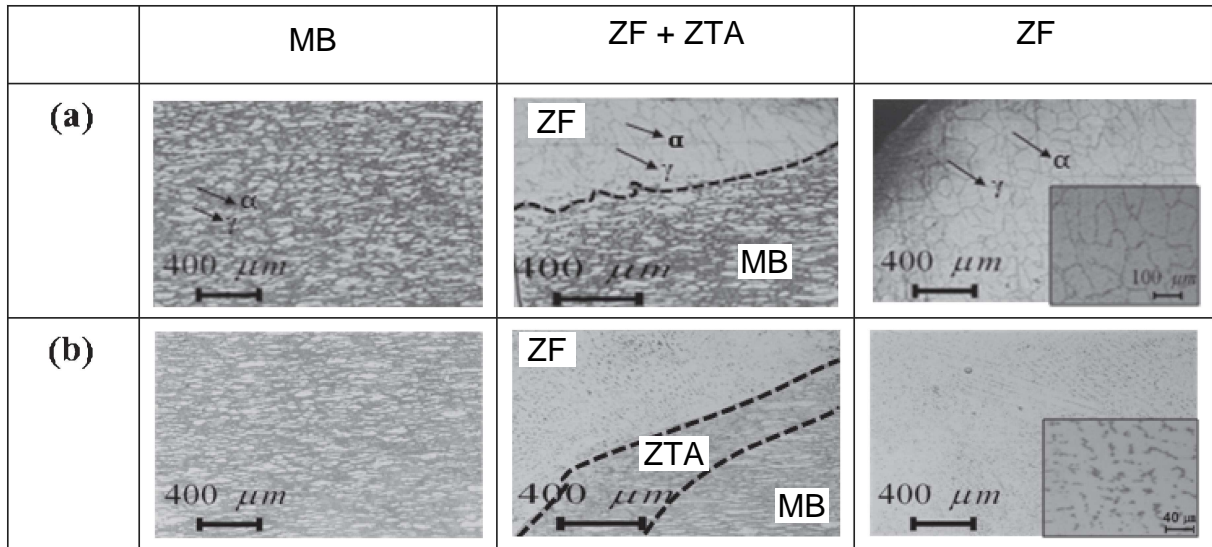


Figura 35 – Aspectos micrograficos da junta soldada. (a) Sem metal de adição; (b) com metal de adição. [Kim, et al., 2012b]

Em relação ao efeito do aporte térmico e parâmetros de soldagem, algumas influências em juntas soldadas já foram observadas. A Figura 36 apresenta os aspectos macrogr ficos da seção transversal de juntas soldadas pelo processo TIG de um aço duplex UNS S32205, todas com as mesmas condições de aporte térmico [Wang, et al., 2006]. A zona fundida apresentou um aspecto semi-elíptico, observando-se maior razão geométrica (profundidade/largura) do cordão de solda para a condição de arco pulsado, quando comparado com arco não pulsado. Os autores constataram que a corrente pulsada acarretou na formação de grãos com geometria equiaxial (Figuras 36 “b” e “d”), e a utilização de corrente direta acarretou a formação de gr os mais colunares e alongados (Figuras 36 “a” e “c”). Também houve a indicação de que aumentando-se a taxa de resfriamento, os grãos tendem a ser tornar mais equiaxiais [Wang, et al., 2006].

