

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Faculdade de Engenharia

Waleska Gonçalves dos Santos

Caracterização de junta soldada por processo TIG autógeno em aço UNS S32707 simulando um trocador de calor para aquecimento de petróleo

> Rio de Janeiro 2018

Waleska Gonçalves dos Santos

Caracterização de junta soldada por processo TIG autógeno em aço UNS S32707 simulando um trocador de calor para aquecimento de petróleo

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

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

Rio de Janeiro 2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S237	Santos, Waleska Gonçalves dos. Caracterização de junta soldada por processo TIG autógeno em aço UNS S32707 simulando um trocador de calor para aquecimento de petróleo / Waleska Gonçalves dos Santos. – 2018. 94f.
	Orientador: Marília Garcia Diniz. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.
	 Engenharia Mecânica - Teses. 2. Juntas (Engenharia) - Teses. 3. Soldagem - Teses. 4. Nitrogênio - Teses. 5. Aço - Teses. Petróleo - Teses. I. Diniz, Marília Garcia. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.
	CDU 621.791.05

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

Waleska Gonçalves dos Santos

Caracterização de junta soldada por processo TIG autógeno em aço UNS S32707 simulando um trocador de calor para aquecimento de petróleo.

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

Aprovado em: Banca Examinadora:

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

Prof^a. Dr^a. Suzana Bottega Peripolli Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Marco Antônio Gaya de Figueiredo Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. André Rocha Pimenta Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ

Prof. Dr. Gerônimo Perez Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro - UFRJ

Rio de Janeiro

DEDICATÓRIA

A Deus, a minha família pelo carinho em todos esses meus anos de estudos e ao meu marido Rodrigo pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a. Doutora Marília Garcia Diniz por toda a ajuda e demonstração de força de vontade, pela excelente orientação, apontando os melhores caminhos, dando estímulos para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade demonstrada nesses anos.

Aos meus professores, pelos ensinamentos, dentro e fora da sala de aula, durante a época da graduação e mestrado e em especial ao professor André Pimenta pelo suporte total.

A UERJ por oferecer todos os meios para que chegasse a esse momento.

Ao INMETRO, em especial ao professor Gerônimo Perez, pela disponibilidade do Microscópio Eletrônico da Varredura FEG com sistema de EBSD e EDS.

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

Ao Cenpes e Transpetro, em especial a Paulo Miller e Álvaro Augusto (Cenpes) e Carina Monteiro (Transpetro), pelas amostras de petróleo para a realização dos testes de corrosão

Aos meus amigos pela paciência e apoio aos meus estudos.

Ao meu marido Rodrigo Sena, a minha mãe Josiléia Viana e a todos aqueles, que embora não sejam citados nominalmente, contribuíram direta e indiretamente para a execução deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

São as perguntas que não sabemos responder que mais nos ensinam. Elas nos ensinam a pensar. Se você dá uma resposta ao homem, tudo o que ele ganha é um fato qualquer. Mas se você lhe der uma pergunta, ele procurará suas próprias respostas. [...] assim, quando ele encontrar as respostas, elas lhes serão preciosas. Quanto mais difícil a pergunta, com mais empenho procuramos a resposta. Quanto mais procuramos, mais aprendemos.

Patrick Rothfuss

RESUMO

SANTOS, Waleska Gonçalves dos. *Caracterização de junta soldada por processo TIG autógeno em aço UNS S32707 simulando um trocador de calor para aquecimento de petróleo.* 2018. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

O aço inoxidável hiperduplex UNS S32707 é utilizado pela indústria por suas excepcionais propriedades mecânicas e resistência a corrosão, segundo o fabricante. Esse material apresenta uma microestrutura relativamente balanceada entre as fases ferrítica e austenítica, utilizando as melhores características de cada uma delas. Por ser um processo que envolve calor e fusão localizada, a soldagem do material pode causar um deseguilíbrio entre essas fases, que leva a uma piora na resistência a corrosão do material, e podem fazer surgir fases indesejadas como a sigma (σ) e a chi (γ), que fazem com que o material tenha uma queda de tenacidade e fragilização, ambos os casos fazendo com que percam seu bom desempenho. Este trabalho objetivou avaliar a presença dessas fases deletérias em juntas soldadas por processo TIG autógeno com arco pulsado em aco hiperduplex UNS S32707 com a presença de nitrogênio em duas diferentes composições no gás de proteção (2,5% de Nitrogênio – padrão usual para soldagem e 5,5% de Nitrogênio – teor não usual). Foram utilizadas técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise semiguantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e técnicas de difração por elétrons retroespalhados (EBSD). Finalmente, as diferentes condições soldadas foram submetidas a dois tipos distintos de testes de corrosão, ambos baseados na norma ASTM G48-99: uma utilizando solução de cloreto férrico e outro com petróleo cru, simulando condições de trabalho para as juntas soldadas em trocadores de calor em refinaria de petróleo, ambos a elevadas temperaturas. Nenhuma presença de fases sigma ou chi foi encontrada, tão pouco a presença de nitretos de cromo devido à presença de maiores teores de nitrogênio no gás de proteção. O teste de corrosão realizado conforme norma ASTM G48-99 – método A com solução de cloreto férrico (na maior temperatura considerada na norma, de 55°C), apresentou resultados de taxa indicativa de corrosão de 0.00015 e 0.0003 g/cm² onde um exame visual foi realizado e as amostras mostraram-se com bom aspecto não se considerando um processo de corrosão visível, e em comparação com outros testes outrora realizados, não mostrou um resultado consistente. O teste de corrosão / simulação operacional utilizando-se petróleo cru não causou gualquer alteração nas amostras, nem de aparência, nem de peso. Muito embora o teste com petróleo cru, simulando as condições reais de um trocador de calor, não tenha sido corroborado pelo teste conforme a norma ASTM G48-99 – método A com solução de cloreto férrico, as amostras mostraram-se com aspecto bem preservado após o mesmo, isto é, mantiveram seus aspectos de tamanho, brilho e peso, podendo-se assim considerar que não houve processo de corrosão visível.

Palavras-chave: Aço hiperduplex; soldagem TIG; Nitrogênio; petróleo cru; ASTM G48-99.

ABSTRACT

SANTOS, Waleska Gonçalves dos. Characterization of joint welded by TIG autogenous steel process UNS S32707 simulating a heat exchanger for oil heating. 2018. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The stainless steel hyperduplex UNS S32707 is used by the industry for its exceptional mechanical properties and resistance to corrosion, according to the manufacturer. This material presents a relatively balanced microstructure between the ferritic and austenitic phases, using the best characteristics of each one. Because it is a process involving localized heat and fusion, the welding of the material can cause an imbalance between these phases, which leads to a deterioration in the corrosion resistance of the material and may cause undesired phases such as sigma (σ) and chi (y), which causes the material to have a decrease of toughness and embrittlement, both cases causing them to lose their good performance. This work objected to evaluate the presence of these deleterious phases in welded joints by autogenous TIG process with pulsed arc in UNS S32707 hyperduplex steel with the presence of nitrogen in two different compositions in the shielding gas (2.5% of standard Nitrogen for welding and 5.5% Nitrogen - unusual content).Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), semiguantitative analysis by dispersive energy spectroscopy (EDS) and backscattered electron diffraction (EBSD) techniques were used. Finally, the different welded conditions were subjected to two different types of corrosion tests, both based on the ASTM G48-99 standard: one using ferric chloride solution and the other with crude oil, simulating working conditions for welded joints in heat exchangers in an oil refinery, both at high temperatures. No presence of sigma or chi phases was found, nor even the presence of chromium nitrides due to the presence of higher nitrogen contents in the shielding gas. The corrosion test performed according to ASTM G48-99 - method A with ferric chloride solution (at the highest temperature considered in the standard of 55°C), presented results of indicative corrosion rate of 0.00015 and 0.0003 g/cm² where a visual examination was performed and the samples showed good appearance considering a visible corrosion process, and in comparison with other tests previously performed, did not show a consistent result. The corrosion / operational simulation test using crude oil did not cause any changes in the samples, neither appearance nor weight. Although the test with crude oil, simulating the actual conditions of a heat exchanger, was not corroborated by the test according to ASTM G48-99 - method A with ferric chloride solution, the samples showed a well-preserved appearance after the same, that is, they maintained their aspect of size, brightness and weight, being able to consider that there was no process of visible corrosion.

Keywords: Hyper duplex steel; TIG welding; Nitrogen; Crude oil: ASTM G48-99.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microestrutura de um aço inoxidável duplex do tipo Fe-30Mn-8AI-2Ni-0.2C
- Liga experimental. Austenita na cor escura e matriz ferrítica na cor clara. [Charles,
2015]23
Figura 2 – Gráfico com a resistência à tração (R_m) versus temperatura do aço SAF
2707 HD. [Adaptado de Göransson, et al, 2006]28
Figura 3 – Gráfico com as curvas de energia de impacto para o SAF 2707 HD
[Adaptado de Göransson, et al, 2006]29
Figura 4 - Comparação dos limites de escoamento a 0,2% versus temperatura de
dois aços hiperduplex (SAF 2707 HD e SAF 3207 HD) e um super duplex (SAF
2507) [Adaptado de Chai e Kangas, 2016]30
Figura 5 – Microestrutura bifásica do material SAF 3207HD laminado. (a) Na direção
longitudinal, a fase austenita é a mais clara (b) Na direção transversal, a fase
austenita está isolada e aleatoriamente distribuída na matriz ferrítica, que é mais
escura [Chai, e Kangas, 2016]30
Figura 6 - Diagrama de fases do aço hiperduplex. [Adaptado de Chai e Kangas,
2016]
Figura 7 – Comparação entre temperaturas críticas de corrosão por pite (CPT) e por
fresta (CCT) dos aços super e hiperduplex [Adaptado de Chai e Kangas, 2016] 32
Figura 8 – Microestruturas de soldagem TIG em aço hiperduplex SAF 2707HD. (a)
centro da zona de fusão (b) parte da zona termicamente afetada (ZTA) e do metal de
base (MB). Magnificação 150x [Stenvall e Holmquist, 2008]
Figura 9 – Soldagem TIG em um espelho de trocador de calor em aço hiperduplex
[Kim, et al., 2012]
Figura 10 – Gráfico TTT (Transformação x Tempo x Temperatura) de um aço duplex
SAF 2205 solubilizado a 1050°C. [Adaptado de Padilha, 2007]35
Figura 11 – Precipitação de fase chi (χ) e crescimento de fase sigma (σ) em aço
duplex do tipo UNS S 31803, a 950°C [Pohl, et. al, 2007]
Figura 12 – Formação de fases intermetálicas com fase sigma (σ) e nitretos de
cromo (Cr ₂ N) (a) e entre os limites das fases α/γ (b) em aço duplex 2205. [Chai e
Kangas, 2016]

Figura 13 – Imagens em MEV-BSE das fases presentes nos aços inoxidável duplex do tipo UNS S32205 (A) e super duplex do tipo UNS S32750 (B), tratados termicamente por 9 horas ambos a 830°C, indicando as fases sigma (σ), chi (χ), austenita (γ) e ferrita (α). As fases mais ricas em cromo e molibdênio apresentam-se Figura 14 – Microscopia ótica de aço super duplex tratado por 50 horas a 750°C. Toda a matriz ferrítica foi substituída por fases sigma (σ) e austenita secundária (γ_2), além da fase austenita (y) que não foi modificada. Reagente Behara. [Fonseca, et. Figura 15 – Variação da microdureza Vickers (HV) encontrada em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos em aço inoxidável super duplex do tipo UNS S32750. [Adaptado de Fonseca, 2016]......41 Figura 16 – Imagem em MEV-BSE de uma liga experimental de aço hiperduplex com formação de fase chi (χ), nitreto de cromo (Cr₂N) e inclusão, localizadas nos limites de fases ferrita (α) e austenita (γ) [Adaptado de Jeon et al, 2014]......42 Figura 17 – Esquema de uma configuração típica em EBSD com relação ao feixe de elétrons incidido. [Adaptado de Bordin, 2016]......44 Figura 18 – Esquema representando uma instalação de EBSD típica [Adaptado de Oxford Instruments, 2007]......44 Figura 19 – Exemplos de EBSP do alumínio (à esquerda) e sobreposição das bandas de Kikuchi em cores (à direita). [Oxford Instruments, 2007]......47 Figura 20 – Esquema da orientação dos ângulos de Bunge-Euler [Maitland & Figura 21 – Mapa em EBSD com parâmetro de pólo inverso em uma amostra deformada que faz referência à direção normal (ND). [Stojakovic, 2012].54 Figura 22 – Comparação entre as medições dos tamanhos de grãos de carboneto cimentado de cobalto 6 wt. % Co com imagens realizadas em uma mesma superfície (a) mapa de orientação EBSD, com redução de ruído e (b) imagem em MEV-BSE. [Mingard, et. al, 2008]......56 Figura 23 – Mapa de orientação de uma liga Al-Mg (AA5182). [Humphreys, 2001]..58 Figura 24 – (a) Imagem em VFSD/EBSD de um aço inoxidável duplex recristalizado com contraste de difração (b) mapa de direção da mesma superfície. [Wright et. al,

Figura 25 – Mapa de fases obtido com dados de EBSD em uma mesma superfície e a diferentes passos, onde (a) 0,014 µm, (b) 0,050 µm e (c) 0,100 µm. As fases presentes são: austenita (azul); ferrita (azul em tom mais claro) e sigma (vermelho). Figura 26 – Mapa de fases obtidos com técnica EBSD. (a) material como recebido; (b) envelhecido a 900°C por 30 minutos; (c) envelhecido a 750°C por 2 horas; (d) envelhecido a 750°C por 5 horas. Fase ferrita em azul, austenita em vermelho e fase sigma em verde [Chan e Tjong, 2014].60 Figura 27 – Trocador de calor do tipo casco – tubos tipicamente usados em sistema de aquecimento de petróleo. Os tubos de aço inoxidável hiper duplex são soldados ao espelho do trocador de calor do tipo casco - tubos através de soldagem autógena TIG [extraído de http://www.expanderservicos.com.br/, consulta realizada em 08 de fevereiro de 2018].....62 Figura 28 – Procedimento de soldagem realizado. (A) placa fixada em castanhas (B) torno convencional (C) porta ferramenta fixada a 90° com relação a amostra estudada. [Extraído de Pimenta, A. R. – tese de doutorado PPG-EM, 2017].63 Figura 29 – Tubo hiperduplex já soldado.63 Figura 30 - Amostras de seções semicirculares soldadas com duas diferentes composições de gás de proteção.....65 Figura 31 - Microscópio - INMETRO utilizado para a realização de análise de microscopia com técnica de EBSD.67 Figura 32 – Esquema de perfil de microdureza Vickers. Onde, MB é o metal de base, ZF a zona de fusão, H a profundidade de penetração e H/2 a posição inicial do penetrador. [Extraído de Pimenta, A. R. – tese de doutorado PPG-EM]......68 Figura 33 - Placa de aquecimento IKA, modelo C-MAG HS7 utilizada para aquecimento da solução de cloreto férrico (FeCl₃) juntamente com as amostras de juntas soldadas para a realização de teste de corrosão com temperatura de 55°C por Figura 34 – Balança analítica digital Marte, modelo AY220. Utilizada para a pesagem inicial e final das amostras soldadas para teste de corrosão por perda de massa....69 Figura 35 – Esquema simplificado de uma linha de destilação de petróleo. O trocador de calor considerado para esse estudo está destacado. [Desenho cedido por Carlos Fernando Machado, Engenheiro de Processamento, Reduc/Otimização em abril de

Figura 36 – Amostra com 2,5% de N₂, ataque eletroquímico com solução de NaOH e Figura 37 – Amostra com 5,5% de N₂, com ataque eletroquímico com solução de Figura 38 – ZTA's das amostras com 2,5% (acima) e 5,5% de N₂ (abaixo) no seu gás de proteção. Aumento de 200x.74 Figura 39 - Aspectos micrográficos das ZF's obtidos em MEV (de bancada) em modo BSE, amostras sem ataque, amostras com 2,5% (acima) e 5,5% (abaixo) de N_2 no seu gás de proteção. Aumento de 1000x. Fases α – ferrita em tons mais escuros e y – austenita em tons mais claros presentes. Esses aspectos estão de acordo com os obtidos em MO.....75 Figura 40 – Regiões em destaque de onde foram retiradas a análises dos precipitados indesejados e do EBSD. Amostras com 2,5% (esquerdo) e 5,5% (direito) de N₂ no gás de proteção.....77 Figura 41 – Imagem realizada em MEV FEG em modo SE da zona termicamente afetada da junta soldada com 5,5% de N₂ no seu gás de proteção. Aumento de Figura 42 – Mapas de distribuição de EDS sobre amostra com 5,5% de N₂ em seu gás de proteção. Não foram encontrados elementos contaminantes ou inclusões. ▶79 Figura 43 – Espectro de EDS na fase ferrita contemplada na região da Figura 41. Não foram encontrados contaminantes diferentes dos já originais da composição da Figura 44 – Espectro de energias características obtido por técnica EDS na fase austenita contemplada na região da Figura 41. Não foram encontrados elementos contaminantes ou inclusões......80 Figura 45 – Perfis de microdureza das juntas soldadas estudadas com 2,5% e 5,5% de N₂ em seu gás de proteção.....82 Figura 46 – (I) Mapa de identificação das fases presentes nas regiões de MB e ZF da amostra com 2,5% de N_2 . Área em vermelho, fase ferrita e verde austenita. (II) Figura 47 – (I) Mapa de identificação das fases presentes nas regiões de MB e ZF da amostra com 5,5% de N₂. Área em vermelho, fase ferrita e verde austenita. (II)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito dos elementos de liga nos aços inoxidáveis do tipo duplex. [IMOA,
2014 e Outokumpu, 2013]24
Tabela 2 – Composição química dos aços inoxidáveis hiperduplex em % de peso:
[Souza, et al (2008) e Chai, et. al. (2009)]27
Tabela 3 – Composição química do consumível Filler 27.9.5.L (% de peso) [Stenvall
e Holmquist, 2008]
Tabela 4 – Composição química do aço UNS S32707 [Fonte: SANDVIK, 2012]61
Tabela 5 – Parâmetros de soldagem63
Tabela 6 – Tipos de gás de proteção utilizados para a soldagem dos tubos64
Tabela 7 – Dados do petróleo utilizado70
Tabela 8 – Valores das medidas de microdureza Vickers encontrados, por região de
penetração81
Tabela 9 – Médias dos valores encontrados e desvios-padrões
Tabela 10 – Resultados do teste de corrosão segundo norma ASTM G 48 – Método
A – com solução de Cloreto Férrico e temperatura de 50°C86
Tabela 11 – Teste de corrosão segundo norma ASTM G 48 – Método A – com
petróleo cru e temperatura de 220°C86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
μm	Mícron
AISI	American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e
	Aço)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana
	para Testes e Materiais)
BSE	Elétrons Retroespalhados
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
СРТ	Temperatura Critica por Pites
CCP	Temperatura Crítica de Frestas
Cr	Cromo
Cr ₂ N	Nitreto De Cromo
Cr _{eq}	Cromo Equivalente
CrO ₃	Trióxido De Cromo
EBSD	Difração por Elétrons Retroespalhados
EBSP	Padrão de Elétrons Retroespalhados
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FeCl₃	Cloreto Férrico
FEG	Canhão por Emissão de Campo
HV	Microdureza Vickers
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
kV	kilo Volts
KVC	Curva de Energia de Impacto
MB	Metal de Base
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	Milímetros
МО	Microscopia Ótica
Мо	Molibdênio
N e N ₂	Nitrogênio

Ν	Newton									
nA	nano Ampére									
NaOH	Hidróxido de Sódio									
ND	Direção Normal									
Ni	Níquel									
Ni _{eq}	Níquel Equivalente									
PRE _N	Índice de Resistência à Corrosão por Pite									
RGB	Vermelho, Verde e Azul									
R _m	Resistência à Tração									
SAE	Society of Automotive Engineers (Sociedade dos Engenheiros									
	Automotivos)									
SE	Elétrons Secundários									
SST	Triangulo Estereográfico Padrão									
TIG	Gás Inerte de Tungstênio									
ТТТ	Transformação – Tempo – Temperatura									
UNS	Unified Numbering System									
VFSD	Detector de Elétrons Retroespalhados por Difusão Virtual									
ZF	Zona de Fusão									
ZTA	Zona Termicamente Afetada									
α	Fase Ferrita									
α'	Alfa linha									
γ	Fase Austenita									
σ	Fase Sigma									
Х	Fase Chi									

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1 Aços inoxidáveis: Generalidades	20
1.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos:	20
1.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos:	21
1.1.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos:	22
1.1.4 Aços Inoxidáveis Ferrítico-Austeníticos (Duplex):	22
1.1.4.1 Efeito dos Elementos Químicos nos Aços Duplex:	23
1.1.4.2 Classificação dos Aços Duplex:	24
1.1.4.3 Estabilidade dos Aços Duplex:	25
1.1.4.4 Aços inoxidáveis Super Duplex	26
1.2 Aços Inoxidáveis Hiperduplex	27
1.2.1 Soldabilidade dos Aços Hiperduplex	32
1.2.2 Aplicações do aço hiperduplex na indústria	33
1.3 Fases intermetálicas nos Aços Inoxidáveis Duplex	34
1.3.1 Fragilização a 475°C	35
1.3.2 Fase Sigma (σ)	35
1.3.3 Fase Chi (χ)	36
1.3.4 Nitretos de Cromo (Cr ₂ N)	37
1.3.5 Fases sigma e chi em aços inoxidáveis hiperduplex	41
1.4 EBSD	42
1.4.1 Funcionamento do equipamento e da técnica	43
1.4.1.1 Formação e detecção das bandas de Kikuchi e seus padrões	45
1.4.1.2 Identificação e indexação de banda de Kikuchi	47
1.4.1.3 Determinação da orientação	47
1.4.2 Verificação / Identificação das fases cristalinas presentes na amostra	48
1.4.3 Medição de dados	49
1.4.3.1 Qualidade do padrão de difração e das imagens geradas em EBSD	49
1.4.3.2 Resolução aplicada	50
1.4.3.3 Precisão da orientação dos pontos de dados	51
1.4.4 Formas de Varredura	51

1.4.4.1 De feixe digital	.51
1.4.4.2 Por estágio mecânico	.52
1.4.5 Velocidade de varredura	.52
1.4.6 Tipos de análises	.52
1.4.6.1 Tamanho de grãos	.52
1.4.6.2 Mapas em EBSD	.53
1.4.7 Comparação com outra técnica	.55
1.4.8 Preparação de amostras para EBSD	.56
1.4.9 O uso do EBSD em ligas metálicas e especificamente em aços inoxidáveis	.57
2 MATERIAIS E MÉTODOS	.61
2.1 Metal de Base	.61
2.2 Processo de soldagem TIG autógeno	.62
2.3 Gás de proteção	.64
2.4 Caracterização das juntas soldadas	.64
2.5 Preparação de superfície de amostras	.65
2.6 Análise macroscópica	.66
2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.66
2.8 Analise química semiquantitativa em Raio-X	.66
2.9 Análise por técnica de Difração por Elétrons Retroespalhados EBSD	.66
2.10 Medida de microdureza Vickers (HV)	.67
2.11 Testes de corrosão	.68
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	.71
3.1 Exame macroscópico	.71
3.2 Exame microscópico	.73
3.3 Precipitados indesejados	.76
3.4 Perfil de Microdureza Vickers	.80
3.5 EBSD	.82
3.6 Testes de Corrosão	.85
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	.87
4.1 Conclusões	.87
4.2 Trabalhos futuros	.88
REFERÊNCIAS	.89

INTRODUÇÃO

As propriedades desejáveis provindas dos aços inoxidáveis da família duplex fazem com que sejam amplamente utilizados pela indústria, principalmente em ambientes que necessitam de uma alta resistência a corrosão. Apresentam uma estrutura bifásica composta pelas fases austenita e ferrita, em concentrações volumétricas relativamente iguais, que faz com que as melhores características de cada uma delas sejam utilizadas, suprindo assim a deficiência proveniente dos mais tradicionais aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos (Chai e Kangas, 2016). Esses aços bifásicos apresentam tipificações baseadas em suas diferentes variações de resistência a corrosão por pite, caracterizada pelo PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), onde ligas com valor até 40 são denominadas duplex, acima de 40 são superduplex e acerca de 50, hiperduplex (Chai e Kangas, 2016 e Zhang et al, 2017).

Os aços inoxidáveis hiperduplex são recomendados porque têm uma resistência à corrosão ainda maior em ambientes agressivos, como em águas marinhas profundas e trocadores de calor, em refinarias de petróleo. Esse material apresenta microestrutura formada aproximadamente por 40-45% de ferrita e 55-60% de austenita, após tratamento térmico a temperatura entre 1000°C e 1200°C e possuem uma quantidade de elementos de liga maior que os outros da família, dentre eles os principais são cromo, níquel e molibdênio (Chai e Kangas, 2016).

De acordo com Zhang e colaboradores (2017) esse material tem um sistema termicamente metaestável, isso faz com que, na sua soldagem, onde existe um aumento de energia, também haja a possibilidade de formação de fases indesejáveis, como sigma (σ) e chi (γ), que diminuem a sua resistência e, consequentemente, o desempenho esperado, por isso é muito importante que o aço hiperduplex apresente seu equilíbrio bifásico em quaisquer circunstâncias. Para que este equilíbrio das fases seja mantido, elementos de estabilização química em cada uma delas devem ser incluídos. A adição de nitrogênio é um dos elementos utilizados para estabilizar a fase austenítica e a fase ferrita é estabilizada, dentre outros, pelo cromo (Chail e Kangas, 2016).

O foco desse trabalho está na soldagem TIG autógena, onde os maiores problemas podem ocorrer com o aumento da presença de ferrita, a presença dessas fases sigma (σ) e chi (γ) que causam a degradação das propriedades mecânicas, como a diminuição da resistência à corrosão e da sua tenacidade e formação de nitretos de cromo (Cr₂N) quando o nitrogênio é usado como elemento estabilizador da fase austenita (Fonseca, et al. 2017). Com a adição de nitrogênio ao gás de proteção, juntamente com o argônio, a austenita tem a sua solidificação acelerada, não sendo assim substituída pela ferrita com a formação do metal base.

Este estudo analisa juntas soldadas do aço inoxidável hiperduplex UNS S32707 por TIG autógeno com arco pulsado com duas quantidades distintas de nitrogênio presentes no gás de proteção, sendo o valor de 2,5%, a quantidade considerada padrão pela indústria para estabilização da austenita na poça de fusão, e uma mais alta de 5,5%. Foram utilizadas técnicas de caracterização por MO, MEV, EDS, EBSD e medidas de microdureza Vickers (HV). Testes de resistência à corrosão das juntas soldadas foram conduzidos através de testes de corrosão por perda de massa de acordo com a norma ASTM G-48, com solução de cloreto férrico a temperatura de 55°C (Método A) e com as condições de trabalho padrão dos trocadores de calor em refinarias de petróleo, onde o óleo bruto a alta temperatura foi utilizado como simulador de fluido contactante.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aços inoxidáveis: Generalidades

Os aços inoxidáveis são aqueles que contém, no mínimo, 10,5% de cromo na sua composição. Possuem uma boa resistência à corrosão e mecânica, e por essa razão, são utilizados em larga escala pela indústria, principalmente na de petróleo e gás, química e de alimentos.

Os aços inoxidáveis ferríticos, austenítico e martensíticos são designados pelos sistemas de classificação americana AISI (*American Iron and Steel Institute*) e SAE (*Society of Automotive Engineers*) como de série 3XX (austeníticos) e 4XX (ferríticos e martensíticos).