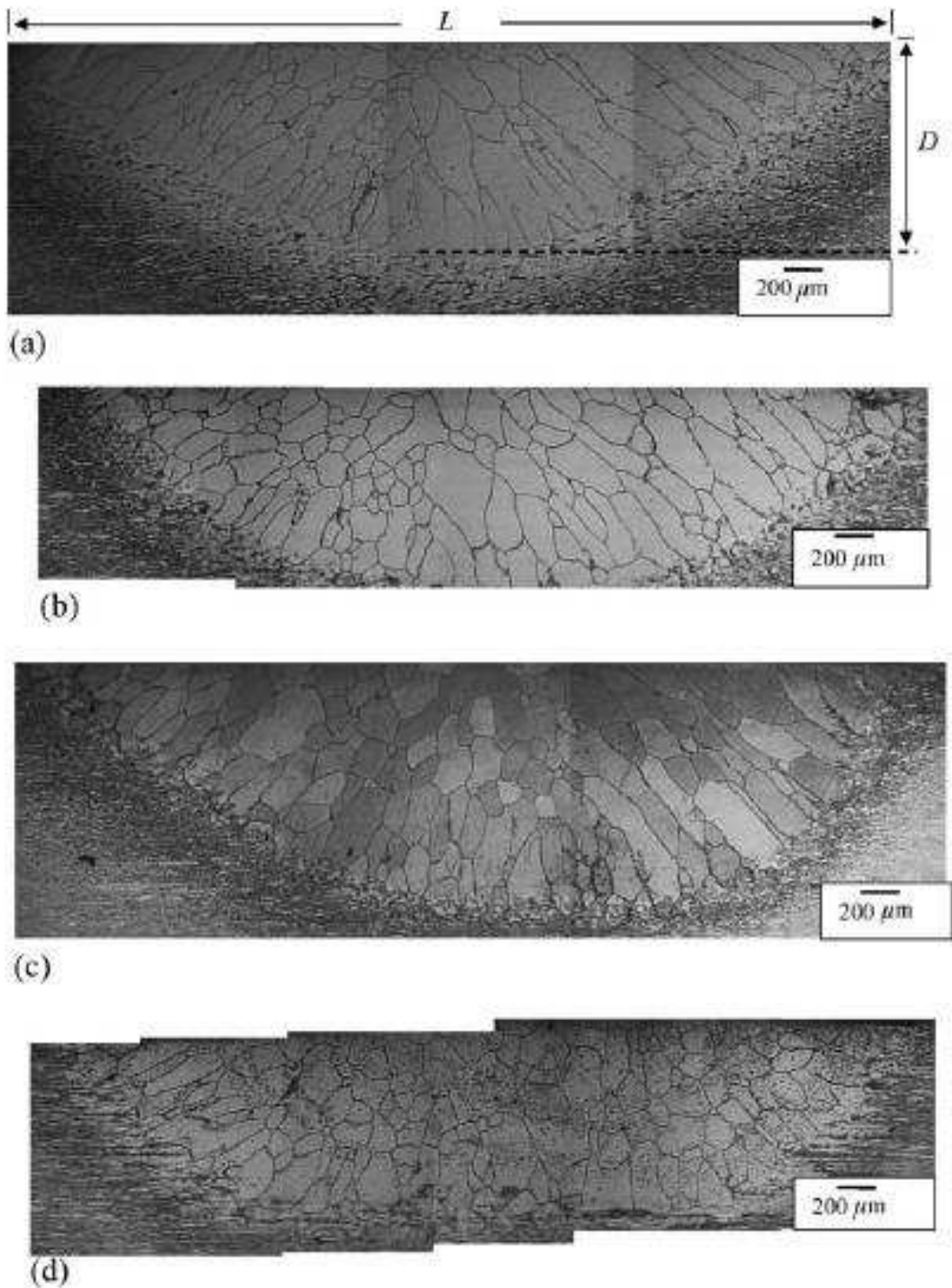


Figura 36 – Aspectos macrográficos da seção transversal do cordão de quatro amostras: (a) corrente contínua e temperatura de 25°C da chapa; (b) corrente pulsada e temperatura da chapa de 25°C ; (c) corrente contínua e temperatura da chapa de 7°C ; (d) corrente pulsada e temperatura da chapa de 7°C [Wang, et al., 2006].

Um dos procedimentos de soldagem usuais em aços de estrutura duplex é a soldagem dos tubos de trocadores de calor no espelho, conforme Figura 37. Nestes casos, a soldagem normalmente é realizada pelo processo TIG, podendo-se utilizar ou não metal de adição. O objetivo principal é produzir uma junta soldada que forneça estanqueidade ao equipamento e boa resistência à corrosão.