Segundo os autores IMOA (2014) e Outokumpu (2013) as diferentes composições, propriedades e características dos aços inoxidáveis, fazem com que sejam distintos em quatro grandes tipos como descritos a seguir:

1.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos:

São aços inoxidáveis de ligas Fe-Cr-C que possuem teor de cromo de 11,5 a 18% e carbono com faixa de 0,1 a 1,2% em peso, onde os dois são diretamente proporcionais para que haja a estabilização da austenita. Outros elementos de liga encontrados são o níquel e o molibdênio. A microestrutura é martensítica, endurecida por tratamento térmico e são ferromagnéticos. Alguns exemplos desses aços são o AISI 410 e 420.

Apresentam boa resistência a corrosão por tensão e mecânica. O aumento do teor de carbono aumenta sua resistência mecânica e limite de escoamento, mas diminui a tenacidade pela formação de carbonetos de cromo. Normalmente não devem ser utilizados em ambientes com água marinha sem proteção catódica prévia.

São classificados em três grupos: (i) baixo teor de carbono - com microestrutura martensítica tipo agulha, utilizados em turbinas; (ii) médio teor de carbono – microestrutura martensítica fina, utilizados em cutelaria; (iii) aços resistentes ao desgaste com alto teor de carbono – microestrutura martensítica ultrafina com carbetos primários. [Padilha e colaboradores, 2007]

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados em áreas onde é necessária alta resistência mecânica e a possibilidade de corrosão é relativamente pequena, sendo muito solicitados em materiais de construção. Outras aplicações são em permutadores de calor, na indústria petroquímica, talheres, facas e tesouras, além de molas e instrumentos cirúrgicos.

1.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos:

São aços monofásicos que apresentam estrutura cúbica de corpo de centrado (CCC). Tem em sua composição de 11,5 a 27% de cromo. Apresentam microestrutura formada por fase ferrita e são ferromagnéticos. [Outokumpu, 2013]

São comumente classificados pela geração em que foram desenvolvidos. A primeira, durante o início do século XX com teores de carbono e cromo relativamente altos, como exemplo o AISI 430. A segunda geração dos aços ferríticos conseguiu diminuir os teores de carbono e nitrogênio acrescentando outros elementos a liga como titânio e nióbio. Tem uma microestrutura totalmente ferrítica. Como exemplo dessa geração: AISI 409, que representam cerca de dois terços da produção total desse aço. A terceira geração iniciou-se nos anos 70 com teores estabilizados de titânio e nióbio, e ainda a adição de molibdênio. Seu maior exemplo é o aço AISI 444. [Padilha et. al., 2007]

São caracterizados por apresentarem boas propriedades de resistência a corrosão sob tensão e tenacidade moderada, pela forte tendência desse material a apresentar crescimento de grãos. Por consequência, geralmente são produzidos e utilizados apenas em espessuras mais finas. Esses aços também não são endurecíeis por tratamento térmico e por apresentar pouca quantidade de carbono em sua composição e elevado teor de elementos de liga, são limitados em tenacidade, conformabilidade e soldabilidade em comparação aos outros aços inoxidáveis e ainda possui o menor custo entre os tipos de aços inoxidáveis. [IMOA, 2014]

Sua aplicação inclui tubulações, tubos para trocadores de calor, tanques para indústrias químicas e de alimentos. Os aços ferríticos com mais baixa quantidade de carbono (baixa liga) também são utilizados em ambientes onde a manutenção dos equipamentos é menos solicitada. Segundo Padilha e colaboradores (2007) com o aumento do teor de cromo na liga, acima de 25% em peso, desenvolveram-se os aços superferríticos, que possuem uma boa resistência a corrosão generalizada. 1.1.3 <u>Aços Inoxidáveis Austeníticos:</u>

Estes aços monofásicos possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC), que faz com que apresentem boa conformabilidade são não magnéticos, pelo alto teor de níquel apresentado para a estabilização da fase austenita. Esse aumento no teor de níquel pode fazer com que o aço austenítico melhore sua resistência mecânica além de um endurecimento por encruamento. E, assim como os aços ferríticos, não podem ser endurecidos por tratamentos térmicos [Outokumpu, 2013]. São exemplos de aços inoxidáveis austeníticos os AISI 304 e 316.

Esses aços são caracterizados por possuírem boa resistência a corrosão, exceto em corrosão sob tensão, além de boa soldabilidade. São os aços inoxidáveis mais comuns no mercado. Um aumento no teor de cromo, silício e cério, proporcionam uma melhor resistência a corrosão e à fluência, o que faz com que possam trabalhar a altas temperaturas enquanto maiores quantidades de nitrogênio aumentam o limite de escoamento do aço, transformando-os em superausteníticos, que podem conter até 0,9% de N em peso. [Padilha et. al, 2007]

Quase toda a área industrial utiliza esse aço, em equipamentos como tubulações, tanques e trocadores de calor e são ainda aplicados em locais de alta temperatura como fornos, muflas, ciclones e incinerações de resíduos.

1.1.4 Aços Inoxidáveis Ferrítico-Austeníticos (Duplex):

Segundo Charles (2015), os aços inoxidáveis do tipo duplex foram descobertos e desenvolvidos entre 1927 e 1932 ao se pesquisar o efeito do aumento das frações de ferrita nos aços inoxidáveis austeníticos, que proporcionava um aumento significativo no seu limite de escoamento. Em 1940, foi incluído o cobre e molibdênio aos aços que fez com que pudessem ser endurecidos por precipitação. São exemplos de aços inoxidáveis duplex e designados pela *Unified Numbering System*, o UNS S31803 e o UNS S32205.

Os aços duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo que contém até 0,30% de nitrogênio em peso na forma atômica. Possui boa conformabilidade, apesar de responder com uma maior resistência mecânica quando comparado aos demais aços inoxidáveis, boa soldabilidade, além de uma alta resistência a corrosão intergranular. Também possui a melhor resistência a corrosão sob tensão dentre os aços inoxidáveis. Em desvantagem, tem o processamento mais difícil. [IMOA, 2014].

Como mostrado na Figura 1, sua microestrutura é composta de 50% de fase de austenita (fase mais escura na imagem) como "ilhas" e 50% em matriz ferrítica (fase mais clara), possuindo assim, características combinadas das duas microestruturas.



Figura 1 – Microestrutura de um aço inoxidável duplex do tipo Fe-30Mn-8Al-2Ni-0.2C – Liga experimental. Austenita na cor escura e matriz ferrítica na cor clara. [Charles, 2015].

De acordo com Göransson et. al. (2006) os aços duplex podem ser utilizados em uma faixa de temperaturas que varia entre –50°C e 300°C. A faixa é considerada baixa, em comparação com os outros aços inoxidáveis, devido a ocorrência de fragilizações da matriz ferrítica nas temperaturas mais baixas e, nas mais altas, pelo fenômeno que é conhecido como fragilização a 475°C, que será melhor detalhada no item de fases intermetálicas.

1.1.4.1 Efeito dos Elementos Químicos nos Aços Duplex:

Segundo IMOA (2014) e Outokumpu (2013) os elementos químicos que estão sempre presentes nos aços inoxidáveis do tipo duplex são o cromo e o molibdênio que são os principais estabilizadores da fase ferrita, designados alfagênicos; e o nitrogênio e o níquel, que se concentram na austenita que são os gamagênicos. Além desses, o silício, tungstênio (alfagênicos), manganês e cobre (gamagênicos) são elementos também presentes nos aços inoxidáveis duplex. Podem existir ainda teores residuais de enxofre, fosforo, oxigênio e boro. Cada elemento químico acrescido pode, em diferentes teores, mudar as propriedades do material, tais como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Efeito dos elementos de liga nos aços inoxidáveis do tipo duplex. [IMOA, 2014 e Outokumpu, 2013]

Elemento	Teor % em	Propriedades resultante no aço duplex					
	peso						
		Resistências a corrosão / oxidação,					
Cromo	20 279/	estabilizador de fase ferrita, passivador do					
Cromo	20 - 27%	aço.					
		Em excesso: pode formar fases intermetálicas					
		Aumenta a tenacidade e estabiliza a fase					
Níquel	1,5 – 7%	austenita transformando a estrutura CCC					
		(ferrita) em CFC (austenita)					
		Resistência a corrosão por pites e frestas,					
Molibdênio	0,2-4	formador de fase ferrita.					
		Em excesso: pode formar fases intermetálicas					
		Resistência mecânica / corrosão por pites,					
Nitrogênio	0,10 – 0,35	formador de fase austenita.					
		Atrasa a formação de fases intermetálicas					
Silício	0,5 – 5	Resistência a corrosão / calor / desgaste					
Manganês	0,5 – 5	Resistência a corrosão / desgaste abrasivo					
Cobre	até /	Resistência a corrosão / endurecimento por					
		precipitação					
Tungstênio	até 1,2	Resistência a corrosão					

1.1.4.2 Classificação dos Aços Duplex:

A equação empírica do índice de resistência à corrosão por pite, ou PRE_N (*Pitting Resistance Equivalent Number*) costuma ser utilizada para relacionar o teor de elementos de liga com a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis do tipo duplex, de forma a classificar os aços existentes, conforme Equação 1:

$$PRE_{N} = %Cr + (3,3 \times %Mo) + (16 \times %Ni)$$
(1)

Valores absolutos entre 35 e 40, são considerados aços inoxidáveis duplex comuns. Valores acima de 40, são definidos como aço inoxidáveis super duplex. Valores para PRE_N > 48 classificam os aços como hiperduplex. Outro critério que mede a resistência à corrosão por pite do material é a temperatura crítica por pites, ou CPT (*Critical Pitting Temperature*), que indica a temperatura na qual surgem os primeiros pites corrosivos que se baseia na composição química do aço. Como a temperatura aumenta o potencial de corrosão do material, quanto maior a temperatura medida no CPT, maior será a sua resistência à corrosão. [Souza, 2008]

Segundo Göransson e colaboradores (2006) quanto mais similares os valores de PRE_N nas duas fases presentes, melhor será a prevenção de uma possível corrosão de uma fase mais fraca, sendo assim maior a resistência a corrosão por pite desse material. Os elementos contidos em cada aço devem ser balanceados para que obtenham maior tenacidade e menor risco de formação de fases intermetálicas durante seu recozimento.

1.1.4.3 Estabilidade dos Aços Duplex:

Os aços duplex podem apresentar diferentes teores de elementos de liga que fazem com que cada adição provoque diferentes características no aço. O balanceamento das fases ferríticas e austeníticas se dá pelas equações de cromo equivalente (Cr_{eq}) que, como já visto é o estabilizador da ferrita, e o Níquel equivalente (Ni_{eq}) que é o estabilizador da austenita descritas nas equações 2 e 3 [Outokumpu, 2013]:

$$Cr_{eq} = %Cr + %Mo + 1,5 \times %Si + 0,5 \times %Nb$$
(2)
Ni_{eq} = %Ni + 0,5 × %Mn + 30 × (%C + %N) (3)

Os aços duplex se solidificam em uma estrutura ferrítica e a austenita se forma no estado sólido. A austenita é nucleada a cerca de 1300°C e cresce primeiro nos limites de grãos de ferrita e, posteriormente, dentro dos seus grãos. Entre a faixa de 900 e 1200°C que compreende a temperatura durante o trabalho a quente, a microestrutura se forma com lamelas alternadas de ferrita e austenita, que se formam a partir da energia de interface dos limites entre as fases ferrita/austenita pois ela é menor que as energias entre os limites de grão de ferrita/ferrita e austenita/austenita. Após o resfriamento, a fração volumétrica de austenita e ferrita é quase a mesma. O fortalecimento de ferrita ocorre por endurecimento em solução sólida, com participação preferencial de cromo, molibdênio e silício, enquanto a austenita é estabilizada e fortalecida pelo nitrogênio. [Padilha et. al., 2007]

Esses aços contém um maior teor de nitrogênio, por isso precisam de maiores cuidados em seu processo de soldagem, dessa forma o controle da energia de soldagem e da temperatura de pré-aquecimento devem ser considerados, para evitar o aparecimento de problemas com o resfriamento rápido, que aumentam a formação de grãos de ferrita e de precipitação de nitretos de cromo na zona termicamente afetada e na zona de fusão que diminuem sua tenacidade e resistência a corrosão na área da soldagem. Após a mesma, o tratamento de recozimento da solução é recomendado, seguido de resfriamento adequado. O resfriamento da solução deve ser suficientemente rápido, geralmente em água, para evitar precipitações, especialmente com a fragilização que ocorre a temperatura de 475 °C, devido a formação de alfa linha (α').

1.1.4.4 Aços inoxidáveis Super Duplex

Os aços super duplex foram criados a partir do aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga, que fez com que a resistência a corrosão por pites e frestas em comparação aos primeiros aços inoxidáveis duplex seja maior. São amplamente utilizados em ambientes corrosivos e que exijam uma maior resistência mecânica, como água do mar em plataformas *offshore*. [Oliveira et. al, 2015].

Alguns exemplos de aços super duplex disponíveis no mercado são: Sandvik SAF 2507 (UNS S32750), liga 380 (UNS S32550) e Zeron 100 (UNS S32760).

1.2 Aços Inoxidáveis Hiperduplex

A procura por petróleo a profundidades cada vez maiores e sob circunstâncias de ambientes mais agressivos quanto à corrosão, deixou os aços inoxidáveis super duplex susceptíveis não só aos íons cloretos, mas a temperaturas cada vez mais elevadas e à petróleos de diferentes qualidades e diferentes composições em seu estado bruto. Tal como os aços super duplex, os aços inoxidáveis hiperduplex foram projetados como materiais para uso nesses ambientes como, por exemplo, em trocadores de calor que trabalham em situações críticas em refinarias de petróleo.

Os aços inoxidáveis hiperduplex foram desenvolvidos pela empresa Sandvik com dois tipos: o SAF 2707 HD (UNS S32707) e o SAF 3207 HD (UNS S33207), para terem melhor relação resistência/peso, maior resistência mecânica e a corrosão e com maior soldabilidade do que os aços inoxidáveis super duplex. (Gorrasson, et al, 2007).

A tabela 2 apresenta as composições químicas dos dois tipos de aços inoxidáveis hiperduplex, onde os dados derivam da empresa fabricante Sandvik Group, e o PRE_N nominal corresponde ao valor equivalente com a média das duas fases presentes.

Tipo Sandvik	UNS	C máximo	Cr	Ni	Мо	Ν	PRE _N nominal
SAF 2707HD	S32707	0,03	27	7	5	0,4	48
SAF 3207HD	S33207	0,03	32	7	3,5	0,5	50

Tabela 2 – Composição química dos aços inoxidáveis hiperduplex em % de peso: [Souza, et al (2008) e Chai, et. al. (2009)].

As propriedades mecânicas dos aços hiperduplex são maiores em comparação com outros aços, onde os limites de escoamento chegam a valores duas vezes maiores do que em aços austeníticos, com valores de resistência ao escoamento ($R_{p0,2}$) de SAF 2707HD = 800 MPa e SAF 3207HD = 700 MPa e limite

de resistência de 1000 MPa e 950 MPa, respectivamente. Esses aços também tem uma alta resistência mecânica e ductilidade, o que faz com que possua uma alta conformação mecânica. Seu alongamento mínimo é de 25% em estado recozido. [Souza, et al (2008) e Chai, et. al. (2009)].

As Figuras 2 e 3 representam o limite de resistência à tração (R_m), com temperaturas variando de 20 a 300°C e a resistência ao impacto, respectivamente para o hiperduplex SAF 2707 HD. Os mesmos foram medidos em tubos de trocadores de calor com espessura de parede de 4mm.



Figura 2 – Gráfico com a resistência à tração (R_m) versus temperatura do aço SAF 2707 HD. [Adaptado de Göransson, et al, 2006]

De acordo com Göransson e colaboradores (2006) os aços SAF 2707 HD tem uma boa resistência a impacto com temperatura de transição dúctil-frágil de -50°C. O ensaio de impacto Charpy V (10x10mm) indica a curva de energia de impacto (KCV) do material em diversas faixas de temperatura. As amostras estão em direções longitudinais e transversais em um tubo solubilizado com 200x13mm.



Figura 3 – Gráfico com as curvas de energia de impacto para o SAF 2707 HD [Adaptado de Göransson, et al, 2006]

Outras propriedades superiores aos outros aços inoxidáveis são: maiores temperaturas crítica de pite (CPT) e por frestas (CCT); uma excepcional resistência à tração e a fadiga além de boa soldabilidade e alta tenacidade. Na condição de tempera recozida, por exemplo, o aço do tipo SAF 3207 HD apresenta a maior resistência entre todos os aços inoxidáveis duplex existentes. [Chai e Kangas, 2016] A Figura 4 compara três tipos de aços inoxidáveis (dois hiperduplex – SAF 2707 HD e SAF 3207 HD e um super duplex – SAF 2507) em tubos de aço com espessura de parede de 4mm, com relação aos seus limites de escoamento a 0,2% versus a temperatura, onde observa-se que resistência diminui gradativamente com o aumento da temperatura.



Figura 4 – Comparação dos limites de escoamento a 0,2% versus temperatura de dois aços hiperduplex (SAF 2707 HD e SAF 3207 HD) e um super duplex (SAF 2507) [Adaptado de Chai e Kangas, 2016]

Os aspectos microestruturais do aço SAF 3207 HD são apresentados na Figura 5. A Figura 5a mostra tamanhos de grão muito pequenos obtidos na direção longitudinal da conformação mecânica do material, no qual a fase austenítica está alongada, enquanto na amostra retirada na direção transversal (Figura 5b) apresenta a fase austenítica isolada pela matriz ferrítica. Segundo os autores, os grãos de ferrita são bem orientados na direção [111], enquanto os de austenita estão distribuídos aleatoriamente. [Chai e Kangas, 2016]



Figura 5 – Microestrutura bifásica do material SAF 3207HD laminado. (a) Na direção longitudinal, a fase austenita é a mais clara (b) Na direção transversal, a fase austenita está isolada e aleatoriamente distribuída na matriz ferrítica, que é mais escura [Chai, e Kangas, 2016]

Ainda de acordo com os autores, um dos maiores desafios enfrentados pelos aços super e hiperduplex seria o controle dos elementos químicos principais, na formação de fases indesejáveis. Contanto, com a adição desses mesmos elementos em elevada quantidade (Cr, Mo e N), surgiram alguns efeitos sinérgicos positivos inesperados. A Figura 6 mostra o diagrama de fases do aço hiperduplex que apresenta as fases ferrita e austenita, além de precipitados como a fase sigma e nitreto de cromo, a partir de 800 a 1300°C. O nitreto de cromo pode ser observado nos aços que recebem tratamento isotérmico e com resfriamento rápido. Outros precipitados podem ser observados em outros casos [Nilsson e Chai, 2011].



Figura 6 – Diagrama de fases do aço hiperduplex. [Adaptado de Chai e Kangas, 2016]

Chai e Kangas (2016) compararam um aço super duplex (SAF 2507) e dois do tipo hiperduplex (SAF 2707HD e SAF 3207HD) com relação às suas temperaturas críticas de corrosão por pite (CPT) e por fresta (CCT) realizado conforme norma ASTM G48 – Método A. Segundo os autores, os aços hiperduplex tiveram um resultado muito melhor do que o super duplex, conforme Figura 7.



Figura 7 – Comparação entre temperaturas críticas de corrosão por pite (CPT) e por fresta (CCT) dos aços super e hiperduplex [Adaptado de Chai e Kangas, 2016].

1.2.1 Soldabilidade dos Aços Hiperduplex

Com relação a soldagem dos aços inoxidáveis hiperduplex, Stenvall e Holmquist (2008) realizaram estudos das propriedades de um tubo SAF 2707HD com processo TIG autógeno manual, com Ar + 2%N₂ como gás de proteção. O procedimento foi escolhido por eles por ser o método de soldagem mais comum entre tubos e linhas de processamento, por possuir baixo aporte térmico (1,5 kJ/mm, para esse estudo) e praticidade de realização em campo.

Eles estudaram um novo tipo de consumível nessa soldagem, denominado *Filler* e foram realizados micrografias na zona de fusão e na zona termicamente afetada e quantificação da fase ferrita por análise linear. A tabela 3 indica a composição química do consumível testado.

Tabela 3 – Composição química do consumível *Filler* 27.9.5.L (% de peso) [Stenvall e Holmquist, 2008]

Produto	Designação	С	Mn	Cr	Ni	Мо	Ν	Outros
Filler	27.9.5.L	0,01	0,8	27	9	4,6	0,3	Co: 1

A Figura 8 apresenta a microestrutura da soldagem obtida. A Figura 8a mostra o centro da zona de fusão e a Figura 8b, parte da zona termicamente afetada e do metal de base da amostra onde, segundo os autores, não se encontraram fases

ou precipitações indesejadas. Os teores de ferrita encontrados no estudo foram de 60% no topo, 54% no centro da solda e 53% na raiz, que estavam dentro dos limites especificados pelos padrões que indicavam variações entre 35-65%.





Figura 8 – Microestruturas de soldagem TIG em aço hiperduplex SAF 2707HD. (a) centro da zona de fusão (b) parte da zona termicamente afetada (ZTA) e do metal de base (MB). Magnificação 150x [Stenvall e Holmquist, 2008].

1.2.2 Aplicações do aço hiperduplex na indústria

De acordo com Chai, et. al. (2009) e Jeon, et al. (2014) a combinação favorável de resistência corrosiva e propriedades excepcionais como altas resistência mecânica, ductilidade e tenacidade permitem que aços inoxidáveis hiperduplex sejam projetados com reduções substanciais de espessura de parede comparados a outros tipos de aços. Isso por sua vez, leva a uma redução de peso em aplicações como umbilicais submarinos, linhas de controle, injeção de água do mar ultra profundas e trocadores de calor (Figura 9). Em todas essas situações, as propriedades superiores da liga podem ser totalmente utilizadas para garantir a confiabilidade e o serviço seguro.



Figura 9 – Soldagem TIG em um espelho de trocador de calor em aço hiperduplex [Kim, et al., 2012].

1.3 Fases intermetálicas nos Aços Inoxidáveis Duplex

Segundo diversos autores como, Zhang et al (2017), Fonseca et al (2016), Llorca et al (2015) e Jeon et al (2014) além das fases ferrita (α) e austenita (γ), variadas fases intermetálicas indesejáveis podem se formar na faixa de temperatura de 300-1000°C nos aços inoxidáveis duplex durante envelhecimento isotérmico ou com tratamento térmico incorreto. Isto é essencialmente uma consequência da instabilidade da ferrita. Dentre as fases mais encontradas, e que são as de maior interesse para esse estudo, estão a fase sigma (σ), considerada a fase mais importante devido à sua influência na tenacidade e no comportamento da corrosão, a fase chi (χ) e os nitretos de cromo (Cr₂N), indicadas na Figura 10.

A precipitação dessas fases intermetálicas está normalmente associada a consequências indesejáveis, como perda de elementos de liga como o cromo, o molibdênio e o nióbio, bem como a perda de ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão.

De acordo com Padilha (2007), os aços inoxidáveis duplex de baixo teor de carbono são suscetíveis a dois tipos de fragilização:

1. Fragilização 475°C na ferrita e,

2. Fragilização causada pela precipitação da fase sigma
1.3.1 Fragilização a 475°C

Segundo Padilha e colaboradores (2007) e Nilsson (1992), é um fenômeno que é encontrado em faixas de temperatura entre 350-550°C, com precipitados ricos em cromo, que tem estrutura cúbica, são coerentes com a ferrita e possuem uma enorme resistência à coalescência, que faz com que ocorra a diminuição da dureza e a fratura por clivagem em regiões ferríticas. Ela ocorre pela formação de duas fases ferríticas, uma com um teor muito grande de ferro, a chamada α -Fe e outra com grande quantidade de cromo ou α' (alfa-linha). A fração de volume de austenita também desempenha um papel importante pois o aumento do teor de cromo na liga também aumenta a sensibilidade do material, que tem o aumento da sua fragilização a cerca de 475°C, razão do nome dado.



Figura 10 – Gráfico TTT (Transformação x Tempo x Temperatura) de um aço duplex SAF 2205 solubilizado a 1050°C. [Adaptado de Padilha, 2007]

1.3.2 Fase Sigma (σ)

A fase sigma (Fe-Cr-Mo) é um intermetálico tetragonal (P4₂), não-magnético, composto em sua maioria por cromo. Atuam no intervalo de temperatura de 600-1000°C e a principal característica é aumentar a dureza, diminuir a tenacidade e o

alongamento do aço inoxidável duplex, bem como mudar os tipos de fratura presentes de transgranular para intergranular, dependendo de sua quantidade na microestrutura. É uma fase que se precipita dentro da ferrita e nos limites de fases α/γ através de uma transformação eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária: $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Em comparação com aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, a precipitação da fase σ em ligas duplex ocorre em tempos mais curtos, a temperaturas mais altas e frações de volume maiores podem ser formadas. (Zhang et. al, 2017 e Llorca et. al, 2015).

1.3.3 <u>Fase Chi (χ)</u>

A fase chi é um composto ternário com uma ampla gama de estequiometria que vai da fase $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ a $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{3}Ti_{7}$ composto por ferro, cromo e molibdênio, sendo esse último elemento químico em maior quantidade.

São encontradas na faixa de temperatura de 700 a 900°C em quantidades muito menores do que a fase sigma. Sua característica consiste na diminuição da tenacidade e da resistência a corrosão, pela precipitação das fases que causam um grande empobrecimento da matriz principal em elementos de liga (cromo e molibdênio). As fases sigma e chi geralmente coexistem por isso é difícil o estudo de seus efeitos individualmente nas propriedades dos aços duplex. (Llorca et al, 2015)

De acordo com Pohl e colaboradores (2007) a microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados realiza uma boa identificação da fase chi, devido ao maior teor de molibdênio, que como tem um peso atômico maior do que os outros, faz com que as imagens sejam bastante contrastantes e nítidas, como mostrado na Figura 11.



Figura 11 – Precipitação de fase chi (χ) e crescimento de fase sigma (σ) em aço duplex do tipo UNS S 31803, a 950°C [Pohl, et. al, 2007]

1.3.4 Nitretos de Cromo (Cr₂N)

De acordo com Zhang et. al. (2017) os nitretos de cromo são encontrados nos aços que possuem um maior teor de nitrogênio em sua composição, como nos hiperduplex, especialmente na faixa entre 700-900°C. Ocorre quando existe um resfriamento rápido a partir de uma temperatura de solução muito alta, e por consequência, uma supersaturação de nitrogênio na fase. Esses nitretos suprimem o elemento cromo na fase, o que causa sua corrosão localizada.

A precipitação desses nitretos pode acontecer intergranulamente, que se fica entre os limites de grãos de ferrita/ferrita ou nos limites de fase ferrita/austenita (Figura 12).



Figura 12 – Formação de fases intermetálicas com fase sigma (σ) e nitretos de cromo (Cr₂N) (a) e entre os limites das fases α/γ (b) em aço duplex 2205. [Chai e Kangas, 2016]

Llorca et. al, (2015) estudaram a identificação das fases secundárias sigma e chi em dois tipos de aços inoxidáveis, um duplex (2205 – UNS S32205) e um tipo super duplex (2507 – UNS S32750), onde foram realizados tratamentos térmicos nas amostras com intervalos que iniciavam em 30 minutos até o período máximo de 9 horas em temperatura de 830°C. O processo de surgimento das fases começou logo após um tratamento de envelhecimento inicial e após a formação de nitretos nas amostras. A adição de cromo como elemento alfagênico, estabilizando a ferrita, levou a uma rápida formação das fases indesejadas. Elas tiveram crescimento combinado, embora a fase chi seja maior no início, pois a fase sigma não consegue se nuclear nos limites dos grãos de ferrita/ferrita, sem um precipitado de fase chi para facilitar o processo.