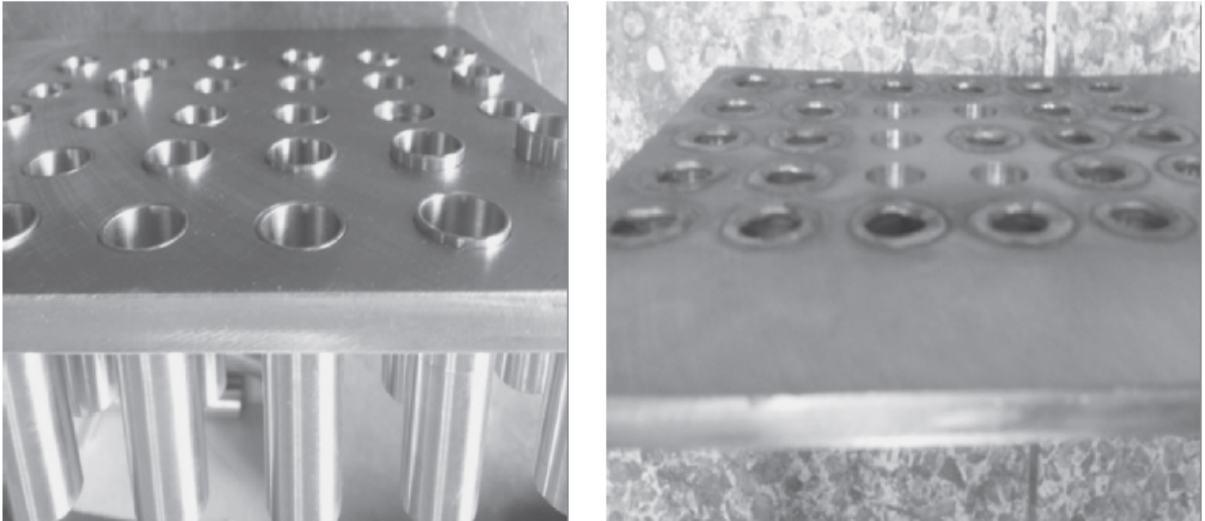


Figura 37 – Solda de selagem de tubos no espelho de um trocador de calor [Kim, et al., 2012a].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Metal de Base

O material utilizado no presente projeto foi o aço inoxidável hiperduplex identificado pela *Unified Numbering System* por UNS S32707, fabricado e comercializado pela Sandvik sob o nome comercial de SAF 2707. A Tabela 05 apresenta a composição química esperada para o material, conforme ficha do fabricante, e a composição do lote da amostra utilizada neste estudo, conforme dados do certificado de rastreabilidade. A matéria prima foi fornecida na forma de tubos sem costura, no estado recozido, com diâmetro externo de 19,05mm (3/4 polegadas) e espessura de 2,24mm.

Tabela 05 – Composição química do aço UNS S32707 [Fonte: SANDVIK, 2012]

Elemento	Composição Química (% em peso)	
	Padrão	Amostra do projeto
C	máx. 0,030	0,019
Si	máx. 0,5	0,22
Mn	máx. 1,5	0,92
P	máx. 0,035	0,013
S	máx. 0,010	0,001
Cr	27	26,68
Ni	6,5	6,37
Mo	4,8	4,77
N	0,4	0,38
Co	1,0	0,96

Conforme informações do fabricante, o material deve apresentar uma microestrutura bifásica, formada por austenita e ferrita, limite de resistência variando entre 920 a 1100 MPa, limite de escoamento a 0,2% de 700 MPa, alongamento mínimo de 25% (medido em 50,8mm) e dureza de 34 HRC.

2.2 Análise química quantitativa

Para verificar a presença de possíveis contaminantes nas amostras foi realizada análise química quantitativa por emissão óptica. Esse ensaio foi realizado nos laboratórios da empresa *Materials Test Center* LTDA - MTC.