As fases foram encontradas nos pontos triplos de ferrita/ferrita/austenita e em limites das fases ferrita/austenita, nucleando nesses locais por serem regiões com altas concentrações de cromo na ferrita, formando nitretos de cromo. Sua posição permaneceu invariável, mesmo após os limites de grãos serem deslocados como resultado da formação de austenita secundária. Com um maior período de recozimento, a fase sigma precipita mais, cresce e, simultaneamente, a fase chi que existe no início deste processo, transforma-se também na fase sigma, esta última mais estável termodinamicamente. Esta transformação acontece também com a fase chi localizada nas interfaces ferrita/ferrita.

A austenita secundária se forma com o deslocamento dos limites de fases ferrita/austenita com relação a fase ferrita, com o simultâneo enriquecimento do cromo e molibdênio nas fases intermetálicas e com o níquel presente na austenita se difundindo na ferrita deslocada. O enriquecimento de estabilizadores de austenita juntamente com a perda dos alfagênicos na ferrita, levam a uma fase ferrítica instável que acaba se transformando. [Llorca e colaboradores (2015)]

De acordo com Marques et. al, (2017), a cinética de nucleação rápida dos aços inoxidáveis duplex e o crescimento maior dessas fases em comparação com aços inoxidáveis comuns fizeram com que o teor de cromo começasse a sua diminuição logo no início do tratamento e, após 9 horas, 27% desse elemento havia se movido para as fases sigma e chi. As amostras ainda perderam 60% de molibdênio da ferrita inicial. Segundo os autores, o molibdênio controla a cinética de difusão e aumenta a força motriz da geração desses compostos deletérios (sigma e chi) e ocorre em maior proporção por esse elemento químico se apresentar em

maior quantidade no aço super duplex. Após o período máximo de tratamento térmico a fase sigma substituiu quase que por completo a fase ferrita no aço inoxidável super duplex, enquanto que no aço inoxidável duplex, a fase ferrítica continuou em porcentagens relevantes. A formação de sigma, além de apresentar austenita secundária, fez com que os limites de grãos fossem deslocados, perdendo assim, a sua morfologia original.

A Figura 13 apresenta o aspecto micrográfico das fases secundárias, onde cada fase é distinta pelo seu contraste ou tonalidade. Quanto maior a quantidade de elementos químicos de elevado peso atômico, maior a intensidade do brilho na imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com BSE (*back scattered electrons*) – elétrons retroespalhados.



Figura 13 – Imagens em MEV-BSE das fases presentes nos aços inoxidável duplex do tipo UNS S32205 (A) e super duplex do tipo UNS S32750 (B), tratados termicamente por 9 horas ambos a 830°C, indicando as fases sigma (σ), chi (χ), austenita (γ) e ferrita (α). As fases mais ricas em cromo e molibdênio apresentam-se mais claras nas imagens [Llorca et al., 2015].

Fonseca e colaboradores (2016) também realizaram testes para a identificação e estudo da cinética de precipitação de fases sigma em aço inoxidável super duplex do tipo UNS S32750 laminado a quente. As amostras foram tratadas com envelhecimento isotérmico a 700, 750 e 800°C em intervalos de tempo de 30 minutos a 50 horas. Com 7,5 horas a fase ferrita já começou a ser substituída por sigma. Após realização de teste por 50 horas à temperatura de 750°C, os resultados indicaram que toda a ferrita presente na microestrutura foi substituída por fase sigma

e austenita secundária, conforme microscopia ótica apresentada na Figura 14. A identificação das fases foi realizada com reagente Behara e ferritoscópio.



Figura 14 – Microscopia ótica de aço super duplex tratado por 50 horas a 750°C. Toda a matriz ferrítica foi substituída por fases sigma (σ) e austenita secundária (γ_2), além da fase austenita (γ) que não foi modificada. Reagente Behara. [Fonseca, et. al. 2016]

A dureza Vickers do aço aumentou consideravelmente em comparação a amostra inicial antes do tratamento térmico, confirmando que a fase sigma influencia diretamente a dureza do material, conforme o diagrama com a variação de dureza da exemplificado na Figura 15.



Figura 15 – Variação da microdureza Vickers (HV) encontrada em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos em aço inoxidável super duplex do tipo UNS S32750. [Adaptado de Fonseca, 2016].

1.3.5 Fases sigma e chi em aços inoxidáveis hiperduplex

Jeon et al. (2014) estudaram os efeitos das fases intermetálicas de sigma e chi, em uma liga experimental de aço hiperduplex (não comercial). O material foi envelhecido a 850°C por 10 minutos. Segundo os autores, análises em microscopia eletrônica de varredura permitiram a identificação de precipitados de fase chi e nitretos de cromo que se desenvolveram numa rede contínua ao longo dos limites de grãos, bem como aleatoriamente dentro dos mesmos.

A fase chi se desenvolveu ao longo dos limites entre as fases ferrita/austenita e dentro dos limites de grãos de ferrita, pois conforme esperado, se forma mais facilmente em regiões que apresentam maior energia e maiores teores de molibdênio. Entre os motivos, tem-se o processo de nucleação heterogênea que faz com que a presença desse intermetálico seja encontrado predominantemente na fase ferrita e não na austenita. As fases secundárias precipitam preferencialmente na fase ferrita, devido a maior concentração de cromo e molibdênio, além de ser uma região termodinamicamente metaestável e ainda onde as taxas de difusão dos elementos de liga presentes são até 100 vezes mais rápidas do que os encontrados na fase austenita [Kobayashi e Wolynec, 1999]. A fase chi é formada em torno de inclusões de molibdênio e tungstênio devido ao bloqueio e empilhamento dos elementos de liga ao redor dessas inclusões. Essa precipitação leva a diminuição da resistência e atua como local de corrosão intergranular, pois acarreta numa diminuição desses mesmos elementos nas interfaces das fases ferrita e chi.



Figura 16 – Imagem em MEV–BSE de uma liga experimental de aço hiperduplex com formação de fase chi (χ), nitreto de cromo (Cr₂N) e inclusão, localizadas nos limites de fases ferrita (α) e austenita (γ) [Adaptado de Jeon et al, 2014].

1.4 EBSD

A técnica de EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) ou Difração de Elétrons Retroespalhados é uma técnica utilizada para análise microestrutural com a qual se obtém informações sobre a estrutura cristalina do material.

O detector de EBSD é acoplado ao interior do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e coleta as linhas de Kikuchi, produzidas quando o feixe de elétrons é difratado por uma rede cristalina de átomos da amostra. Esta técnica permite obter imagens qualitativas de natureza microestrutural para diversos tipos de materiais que possuem estrutura cristalina, tais como minerais, cerâmicos e metais, podendo revelar informações como tamanho, contornos, orientação e textura de grãos, além de ser capaz de identificar as fases presentes na amostra a ser estudada.

Segundo Maitland e Sitzman (2006) as primeiras pesquisas que remetem a esse tipo de análise indicam o ano de 1928 onde Shoji Nishikawa e Seishi Kikuchi realizaram o direcionamento de um feixe de elétrons de 50kV, provindos de uma descarga de gás, até uma face clivada de calcita com um ângulo de incidência de 6°. Os padrões encontrados foram registrados em duas placas fotográficas colocadas a 6,4 cm entre o cristal, sendo ele normal ao feixe, que foram nomeados como padrões de Kikuchi.

Após muitos estudos, os cientistas começaram a utilizar a transformada de Hough para suas leituras, que consiste em uma técnica para a detecção de curvas que possam ser descritas de forma paramétrica. Ela fez com que fosse adquirida a capacidade de detecção de bandas de energias difratadas de forma confiável, fazendo com que o processo utilizasse a identificação das linhas de Kikuchi automaticamente, utilizando para isso padrões, os EBSP's (*Electron Backscatter Patterns*). Um tempo depois, com o acoplamento de uma câmera do tipo CCD (*Charge-Coupled Device*) – Dispositivo de Carga Acoplada que é um sensor responsável por captar as linhas de Kikuchi projetadas na tela de fosforo, de varredura lenta e de alta resolução ao MEV, foi possível a obtenção de uma definição suficiente para a indexação de padrões de fases, criando o primeiro banco de dados com informações de possíveis fases encontradas em materiais. Assim, uma fase desconhecida é identificada como a qual seja mais adequada ao padrão experimental.

Stojakovic (2012) cita que essa técnica começou a ganhar popularidade quando Stuart I. Wright desenvolveu uma determinação de orientação totalmente automatizada, o que permitiu uma aquisição e processamento de dados mais rápidos do EBSD. Essa automação permitiu que a técnica se tornasse mais prática e, seguindo com o avanço tecnológico paralelo em *hardware e software*, ganhou precisão, velocidade e versatilidade.

1.4.1 Funcionamento do equipamento e da técnica

O detector do EBSD se liga a uma porta na câmara do MEV. A operação acontece em uma amostra plana e polida, incidida pelo feixe de elétrons em um ângulo raso de 20° que geralmente é refletido com a inclinação de 70°, o que permite que mais elétrons sejam espalhados e escapem para o detector, como mostrado na Figura 17, embora outras inclinações também sejam possíveis. Devido a esta alta inclinação, o perfil do feixe na amostra é assimétrico. Sendo assim, a resolução na superfície da amostra é caracterizada por duas direções: perpendicular (longitudinal) e paralela (lateral) ao eixo de inclinação da amostra. De acordo com Maitland e Sitzman (2006) a tensão de aceleração está compreendida entre 10-30 kV, com uma corrente de feixe entre 1-50 nA e a distância de trabalho nominal é de aproximadamente 20 mm, para amostras pequenas. Distâncias de trabalho mais curtas podem ser atingidas se for permitido a maior proximidade da lente objetiva por parte do detector e do porta amostra.



Figura 17 – Esquema de uma configuração típica em EBSD com relação ao feixe de elétrons incidido. [Adaptado de Bordin, 2016].



Figura 18 – Esquema representando uma instalação de EBSD típica [Adaptado de Oxford Instruments, 2007].

A Figura 18 indica um esquema do funcionamento típico de um sistema EBSD. Quando o feixe de elétrons incide na rede cristalina do material, os elétrons retrorefletidos de baixa perda de energia são canalizados e estão sujeitos a interferência construtiva e destrutiva. Quando uma tela de fósforo é colocada a uma

curta distância da amostra, no caminho dos elétrons, um padrão de difração é ali gerado e analisado pela câmera CCD, pois o fósforo converte os elétrons difratados em luz adequada para gravação das imagens dos padrões de Kikuchi. Há ainda um sistema de processamento de imagem que realiza a média dos padrões recebidos, a subtração de fundos e ruídos, o padrão de índice de difração e a análise e apresentação dos dados.

Um *software* controla a aquisição de dados através da varredura do feixe sobre a amostra em um mapa de bites, obtendo e resolvendo os padrões de difração em cada ponto e armazenando os dados. Um outro programa é necessário para analisar, manipular e exibir os dados, detectando as linhas de Kikuchi presentes. Com informações previamente coletadas de possíveis fases presentes em seu banco de dados, o programa determina todas as orientações possíveis em cada fase analisada pela varredura de elétrons, as identifica e as indexa assim que elas são conhecidas.

Com o passar do tempo a técnica de EBSD se aprimorou, tanto em precisão quanto em velocidade. Foram criados mapas que são definidos pela sua localização, tamanho e etapa de amostragem entre os pontos estudados. Segundo Humphreys (2001) a resolução desse mapa pode ser ajustada para revelar a estrutura e o limite dos grãos, dependendo da resolução do feixe de elétrons, das condições da amostra, tempo disponível para varredura e tamanho de área requerida.

Com relação ao armazenamento dos dados recolhidos, para que os mesmos não fiquem muito grandes, o que poderia sobrecarregar os computadores, apenas a sua posição, fase, orientação e algumas informações de qualidade de dados são armazenadas em cada ponto.

Stojakovic (2012) afirma que o mais importante na técnica de ESBD é a indexação dos padrões difratados e se uma amostra produz bons padrões de difração, a determinação da orientação é um processo de três etapas: (a) detecção da banda de Kikuchi, (b) identificação e indexação da banda de Kikuchi, (c) determinação da orientação. Esses processos são indicados na sequência.

1.4.1.1 Formação e detecção das bandas de Kikuchi e seus padrões

Morales e colaboradores (2007) indicam que as bandas de Kikuchi são originadas quando os elétrons retroespalhados, quando corretamente refletidos,

difratam em planos que produzem padrões que interceptam a tela de fosforo. Como os elétrons deslocam-se em todas as direções, todos eles contribuem com a formação dessas linhas. Cada material possui sua própria banda de Kikuchi.

Um conjunto de bandas de Kikuchi, formam o EBSP, que é o padrão de imagem a ser produzida no EBSD e é definido pelo tipo de estrutura cristalina, pelos parâmetros de rede, pela sua orientação no espaço, pelo comprimento de onda incidente do feixe de elétrons e pela proximidade do detector EBSP na amostra que indica todas as suas características de simetria cristalina. Quando um EBSP pode ser resolvido, sua fase, posição X-Y, orientação, ajuste, qualidade de padrão e outros valores são gravados. Os resultados oriundos do EBSP podem vir de pontos onde nenhum padrão está disponível, onde estão sobrepostos e não podem ser resolvidos ou quando uma nova fase é encontrada. Pode ocorrer sobreposição dos padrões nos limites de grão quando o diâmetro do feixe de elétrons é muito grande, produzindo dois padrões diferentes ao mesmo tempo. Os padrões podem não ser produzidos quando existe uma deformação muito grande no material, que faz com que não ocorra uma difração adequada, ou quando um material não cristalino é analisado.

Cada banda interceptada pela tela de fósforo tem a mesma orientação do plano cristalino da amostra analisada, assim como as relações geométricas entre elas e os seus planos. Sendo assim, a simetria da rede cristalina é refletida no padrão, a largura e a intensidade das bandas são diretamente relacionadas ao espaçamento dos átomos no plano cristalográfico e os ângulos entre as bandas são diretamente relacionados aos dos planos cristalográficos.

Para a detecção das bandas de Kikuchi é realizada a Transformada de Hough, convertendo suas linhas na imagem em pontos únicos no espaço de Hough, uma vez que a localização dos pontos, em vez das linhas, pode ser determinada com mais precisão, o desafio de encontrar uma banda no padrão de difração é então reduzido para o encontro de um ponto de alta intensidade nesse espaço. Para cada padrão de EBSD gravado, realiza-se uma transformação de Hough e as faixas são detectadas automaticamente, conforme mostrado na Figura 19. Ela também é utilizada para indicar qualidades de imagens importantes como o contraste de banda que descreve a intensidade média das bandas de Kikuchi em relação à sua intensidade global e a inclinação de banda que descreve o gradiente de intensidade máxima nas margens das bandas de Kikuchi em um EBSP.





Figura 19 – Exemplos de EBSP do alumínio (à esquerda) e sobreposição das bandas de Kikuchi em cores (à direita). [Oxford Instruments, 2007].

1.4.1.2 Identificação e indexação de banda de Kikuchi

Para a identificação dos planos associados a formação da banda de Kikuchi, deve-se detectar a sua largura. Ela é indicada pelo espaçamento dos planos segundo a lei de Bragg e depois disso comparada com uma lista teórica de planos pré-existentes no banco de dados do *software*. Além da largura, os ângulos entre os planos também são comparados utilizando-se uma tabela que contém todos os ângulos interplanares entre os índices de Miller presentes na estrutura. Esses ângulos tem uma pequena tolerância de ~2°, por isso mais de uma solução pode ser encontrada. Por isso, é utilizado o índice de confiança, que é baseado em um esquema de votação da solução mais provável do padrão.

1.4.1.3 Determinação da orientação

Segundo Stojakovic (2012) e Maitland & Sitzman (2006), apesar dos grãos terem a mesma estrutura ordenada, eles não são alinhados com a estrutura interna dos vizinhos, sendo assim cada grão apresenta uma orientação independente em uma amostra policristalina. Essa orientação é definida como a rotação que faz com que o sistema de coordenadas da amostra se transforme em um sistema de coordenadas dos cristais. O sistema de cristais é indicado pelos índices de Miller em um cubo unitário com as direções [100], [010] e [001] ortogonais.

A orientação dos cristais é representada pelos ângulos de Euler representados por (φ 1, ϕ , φ 2) que descrevem três ângulos que, com um conjunto

mínimo de rotações, trazem uma orientação em coincidência com outra. São assim usados para descrever a orientação cristalográfica com relação a um sistema de coordenadas de referência. A convenção de Bunge-Euler representa essas rotações, esquematicamente descritas na Figura 20. Esses ângulos são a conexão entre o ponto específico da amostra que está sendo analisado sob o feixe de elétrons e o detector EBSP. A solução zero é registrada se o sistema não puder realizar a orientação.



1°. O ângulo φ 1 gira em torno do eixo z

 2° . ângulo ϕ que gira sobre o eixo x

3º. uma rotação do angulo φ 2 em torno do eixo z.

Figura 20 – Esquema da orientação dos ângulos de Bunge-Euler [Maitland & Sitzman, 2006].

Usualmente, a orientação cristalográfica não é aleatória, portanto possui uma orientação preferencial, descrita como textura. Ela é relacionada a várias propriedades dos materiais tais como, tenacidade, ductilidade, módulo de elasticidade e resistência, capacidade de expansão térmica, condutividade elétrica e permeabilidade magnética.

1.4.2 Verificação / Identificação das fases cristalinas presentes na amostra

Há uma diferença crucial com relação a verificação e identificação das fases presentes nas amostras estudadas pela técnica EBSD. Na verificação das fases as escolhas são pré-selecionadas dentre as informações contidas no banco de dados para a confirmação da fase que se acredita ser a estudada. Já na identificação, existe uma incerteza de qual é a fase presente. Para isso, utiliza-se um conjunto de parâmetros, como os ângulos interplanares e a distância entre eixos presentes. As informações do banco de dados do *software* são utilizadas para determinar uma simetria com o cristal estudado. Microscópios que possuem detectores de EDS (*Energy Dispersive X-Ray* – ou Espectroscopia por energia de Raio-X dispersiva), podem também fornecer dados qualitativos dos elementos químicos presentes no material, auxiliando ainda mais a pesquisa. [Morales, et. al. 2007]

1.4.3 Medição de dados

De acordo com Stojakovic (2012) existem diversas unidades de correspondência para os dados analisados em EBSD. Cada unidade contém índices cristalográficos nos planos de difração de Bragg, que ocorrem quando o feixe de elétrons é refletido especularmente por planos consecutivos. Ângulos interplanares, espaçamento de rede e intensidade dos refletores particulares também são considerados correspondentes. Um modelo de difração de elétrons é produzido para essas correspondências. Os parâmetros cristalográficos são:

hkl: Índices cristalográficos de planos de rede de difração de Bragg (planos "refletores").

n_{hkl}: Vetores normais aos refletores.

i_{hkl}: Intensidade dos refletores. – Utilizado para selecionar o número de refletores usados na análise.

n_i n_j: Ângulos interplanares entre os refletores. – Utilizados para indexação.

Alguns fatores devem ser considerados em uma análise utilizando a técnica de EBSD, dentre eles:

1.4.3.1 Qualidade do padrão de difração e das imagens geradas em EBSD

A qualidade do padrão de difração e a resolução espacial aumentam com o número atômico (z) da amostra. Além disso, o padrão de difração vem da camada superficial, por isso um bom polimento desempenha um papel fundamental para a resolução dos resultados gerados. Para se obter um padrão de difração analisável, a região de amostragem (ponto onde o feixe incide), deve ter uma única orientação cristalográfica. Discordâncias podem fazer com que o padrão perca a nitidez, mas o padrão ainda será analisável.

Segundo Humphreys (2001), a qualidade do padrão de cada ponto da amostra pode ser fraca para análise, que faz com que não se produzam dados. Além

do mais, o *software* pode não ser capaz de distinguir entre padrões de sobreposição em limites de grão, subgrãos ou fases. Se o número desses pontos não indexados for grande, pode ser difícil obter dados quantitativos, mas se o número de pontos não indexados for pequeno, os dados podem ser reparados, atribuindo a orientação de um ponto vizinho ao ponto não indexado. Em alguns casos, o *software* de aquisição pode indexar incorretamente um padrão, provavelmente se a qualidade do mesmo for fraca. Os erros de indexação são um problema particular em cristais de baixa simetria.

Já Stojakovic (2012) analisou a qualidade das imagens geradas e concluiu que ela é dependente da intensidade, nitidez, contraste e nível de ruído das bandas de Kikuchi. Elas são influenciadas pela topografia, contornos de grãos, fases presentes e tensão residual no material. As variações no design da geometria presente entre feixe, amostra e detector, as condições do feixe de elétrons e a posição de inserção da câmera EBSD também podem aumentar o contraste da imagem.

O contraste existe para a descrição da intensidade média das bandas com relação a intensidade global do EBSP. A escala é indicada com tons de cinza, onde os mapas podem ser plotados. As imagens mostram a microestrutura de forma qualitativa, da mesma forma que o MEV. Ao longo dos contornos de grãos, os EBSPs tendem a mostrar regiões mais escuras enquanto que regiões não deformadas, aparecem mais claras.

1.4.3.2 Resolução aplicada

As resoluções presentes na técnica de EBSD são a espacial e a angular. Elas são limitadas pelo volume mínimo da amostra analisada que interage com os feixes de elétrons provindos do MEV e a sua capacidade de solucionar problemas com padrões sobrepostos nos contornos de grãos, ou fases em que os padrões são emitidos em regiões adjacentes. A resolução espacial é uma relação entre a energia que circunda os elétrons, diâmetro da sonda eletrônica e o coeficiente de retrodifusão (relacionado com o número atômico dos elementos presentes no material). A resolução angular determina a orientação do cristal que é da ordem de 0,5° e deve ter a geometria do sistema conhecida.

A resolução espacial ainda se divide em dois tipos: a resolução física, que representa a distância máxima para um limite de grão de ângulo alto onde o padrão de difração adquirido corresponde exclusivamente a um grão; e a resolução efetiva, que representa a precisão com que um limite de grão de ângulo alto pode ser resolvido usando processamento de imagem. A resolução efetiva é, em geral, melhor do que a resolução física. [Morales e colaboradores, 2007]

1.4.3.3 Precisão da orientação dos pontos de dados

A precisão da orientação relativa entre pontos de dados, também é um fator importante para a análise. Ela está diretamente relacionada com a precisão com que as orientações dos pontos dentro do mesmo cristal podem ser medidas. A resolução angular é afetada pelas condições de operação do microscópio. Com o aumento da corrente da sonda, a resolução angular diminui para um valor constante que é o limite imposto pelo sistema de aquisição de dados

1.4.4 Formas de Varredura

Humphreys (2004) diz que o desenvolvimento dos sistemas de *software* e *hardware* fizeram com que a velocidade alcançada pelo sistema tenha aumentado em pouco tempo, conforme já citado. Outro fator que afeta essa velocidade é o tipo de varredura realizada que são separadas em duas modalidades distintas, a saber.

1.4.4.1 De feixe digital

Controlada pelo *software* do EBSD que cria um mapa de fase definido pela sua localização, tamanho e etapas de varredura entre os pontos analisados. Dependendo da resolução, tempo disponível e área de amostragem, sua resolução pode revelar a estrutura e o contorno do grão da amostra. Sua vantagem é a velocidade com que realiza o escaneamento das amostras, além de ser de simples utilização. Entre as desvantagens, está o constante deslocamento do feixe de elétrons, que apesar de ser muito pequeno (~1°) pode apresentar imprecisões em resultados finais. Para a minimização desse problema, utiliza-se a correção por foco dinâmico encontrado no microscópio eletrônico de varredura, que o ajusta

automaticamente durante a varredura. Quaisquer erros são controlados com maiores aumentos e distâncias de trabalho.

1.4.4.2 Por estágio mecânico

Ainda segundo o autor, no modo de varredura por estágio usa-se um feixe estacionário e a amostra é movida em passos intermitentes controlados pelo *software*. Com essa varredura o problema de desfocagem do feixe é eliminado, se a superfície da amostra estiver alinhada com o plano x-y. A desvantagem desse escaneamento é que é mais lento, comparado ao de feixe e a precisão de posicionamento não é tão grande se a superfície for menor do que 1µm.

1.4.5 Velocidade de varredura

A velocidade com que os dados são coletados depende de três situações, sendo consideradas as etapas mais lentas: (i) o tempo necessário para obter um padrão de difração analisável, que depende principalmente das condições operacionais do material e do microscópio; (ii) o tempo necessário para analisar o padrão, que depende da velocidade de processamento do computador, da velocidade do algoritmo de resolução de padrões e do número de linhas no padrão requerido para uma solução, e (iii) o tempo para o reposicionamento o feixe.

1.4.6 Tipos de análises

As análises realizadas por EBSD são oriundas de MEV com *softwares* de processamento de dados. Dentre várias, como já mencionado, as mais importantes são as análises de tamanho de grão, textura e diversos modos de visualização de mapas. Eles são descritos com mais detalhes a seguir:

1.4.6.1 Tamanho de grãos

Para a determinação dos contornos de grãos, utilizam-se mudanças na orientação cristalográfica entre os pontos adjacentes. Quando a fase e a orientação são encontradas, a sua correta localização e caráter são determinados. A detecção

desses contornos pode ser realizada por meio da área dos grãos nos mapas. Esse método calcula várias características importantes como a área, diâmetro equivalente, número de grãos vizinhos e deformação interna por rotação da rede de cristais.

1.4.6.2 Mapas em EBSD

Os mapas são utilizados para transmitir, por meio visual e de forma simples, o caráter básico da microestrutura do material analisado, com informações em padrão 2D como o tamanho e a forma dos grãos, assim como orientação preferencial (textura), distribuição dos grãos em orientações variadas, distribuição das fases presentes, variações de deformações e distribuição dos contornos dos grãos. As propriedades estudadas são derivadas do pixel da imagem ao qual aquele grão pertence. [Stojakovic, 2012]

Ao compor um mapa, pode-se escolher um componente ou uma mistura deles que podem ser combinados com um esquema de cores próprias. O mesmo pode ser realizado para o brilho controlado pela qualidade de cada imagem gerada. Os parâmetros mais utilizados em estudos são a qualidade do padrão apresentado, as fases presentes, orientação dos grãos, contornos de grãos, textura e surgimento de material não esperados a se encontrar na investigação. A seguir, são apresentados os componentes básicos para vários tipos diferentes de mapeamento:

Padrão de qualidade – valor medido para cada padrão de difração coletado. Tem relação com o nível de brilho das bandas de difração a frente de um fundo normalizado. É afetado pela difração, intensidade da fase, densidade de deslocamento ou defeito e orientação.

Inclinação da banda – parâmetro de qualidade gerado quando a detecção da borda é usada. Utilizado como diferenciador de tensão entre as fases presentes. Mede o gradiente de intensidade da borda através de picos da transformada de Hough.

Componentes de orientação por Euler – usa escala de cores baseado nos ângulos de Euler. Usualmente o vermelho indica o ângulo de Euler φ 1, o verde, o angulo ϕ e, no azul, o angulo φ 2 (Escala RGB – Red, Green, Blue ou escala cores básicas). Em geral, cores parecidas indicam orientações semelhantes. Porém, os componentes

podem sofrer do efeito envolvente, isto é, quando um ou mais ângulos estão próximos a um limite, mostrando cores com a variância máxima e mínima, mostrando manchas onde não existe nenhuma mudança de orientação real, ou muito pouca. Isso faz com que esquemas de colorações alternativos sejam, por vezes, escolhidos como a chamada figura de polo inverso.

Figura de polo inverso – nesse tipo de mapa, cada orientação cristalina é colorida individualmente, utilizando, assim como nos ângulos de Euler, a escala de cores RGB. A codificação das cores é apresentada conforme o Triangulo Estereográfico Padrão (SST), que é desenvolvido como uma função do mapeamento geométrico que projeta uma esfera em um plano com delimitação em (001), (101) e (111), que são os polos cristalográficos, que assim abrangem todas as orientações, como indica a Figura 21. Para fases cúbicas, vermelho, verde e azul são atribuídos a grãos com eixos <100>, <110> e <111>, respectivamente, paralelos a direção de superfície normal da amostra investigada. Grãos com eixos idênticos e paralelos a uma direção de projeção especificada terão o mesmo esquema de cores, mas podem estar em orientações diferentes.