2.3 Soldagem

O presente estudo utilizou processo de soldagem TIG autógeno (sem metal de adição). A escolha desse processo foi realizada com o objetivo de simular uma soldagem de selagem para tubos de trocadores de calor. A solda foi realizada no sentido transversal do tubo de forma automatizada. A Figura 38 apresenta a preparação para o processo de soldagem, onde a amostra tubular a ser soldada (A) foi fixada em um torno mecânico (B) através do sistema de placa de três castanhas e contra ponta rotativa. A tocha para soldagem TIG (C) foi posicionada na parte superior do corpo de prova, e fixada no porta-ferramenta do torno, para não permitir a mudança de posição. A distância entre o eletrodo de tungstênio e a amostra a ser soldada foi de 0,85mm, controlada através de um calibre de folga (Figura 39), de forma que não variasse de uma amostra para outra. A velocidade de soldagem foi controlada através da rotação do torno, a qual foi ser ajustada através de um inversor de frequência. A Tabela 06 apresenta os parâmetros de soldagem utilizados, os quais foram baseados em um procedimento de soldagem já utilizado na indústria e qualificado para aços de estrutura duplex (TRANSCONTROL, 2008).

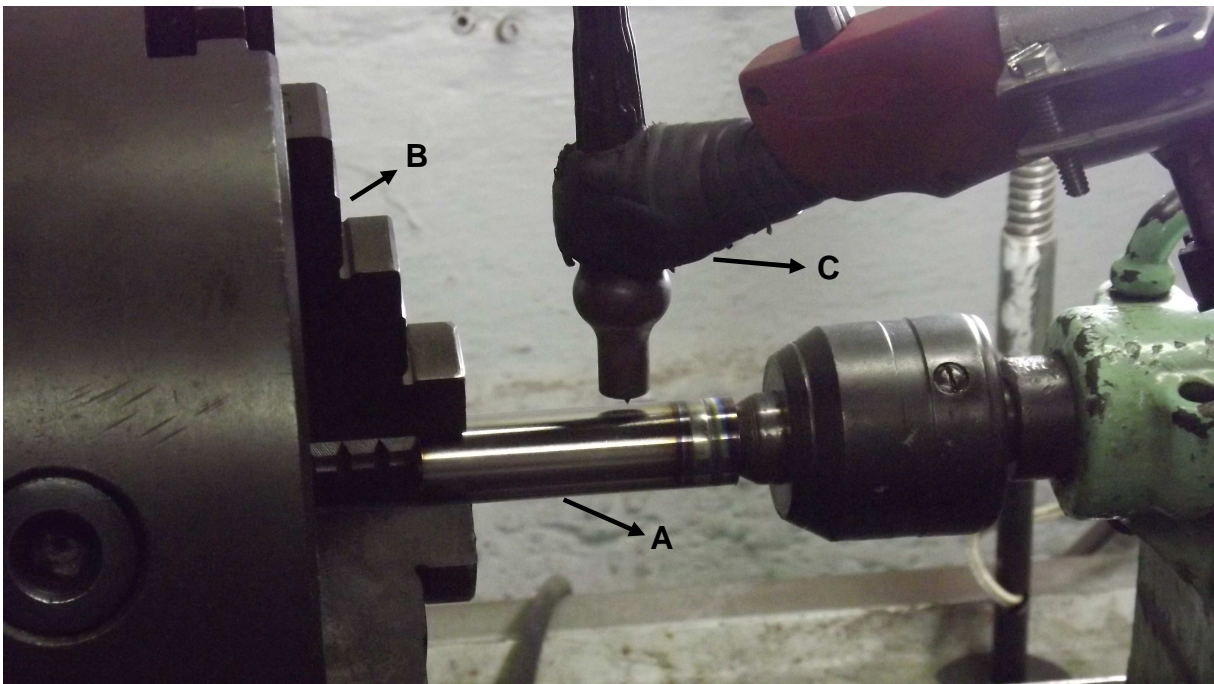


Figura 38 – Exemplo do procedimento experimental da soldagem utilizado. Amostra (A) fixada na placa de castanhas (B) de um torno convencional, a tocha de soldagem TIG (C) fixada no porta ferramenta do torno de modo a ficar a 90° com a amostra a ser soldada.