Figura 21 – Mapa em EBSD com parâmetro de pólo inverso em uma amostra deformada que faz referência à direção normal (ND). [Stojakovic, 2012].

Componente de textura – usa uma coloração determinada pelo operador relacionado a uma orientação especifica de interesse. Compara conformidades entre orientações analisadas e de interesse específico do pesquisador. Coloração do mapa por tamanhos de grãos – passa pelo mesmo processo acima, mas utiliza escala de cores em arco íris.

Desorientação interna dos grãos – os contornos dos grãos são determinados e as orientações internas, analisadas. Investiga as deformações plásticas presentes na microestrutura pela análise de rotação intergranular na rede cristalina. Dentre as variações presentes nesse mapa específico, destacam-se: do tipo Kernel, onde cada pixel do mapa é colorido em função do grau de mudança de orientação com relação aos seus vizinhos; e coloração pelo grau de rotação em relação a uma orientação de referência.

Contornos dos grãos – a técnica os desenha onde existe uma mudança de orientação maior do que o utilizado normalmente, isto é, de 2 a 5°. Esses mapas permitem uma determinação da concentração e distribuição desses limites / contornos.

Limites especiais – são definidos pelo usuário utilizando um ângulo de eixo para identificação das especificidades desejadas. Ferramentas também determinam o caráter, prevalência e distribuição e definição de ângulo e/ou eixo presente.

1.4.7 Comparação com outra técnica

Mingard, et. al (2008), fizeram comparações de análises de medições de tamanhos de grãos com o método de EBSD e técnicas de interceptação linear a partir de microscópio ótico e imagens geradas em MEV, considerados métodos mais convencionais. As comparações foram feitas em grãos de carboneto cimentado de cobalto WC/Co, que são grãos duros utilizados, em sua maioria, na fabricação de maquinários. A medição do tamanho de grãos é utilizada para controlar a qualidade do material.

A técnica de interceptação linear a partir de microscópio ótico ou com imagens geradas em MEV requer medidas realizadas manualmente juntamente com interpretações subjetivas das posições dos limites de grãos de acordo com a qualidade da imagem gerada e de mudança no contraste nas fronteiras de seus grãos. Por esse motivo, segundo os autores, mesmo com técnicas de processamento de imagens à disposição, o resultado pode não ser tão satisfatório.

Com a utilização da técnica de EBSD, subjetividade sobre a presença e a localização dos limites dos grãos não é mais uma preocupação, e informações adicionais, como a avaliação de tipos de fronteira encontrados nas redes são utilizados.

Apesar de ser uma técnica mais precisa para avaliação de tamanho de grãos, o EBSD deve ser realizado com cuidado em se tratando de grãos muito pequenos, principalmente no tratamento dos dados encontrados. A Figura 22 apresenta imagens usadas para avaliação de tamanho de grão por técnica de EBSD versus imagem de MEV.



Figura 22 – Comparação entre as medições dos tamanhos de grãos de carboneto cimentado de cobalto 6 wt. % Co com imagens realizadas em uma mesma superfície (a) mapa de orientação EBSD, com redução de ruído e (b) imagem em MEV-BSE. [Mingard, et. al, 2008].

1.4.8 Preparação de amostras para EBSD

A superfície da amostra a ser analisada deve ser o livre de qualquer tipo de contaminação ou deformação. A contaminação da superfície enfraquece e obscurece os padrões difratados enquanto a deformação amplia os padrões EBSD, fazendo com que se sobreponham e diminuam a sua nitidez, o que afeta negativamente a indexação por isso é necessária uma correta preparação dessas amostras.

Segundo Stojakovic (2012), amostras que são submetidas a técnicas metalográficas como corte, embutimento (quando necessário), lixamento e polimento

mecânico, como tratamento final, podem não produzir uma qualidade de imagem tão boa na análise, para isso alguns outros tipos de polimento devem ser acrescentados e / ou realizados, tais como:

Polimento vibratório – remove a maior parte das deformações da superfície formadas pelo primeiro polimento mecânico e é indicado para quase todos os tipos de material, principalmente cerâmicos e geológicos.

Polimento eletrolítico – remove qualquer camada de deformação e irregularidades formadas pelo polimento mecânico. Como não existe uma solução eletrolítica universal que funcione para todos os materiais, é necessário identificar a solução correta assim como a tensão de operação, a temperatura da solução, o tamanho da amostra, o tempo de contato e da solução.

Corrosão química – alternativa ao polimento eletrolítico, uma solução remove a camada de deformação da superfície por sua região possuir uma maior energia superficial.

Para materiais cerâmicos com baixa condutividade, recomenda-se um revestimento adicional.

1.4.9 O uso do EBSD em ligas metálicas e especificamente em aços inoxidáveis

Este item pretende mostrar alguns recentes exemplos de aplicações e de resultados obtidos para a técnica de EBSD em ligas metálicas e aços inoxidáveis. A Figura 23 apresenta o resultado obtido por Humphreys (2001) para o mapa de orientação de uma liga de alumínio do tipo Al-Mg (AA5182). Os limites dos grãos foram delimitados pelas linhas pretas, conforme contraste de Euler. Os principais componentes estão indicados em grãos coloridos, conforme sua estrutura cristalina: vermelho (Cubo) - {100} (001); verde (Goss) - {011} (100) e azul (Brass) - {011} (211), que indicam as orientações presentes em tubos de sistema CFC.



Figura 23 – Mapa de orientação de uma liga Al-Mg (AA5182). [Humphreys, 2001]

Wright et. al (2014) estudaram vários materiais utilizando a técnica de EBSD. Entre eles está um aço inoxidável do tipo duplex 2205, que foi recozido (recozimento para recristalização) para que a fase sigma fosse aumentada. Essa amostra foi selecionada para investigação das diferenças de orientação e verificação do contraste entre as fases distintas. A Figura 24 apresenta uma imagem em VFSD (Virtual Forward-scattered Electron Detector), que é uma ferramenta que visualiza e seleciona uma região para a coleta de dados vindos do EBSD e a verifica para caracterizar uma deformação e os gradientes de deformação críticos comparado a um mapa de orientação cristalográfica da mesma superfície.



Figura 24 – (a) Imagem em VFSD/EBSD de um aço inoxidável duplex recristalizado com contraste de difração (b) mapa de direção da mesma superfície. [Wright et. al, 2014].

O trabalho de Bordin et. al (2016) caracterizou um aço inoxidável austenítico do tipo AISI 347 estabilizado sob tratamento térmico, submetido a um tratamento pós-soldagem a 600°C por 40 horas, além de envelhecimento a 484°C por 284 horas, para a formação de fase sigma. O mapeamento das fases presentes em diferentes condições de operação é apresentado na Figura 25. O estudo de caso simulou o ambiente encontrado em vasos de pressão de reatores nucleares.



Figura 25 – Mapa de fases obtido com dados de EBSD em uma mesma superfície e a diferentes passos, onde (a) 0,014 μ m, (b) 0,050 μ m e (c) 0,100 μ m. As fases presentes são: austenita (azul); ferrita (azul em tom mais claro) e sigma (vermelho). [Bordin et. al, 2016].

Já Chan e Tjong (2014) analisaram os efeitos da precipitação da fase intermetálica, ou secundária, sigma relacionada a corrosão em um aço inoxidável duplex do tipo 2205. Os mapas de fases, apresentados na Figura 26, indicam as diversas etapas realizadas nos testes e as diferentes quantidades de fases apresentadas no material com o decorrer do estudo. A fase ferrita é colorida em azul, austenita em vermelho e sigma (a fase intermetálica) em verde. Todas as imagens estão a uma mesma magnificação.



Figura 26 – Mapa de fases obtidos com técnica EBSD. (a) material como recebido; (b) envelhecido a 900°C por 30 minutos; (c) envelhecido a 750°C por 2 horas; (d) envelhecido a 750°C por 5 horas. Fase ferrita em azul, austenita em vermelho e fase sigma em verde [Chan e Tjong, 2014].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Metal de Base

O material estudado foi um aço inoxidável hiperduplex, classificado pela Unified Numbering System como UNS S32707, produzido e distribuído comercialmente pela empresa Sandvik pelo nome comercial SAF 2707 HD®. A Tabela 4 apresenta a composição química de uma amostra padrão informada pela empresa em comparação com a composição do lote utilizado nesse estudo, realizado pela empresa *Materials Test Center* LTDA – MTC. Foram utilizados tubos sem costura, recozidos e de diâmetro externo de 19,05mm (3/4 polegadas) com espessura de 2,24mm.

Segundo fabricante, o material era de microestrutura bifásica, formada de ferrita e austenita, com limite de escoamento a 0,2% de 700 MPa, limite de resistência a tração variando entre 920 a 1100 MPa, alongamento mínimo de 25% (medido em 50,8 mm) e dureza máxima de 34 HRC, ou 336 HV [Tabela de Conversão de Dureza – Metalúrgica Vera].

Elementos	Composição Química (% em peso)	
Químicos	Padrão	Lote utilizado no Projeto
С	máx. 0,030	0,019
Si	máx. 0,5	0,22
Mn	máx. 1,5	0,92
Р	máx. 0,035	0,013
S	máx. 0,010	0,001
Cr	27	26,68
Ni	6,5	6,37
Мо	4,8	4,77
Ν	0,4	0,38
Со	1,0	0,96

Tabela 4 – Composição química do aço UNS S32707 [Fonte: SANDVIK, 2012]

2.2 Processo de soldagem TIG autógeno

Para a realização desse estudo optou-se pela soldagem TIG autógeno de modo automático, que é o tipo preferido de soldagem utilizado na selagem dos trocadores de calor e, sendo assim, simula a condição real de trabalho. A operação de selagem é aquela na qual os tubos de trocadores de calor são soldados aos espelhos do equipamento nos trocadores de calor do tipo casco / tubos. A Figura 27 mostra esquematicamente um trocador de calor com tubos acoplados no chamado espelho. Essa soldagem não utiliza metal de adição, apenas o aporte térmico:



Figura 27 – Trocador de calor do tipo casco – tubos tipicamente usados em sistema de aquecimento de petróleo. Os tubos de aço inoxidável hiper duplex são soldados ao espelho do trocador de calor do tipo casco – tubos através de soldagem autógena TIG [extraído de http://www.expanderservicos.com.br/, consulta realizada em 08 de fevereiro de 2018].

Tal como descrito na Figura 28, o processo de soldagem dos tubos utilizados neste trabalho foi assim montado: O tubo (A) foi fixado a um torno mecânico (B) através de um mandril com três castanhas. A tocha de soldagem (C) foi fixada a 90° no porta-ferramenta do torno, não possibilitando a mudança de sua posição. A Figura 29 mostra a amostra já soldada, seguindo os procedimentos descritos.

Já a Tabela 5 apresenta os parâmetros de soldagem utilizados nesse estudo, baseado em procedimento já consolidado e qualificado na indústria para aços duplex [TRANSCONTROL, 2008]. Tabela 5 – Parâmetros de soldagem

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 (IB)	60% I (24A)	
Tempo I e IB	50%	
Velocidade de soldagem	1,7 mm/s	
Aporte Térmico	0,19 kJ/mm	



Figura 28 – Procedimento de soldagem realizado. (A) placa fixada em castanhas (B) torno convencional (C) porta ferramenta fixada a 90° com relação a amostra estudada. [Extraído de Pimenta, A. R. – tese de doutorado PPG-EM, 2017].



Figura 29 – Tubo hiperduplex já soldado.

O gás de proteção mais utilizado em soldagens TIG para aços inoxidáveis do tipo duplex tem a porcentagem de 2,5% de nitrogênio em sua composição, sendo o restante de gás argônio (Ar + 2,5% N). Essa composição para gás de proteção é comumente comercializada por diversas empresas [White Martins, 2018 e Pimenta, 2017].

Para esse estudo foram utilizadas duas composições diferentes em percentual de nitrogênio nos gases de proteção, conforme Tabela 6. Os gases de proteção utilizados foram fornecidos pela empresa White Martins e foram soldados dois cordões de solda, um para cada condição de gás de proteção. [White Martins, 2018]

Tabela 6 – Tipos de gás de proteção utilizados para a soldagem dos tubos.

Condição do cordão de solda	Gás de proteção
01	Ar + 2,5% N ₂
02	Ar + 5,5% N ₂

2.4 Caracterização das juntas soldadas

O tubo soldado com as diferentes condições de gás de proteção conforme Tabela 6, foi então cortado para a obtenção de amostras na forma semicircular, conforme exemplifica a Figura 30:



Figura 30 – Amostras de seções semicirculares soldadas com duas diferentes composições de gás de proteção.

2.5 Preparação de superfície de amostras

As seções transversais das juntas soldadas das amostras testadas foram submetidas a embutimento em resina com cura a frio para a facilitação de seu manuseio e a preparação metalográfica consistiu em um lixamento com lixas de 180 a 1200 *mesh* e polimento mecânico com pasta de diamante de 1, 3 e 6 µm.

Para melhor visualização das imagens, um ataque eletrolítico com solução de hidróxido de sódio (com 100mL de água destilada e 25g de NaOH), com corrente de 3V por 12 segundos, foi realizado nas amostras para a identificação das fases presentes, observação em microscopia ótica e analise macroscópica – técnica de *color etching*.

As analises em MEV e com sistema EDS, foram observadas incialmente somente com a preparação metalográfica de lixamento e polimento mecânico e posteriormente foi analisada com polimento eletroquímico com solução de óxido de cromo (25g de CrO₃) em 133 mL de ácido acético e 7mL de água destilada com tensão de 12V por 20 segundos, assim como os resultados em EBSD que contavam com essa preparação.