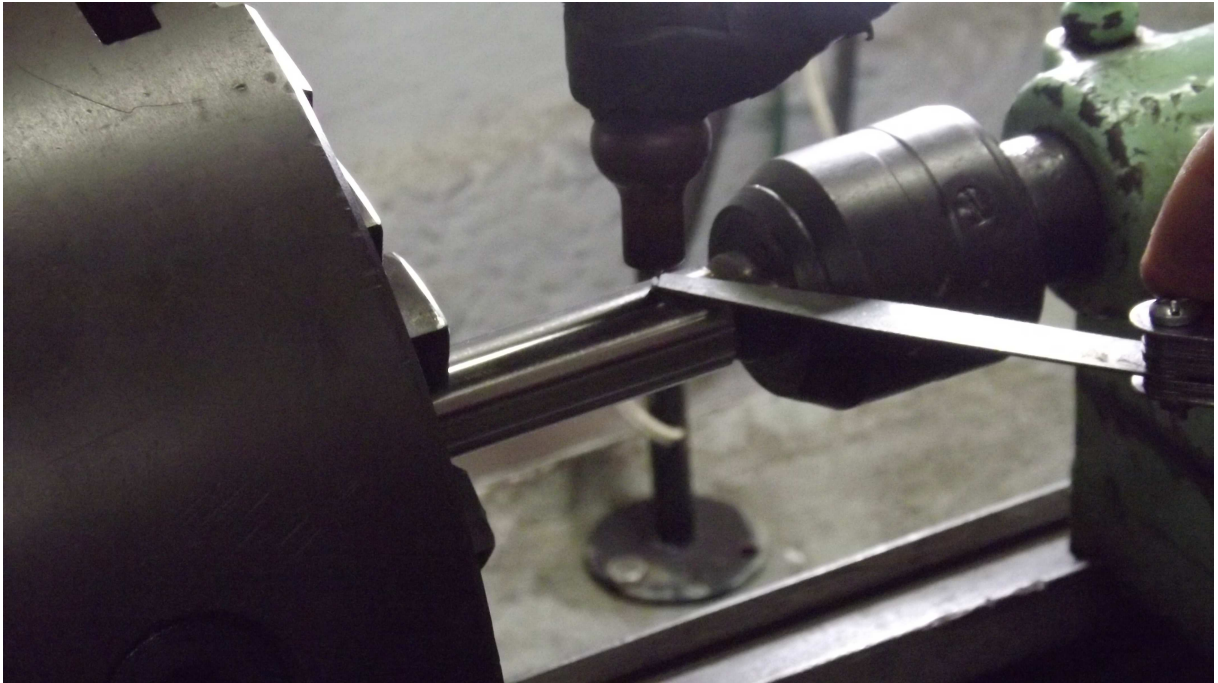


Figura 39 – Exemplo da regulagem da distância entre o eletrodo de tungstênio e a amostra realizada com um calibre de folga.

Tabela 06 – Parâmetros de soldagem

Intensidade de corrente de pico (I)	40 A
Bocal	n° 5
Eletrodo	2,4 mm; AWS Class EWTH-2
Ângulo da ponta do eletrodo	37°
Distância do eletrodo para a amostra	0,85 mm
Vazão do gás de proteção	13 L/min
Tipo de arco	Pulsado
Frequência do arco	2000 Hz
Intensidade de corrente de base (I_B)	60% I (24A)
Tempo I e I_B	50%
Velocidade de soldagem	1,7 mm/s
Aporte Térmico	0,19 kJ/mm

O procedimento de soldagem foi executado pela técnica de arco pulsado, em que a Figura 40 esquematiza o perfil de variação da intensidade de corrente pelo tempo utilizado no processo.

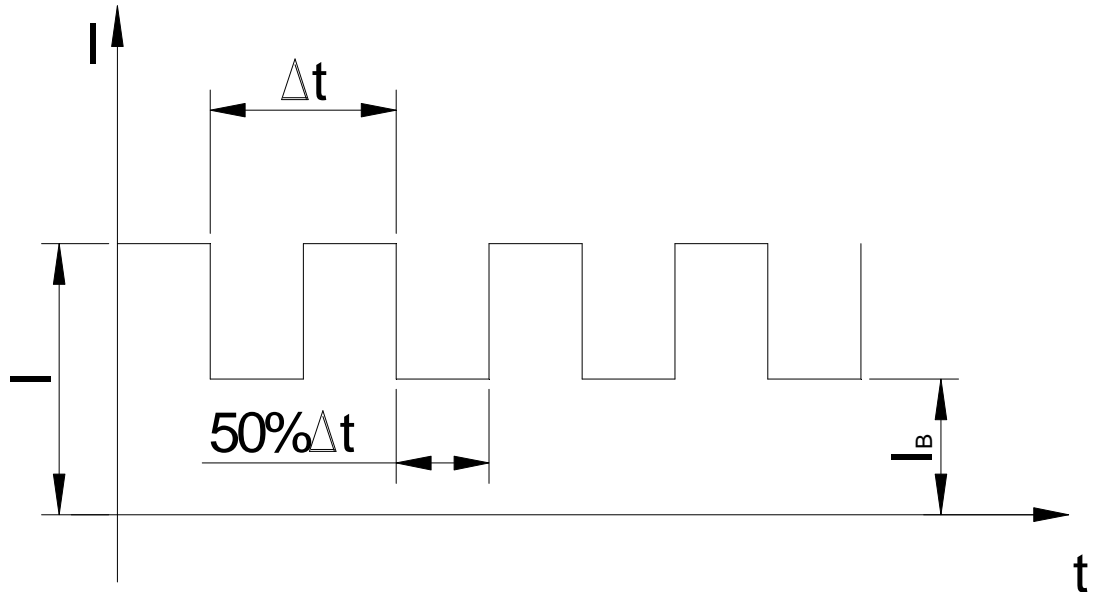


Figura 40 – Esquema do perfil de variação da intensidade de corrente no arco pulsado.

A Figura 41 exemplifica dois corpos de prova na forma tubular utilizados para a soldagem, um antes da soldagem, na parte inferior da imagem, e outro após a realização de três cordões de solda, na parte superior da imagem.



Figura 41 – Corpo de prova antes da soldagem, parte inferior da imagem, e após a soldagem, parte superior da imagem, onde se pode visualizar três cordões de solda.

2.4 Gás de Proteção para Soldagem

Comercialmente, para os processos de soldagens TIG em aços inoxidáveis duplex utiliza-se o gás de proteção argônio com 2,5% de nitrogênio (Ar + 2,5%N₂). Há um consenso no mercado fornecedor de gás para utilização desta mistura. Com o objetivo de avaliar o efeito do percentual de nitrogênio presente no gás de proteção na formação da fase austenita, foram utilizadas diferentes composições de gás de proteção para a soldagem das amostras, conforme indicado na Tabela 07. Os gases foram adquiridos do fornecedor White Martins, já nas composições indicadas, de acordo com os certificados de fornecimento dos cilindros.

Tabela 07 – Gases de proteção utilizados para a soldagem. O número multiplicador de N representa o percentual de nitrogênio na mistura gasosa.

Amostra	Gás de proteção
01	Ar + 1,5%N
02	Ar + 2,5%N
03	Ar + 3,5%N
04	Ar + 4,5%N
05	Ar + 5,5%N

2.5 Preparação Metalográfica

Para avaliar a microestrutura resultante do processo de soldagem, amostras foram retiradas no sentido transversal da junta soldada utilizando equipamento de corte metalográfico. As amostras foram embutidas em resina de cura a frio para facilitar o manuseio nas etapas posteriores. A etapa de lixamento foi utilizada com lixas de 180 a 1200 *mesh*, e o polimento, pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm .

Para identificação das fases e observação ao microscópio ótico (MO) e análise macroscópica foi utilizado ataque eletroquímico com solução de hidróxido de sódio (100mL de água destilada e 25g de NaOH), com corrente de 3V por 12 segundos.

Para as análises em microscopia eletrônica varredura as amostras foram observadas apenas com lixamento e polimento mecânico, ou após polimento

eletroquímico com solução de óxido de cromo (25g de CrO_3 em 133 mL de ácido acético e 7mL de água destilada com tensão de 12V por 20 segundos.

2.6 Análise Macroscópica

Para avaliar a geometria da junta soldada e a presença de imperfeições na escala macro, análises macroscópicas foram realizadas em um microscópio, marca Ziess, modelo A1, equipado com abjetivas de baixo aumento (25x e 50x) e câmera digital para captura de imagens. As análises macroscópicas foram realizadas com a amostra após ataque químico com solução de NaOH, conforme descrito no item 2.5.

2.7 Análise Microscópica

A caracterização da microestrutura das amostras foi realizada por duas técnicas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO). As imagens de microscopia ótica foram realizadas após ataque químico com solução de NaOH em um microscópio Ziess, modelo A1, equipado com sistema de câmera digital para aquisição de imagens. As imagens de MEV em baixo aumento, até 1000x, foram obtidas com as amostras apenas polidas, ou seja, sem ataque químico, em um MEV marca Hitachi, modelo TM-3000, operando a 5kV em modo elétrons retroespalhados (*backscattered X-Ray electrons*, BSE), com o objetivo de revelar as fases presentes pela diferença na composição química entre as mesmas.

As imagens em MEV com grandes aumentos, que tiveram por objetivo identificar a presença de precipitados, foram realizadas em um MEV convencional da marca Jeol modelo JSM 6510LV, e em um MEV FEG da marca FEI, modelo Nava Nanolab 600. Ambos equipados com sistema de EDS.

2.8 Análise Química Semiquantitativa

Um sistema de EDS (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplado ao MEV foi utilizado para análise química semiquantitativa dos elementos químicos presentes em cada uma das fases identificadas pelas técnicas e por observações complementares de MO. Para estes testes, foi utilizado um MEV FEG da marca

Zeiss, modelo EVO 40, operando a 10kV. Foi utilizada uma baixa tensão, pois em tensões maiores não foi possível a distinção entre as fases.

2.9 Ensaio de Microdureza Vickers (HV)

Perfis de microdureza foram obtidos sobre as juntas soldadas com o objetivo de determinar variações na propriedade mecânica entre as regiões de metal de base (MB) e zona de fusão (ZF). Os testes foram realizados nas amostras após o ataque eletroquímico de NaOH, tornando possível visualizar o limite entre o metal de base e a zona de fusão. Foi utilizado um microdurômetro da marca PANTEC, modelo MV-1000A. Os procedimentos dos testes foram realizados segundo a norma ABNT NBR NM ISO 6507-1, com força de 0,9807 N e tempo de aplicação de carga de 15 segundos. O valor da medida da diagonal da impressão do penetrador foi convertido em valor de dureza Vickers, segundo a norma ABNT NBR NM ISO 6507-4.

A Figura 42 apresenta o esquema utilizado para o ensaio de microdureza, no qual a profundidade de penetração (H) foi o parâmetro usado para determinação da posição inicial do penetrador (na posição $H/2$) e centro da zona de fusão (ZF). As medidas foram realizadas a uma distância de 0,1mm entre si. O ensaio foi iniciado com uma penetração na zona termicamente afetada (região de mudança abrupta entre MB e ZF), e posteriormente foram realizadas oito medidas para a direita (MB) e mais oito medidas para a esquerda (ZF), totalizando 17 marcações com o penetrador em cada junta soldada. Na Figura 43, a linha tracejada representa a região onde o ensaio de microdureza foi executado.

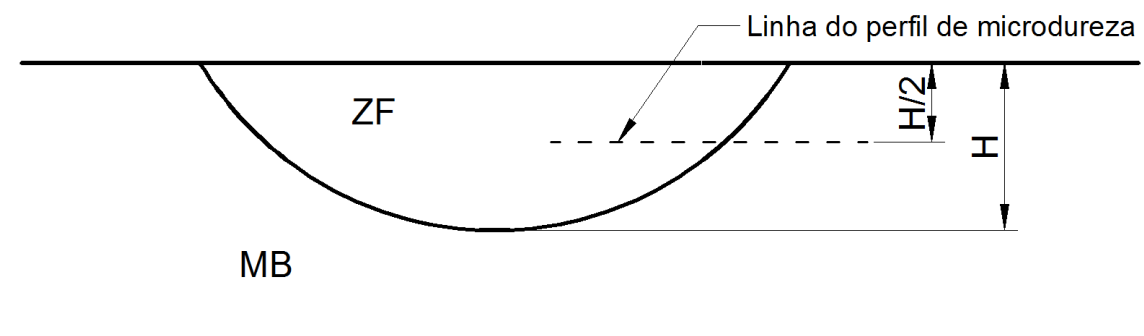


Figura 42 – Esquema utilizado para a localização do perfil de microdureza nas juntas soldadas. MB = metal de base; ZF = zona de fusão.

2.10 Microscopia de Força Atômica

As amostras apenas polidas foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) em um equipamento da marca Park, modelo NX10, equipado com um controlador NX AFM *Controller*, utilizando duas técnicas distintas. Análise de topografia (NCM) e análise de força magnética (MFM). Para as imagens de topografia foi utilizada a ponteira NCM e para o módulo de forma magnética a ponteira MFM, ambas com frequência de 0,3 Hz.

2.11 Estereologia Quantitativa

A determinação das frações volumétricas das fases identificadas ($V_v = A_a =$ % da fase presente) e presentes nas zonas de fusão, e a conseqüente influência do acréscimo de nitrogênio no gás de proteção, nessas frações, foi realizado através da técnica de análise e processamento digital de imagens (PDI). Foi utilizado o software AxioVision da Zeiss.

Durante o PDI foram realizadas etapas de pré-processamento, com o objetivo de melhorar a qualidade da imagem a ser processada. Seguiram-se etapas de segmentação (em que a imagem é transformada em uma imagem binária, sendo possível diferenciar objetos em branco de um fundo preto), e etapas de pós-processamento, em que foram melhorados os resultados da segmentação. Finalmente, foram realizadas etapas de quantificação dos objetos da imagem, em que a fração de área ocupada por cada objeto / fase foi determinada [GONZALES e WOODS, 1993; PACIORNIK e MAURICIO, 2004].

Todas as etapas do tratamento digital de imagens foram realizadas utilizando conectividade 4 entre os objetos [GONZALES e WOODS, 1993; PACIORNIK e MAURICIO, 2004].

2.12 Ensaio de Corrosão

Os testes de corrosão por perda de massa foram realizados segundo a norma ASTM G48-99 método A. Em solução de 6% de cloreto de ferro (FeCl_3) por 72 horas à 22°C. O ensaio foi realizado em uma amostra soldada para cada condição estudada, gás de proteção variando e 1,5% a 5,5% de N_2 .

Para melhor visualizar possíveis pontos de corrosão, as amostras tiveram uma das faces lixadas e polidas. Com o objetivo de expor toda a superfície das amostras ao fluido corrosivo, e não apenas a face polida, retirou-se a resina de embutimento metalográfico.

Antes de serem submetidas ao teste de corrosão as amostras foram limpas com banho de ultrassom a temperatura ambiente por 30 minutos e com escova de cerdas de polímero. Para avaliar a perda de massa, as amostras foram pesadas em uma balança com precisão de 0,0001g e os valores registrados.

Três litros de solução de 6% de cloreto de ferro (FeCl_3) diluídos em água destilada foram preparados e divididos em 5 béqueres com capacidade de 1L cada. Em cada um dos recipientes, contendo 600mL da solução foi depositada uma das amostras. Após 72h de ensaio, as amostras foram submetidas um novo processo de limpeza, igual ao anterior, e novamente pesadas. As massas das amostras antes e após o ensaio de corrosão foram comparadas.

2.13 **Análise Estatística dos Resultados**

Os resultados de microdureza das cinco condições foram analisados através da distribuição t de Student [Montgomery, 2001] e para a hipótese nula (H_0) de que não existia variação entre os valores da microdureza do metal de base e da zona de fusão ($HV_{MB} = HV_{ZF}$). As variâncias consideradas iguais após avaliação de teste de hipótese com distribuição F de *Snedecor*. Os cálculos feitos para 95% de confiabilidade ($\alpha=0,05$). O valor tabelado de t de *Student* para distribuição foi de tcrítico ou t_c de 1,76.