As imagens em escala macroscópica das juntas soldadas foram obtidas em microscópio de marca Zeiss, modelo A1 M1 com zoom de baixo aumento de 50 vezes e câmera digital para captura de imagens.

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV foi realizado em duas etapas:

- a) uma de baixas magnificações (de até 1000 vezes) em microscópio de marca Hitachi de modelo TM-3000, com operação a 5kV em modo de elétrons retroespalhados (*backscattered X-Ray electrons* - BSE);
- b) outra de grandes magnificações que utilizaram dois microscópios, um MEV convencional da marca Jeol e modelo JSM 6510LV e em um MEV FEG (Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo) de marca FEI e modelo Nova Nanolab 600. Ambos os equipamentos operaram a 10 kV.

2.8 Analise química semiquantitativa em Raio-X

A realização de análise de raio X foi feita em espectroscopia de energia dispersiva (X- Ray *Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) através de detectores acoplados aos MEV's. Esse procedimento é semiquantitativo, por isso as composições químicas não devem ser consideradas um valor absoluto. Essas medidas foram feitas em MEV FEG da marca FEI, modelo Nova Nanolab 600, que também realizou a análise do material com a técnica de EBSD.

2.9 Análise por técnica de Difração por Elétrons Retroespalhados EBSD

O detector de EBSD estava acoplado a um MEV FEG, pertencente ao laboratório de microscopia da divisão de metrologia de materiais localizado no INMETRO, conforme Figura 31. A distância de trabalho utilizada foi de 10 mm e magnificação de 10.000 e 20.000 vezes, com a realização da leitura do material com tempo total de varredura de 17 horas. As amostras receberam um polimento

eletrolítico para a realização das análises em EBSD, conforme já descrito no item 2.5.



Figura 31 – Microscópio – INMETRO utilizado para a realização de análise de microscopia com técnica de EBSD.

2.10 Medida de microdureza Vickers (HV)

Medidas de microdureza nas regiões do metal de base (MB) e na zona de fusão (ZF) foram realizadas em microdurômetro da marca PANTEC e modelo MV-1000A, com força aplicada de 0,9807N e tempo de aplicação da carga de 15 segundos. Os procedimentos foram realizados conforme norma ABNT NBR NM ISO 6507-1. O valor encontrado na medida da diagonal foi convertido para valor de dureza Vickers (HV) segundo a norma ABNT NBR NM ISO 6507-4.

O esquema da Figura 32 explica como foi realizado o perfil de dureza, onde H é a profundidade da penetração e a posição H/2 é referência a altura inicial do penetrador no centro da zona de fusão (ZF). A distância entre as medidas foi de 0,1mm. A primeira medida foi realizada na zona termicamente afetada (ZTA) ou região de exata transição entre a ZF e MB.



Figura 32 – Esquema de perfil de microdureza Vickers. Onde, MB é o metal de base, ZF a zona de fusão, H a profundidade de penetração e H/2 a posição inicial do penetrador. [Extraído de Pimenta, A. R. – tese de doutorado PPG-EM]

2.11 Testes de corrosão.

Dois testes de corrosão por perda de massa foram realizados nas juntas soldadas. Um simulando as condições de trocadores de calor que operam com petróleo cru como fluido de trabalho, e outro teste comumente realizado para aços inoxidáveis com solução de cloreto férrico, ambos segundo a norma ASTM G48 – 99a – Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution – com efeito da temperatura. [ASTM G48 – 99a].

O primeiro teste foi realizado conforme a norma ASTM G48 – 99, método A com solução de cloreto férrico (FeCl₃) com grau de diluição final em 6%. A temperatura considerada foi a maior pela norma, de 55°C, executado em agitador magnético com aquecimento de marca IKA e modelo C-MAG H57 (Figura 33). As etapas descritas abaixo foram realizadas e conforme solicita a norma:

- 1. Polimento e lixamento da amostra
- 2. Limpeza com banho de ultrassom
- 3. Secagem da amostra em estufa (20 minutos a 100°C)
- 4. Pesagem inicial da amostra
- Imersão das amostras em 600 ml de solução de cloreto férrico com água destilada.
 O grau de diluição final fica a 6% (FeCl₃).
- 6. Aguardo por 72 horas para término do teste
- 7. Repetição das etapas de limpeza e pesagem final
- 8. Comparação dos pesos encontrados.



Figura 33 – Placa de aquecimento IKA, modelo C-MAG HS7 utilizada para aquecimento da solução de cloreto férrico (FeCl₃) juntamente com as amostras de juntas soldadas para a realização de teste de corrosão com temperatura de 55°C por 72 horas, conforme norma ASTM G48.99 – Método A.

Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança analítica digital de marca Marte e modelo AY220 (Figura 34).



Figura 34 – Balança analítica digital Marte, modelo AY220. Utilizada para a pesagem inicial e final das amostras soldadas para teste de corrosão por perda de massa.

O segundo teste simulou as condições operacionais em trocadores de calor de refinaria e também seguiu a norma ASTM G48 – 99, método A, exceto pelo fluido no qual as amostras foram imersas em petróleo cru (dados e especificações conforme Tabela 7) e a temperatura de 220°C, que se refere a maior temperatura de trabalho atingida pelos trocadores de calor na linha de destilação do petróleo, conforme esquema simplificado da mesma apresentado na Figura 35, que fica em torno de 210°C, sendo considerada assim o caso mais crítico para o estudo. O teste

de simulação foi realizado em forno industrial do tipo Mufla de marca Quimis e modelo 0318525T.

Dados do Petróleo utilizado			
Fornecedor	Cenpes / Petrobras		
Origem	Poço de campo do Pré-sal da Bacia de		
	Santos		
Densidade (Grau API)	30,5		
Ponto de Fulgor	< -30°C		
Grau de Acidez Naftênica	0,36 mg KOH/g		
Teor de Enxofre	0,351% m/m		

Tabela 7 – Dados do petróleo utilizado.



Figura 35 – Esquema simplificado de uma linha de destilação de petróleo. O trocador de calor considerado para esse estudo está destacado. [Desenho cedido por Carlos Fernando Machado, Engenheiro de Processamento, Reduc/Otimização em abril de 2017]
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Exame macroscópico

Foram obtidas imagens macroscópicas das amostras soldadas com 2,5 e 5,5% de N₂ no gás de proteção (Figuras 36 e 37). Como o aporte térmico utilizado foi o menor possível, conforme Goransson e colaboradores (2006), três soldagens foram realizadas em cada tubo com uma distância segura, que não influenciou a microestrutura do material. Conforme descrito em Materiais e Métodos, as amostras foram atacadas eletroliticamente com solução de NaOH para melhor visualização das imagens (técnica de color etching). Essa técnica utiliza reagentes que provocam a deposição de filmes de óxidos sobre o material e que provocam interferência no espalhamento da luz na superfície da amostra que irão indicar diferentes cores para diferentes fases presentes ou áreas afetadas, tal como a região soldada. [ASM, 1989 e Szabo e Kardos, 2010].

A fase ferrita geralmente assume tonalidades escuras após ataques químicos, podendo variar entre o marrom escuro, avermelhado, até o amarelado. Já a fase austenita geralmente assume tonalidades mais claras ou azul-esverdeadas. Deve-se realçar que estas tonalidades podem variar ou até ficarem invertidas dependendo do tipo de ataque químico, tipo de iluminação do microscópio e/ou na presença de outras fases juntas. [ASM 1989]

Foram encontradas imagens bem definidas das zonas de fusão (ZF) e de metal de base (MB) nas duas amostras, que se apresentaram bem definidas e com colorações contrastantes, com aumento de 50x.



Figura 36 – Amostra com 2,5% de N₂, ataque eletroquímico com solução de NaOH e aumento de 50x. ZF – Zona de Fusão e MB – Metal de Base.



Figura 37 – Amostra com 5,5% de N_2 , com ataque eletroquímico com solução de NaOH e aumento de 50x. ZF – Zona de Fusão e MB – Metal de Base.

As duas condições de soldagem mostraram grãos alongados no sentido da deformação do tubo na área do MB, com uma aparente predominância da fase

ferrítica enquanto que, na ZF os grãos mostraram-se com geometria mais equiaxial com gradiente radial de tamanho de grão devido a diferença de temperatura, quando comparados ao MB. A região que sofreu o aporte térmico na soldagem e foi fundida foi nitidamente diferenciada de seu entorno e a observação em escala macro não mostrou a presença significativa de bolhas, falta de fusão, trincas ou mordeduras, defeitos geralmente associados à soldagem [Li, et. al., 2017]. Alguma quantidade de porosidade foi encontrada, tanto nas juntas soldadas quanto no metal de base das amostras testadas.

Grãos que tendem à forma equiaxial estão presentes em soldagens TIG realizadas em modo pulsado, pois esse tipo de soldagem necessita de uma quantidade menor de aporte térmico quando comparada ao modo não pulsado. Isso faz com que se obtenha um maior controle da poça de fusão, além de um refino da estrutura de solidificação maiores e uma corrente média baixa que resulta em um fluxo de calor bem distribuído. Isso faz com que os grãos formados sejam mais bem distribuídos e organizados. [Norrish, 1992]. Esta situação já era esperada, uma vez que foi utilizado parâmetro de arco pulsado na soldagem, conforme item 2.2 de Materiais e Métodos.

3.2 Exame microscópico

A análise microscópica foi realizada buscando-se a possível presença e identificação de fases indesejadas como a sigma, chi ou nitretos, este último pelo possível aumento na quantidade de nitrogênio na soldagem do material. Foram realizadas imagens em MO e MEV em modo BSE, nas áreas das ZTA's e ZF's das amostras estudadas.

A Figura 38 apresenta os aspectos micrográficos da MO na ZTA das amostras com 2,5% de N₂ em seu gás de proteção e com 5,5% de N₂. Ambas apresentaram, na ZTA, grãos agulhados da fase austenita entremeando a fase ferrita. Isso se deve ao tipo de solidificação do aço duplex na região fundida no qual a fase austenita é gerada a partir da ferrita, através de uma reação de precipitação que dá preferência a formação inicial da ferrita e depois, a partir dela, à austenita. Assim, a geometria agulhada/acicular da austenita indica sua precipitação e crescimento a partir da ferrita original. Este aspecto micrográfico é conhecido na literatura e é típico das

juntas soldadas de aços do tipo duplex por processo TIG autógeno [Zhang, et. al., 2018; Cui, et. al., 2017; Hosseini, et. al., 2016; Zou, et. al., 2014].



Figura 38 – ZTA's das amostras com 2,5% (acima) e 5,5% de N_2 (abaixo) no seu gás de proteção. Aumento de 200x.

A Figura 39 mostra imagens geradas em MEV de bancada, com modo BSE, das amostras apenas polidas. Não foram identificadas fases indesejadas como sigma e chi, que supostamente se apresentariam com tonalidades bem mais claras na imagem, em comparação com as fases normais ferrita e austenita. Os pontos pretos presentes foram identificados como porosidades.



2016/10/27 19:45 F D5,9 x1,0k 100 um

Figura 39 – Aspectos micrográficos das ZF's obtidos em MEV (de bancada) em modo BSE, amostras sem ataque, amostras com 2,5% (acima) e 5,5% (abaixo) de N₂ no seu gás de proteção. Aumento de 1000x. Fases α – ferrita em tons mais escuros e γ – austenita em tons mais claros presentes. Esses aspectos estão de acordo com os obtidos em MO.

Como visto nas imagens aqui apresentadas, tantos as regiões das ZTA's quanto as ZF's podem ser vistas com aspecto agulhado e acicular da austenita entremeando a fase ferrita que foi evidenciado tanto para MO quanto no MEV. Através das micrografias por MO e MEV – modo BSE, não foram identificadas a presenças de fases deletérias do tipo sigma e chi, comparando com as figuras (11, 12, 13, 14 e 16), indicadas no item 1.3 - Fases intermetálicas da Revisão Bibliográfica, em que os aspectos das fases sigmas e chi se apresentam de modo diferente ao encontrado nos resultados presentes.[Pohl, et. al, 2007; Nilsson e Chai, 2011; Llorca, et. al, 2015 e Fonseca et. al., 2016 e Jeon et al, 2014]

Segundo Pimenta (2017) que mediu as quantidades de ferrita e austenita nas mesmas amostras utilizadas no presente trabalho através de técnicas de processamento digital de imagens, o aumento de nitrogênio de 2,5% para 5,5% provocou um aumento na quantidade de austenita de 43% para 57% nas juntas soldadas. Este aumento na quantidade de austenita na junta soldada devido ao maior teor de nitrogênio na soldagem foi considerado positivo, pois se sabe que esta operação pode levar a um desbalanceamento nas quantidades de ferrita/austenita nestes materiais, o que é indesejado [Göransson, et. al., 2006 e Chai e Kangas, 2016].

3.3 Precipitados indesejados

A Figura 40 indica, em destaque, a área onde foi realizada a análise dos precipitados indesejados, e do EBSD. Já as Figuras 41 e 42 apresentam aspectos micrográficos obtido em MEV-FEG (*Field Emission Gun*) para as condições de juntas soldadas com maior teor de nitrogênio nas ZTA's onde, supostamente a situação poderia apresentar nitretos. Os aumentos utilizados para a obtenção das imagens das ZTA's e das ZF's (da ordem de 20.000X) foram considerados suficientemente elevados para a busca de nitretos de cromo (a fase deletéria indesejável), uma vez que a literatura já mostrou que tais nitretos possuem geometrias bem definidas, tais como as apresentadas pela Figura 12, indicada no item 1.3.4 – Nitretos de Cromo (Cr₂N) da Revisão Bibliográfica [Nilsson e Chai, 2011]. Na Figura 42, os tons mais escuros mostram uma maior presença dos elementos principais na fase.

Essas amostras foram submetidas a polimento eletrolítico com solução de CrO₃ em ácido acético, conforme descrito em Materiais e Métodos, pois o

acabamento superficial poderia afetar fortemente os resultados de observação e buscou-se um polimento que gerasse superfície especular. Apesar disto, foram identificados arranhões e pequenos riscos nas superfícies das amostras.

Apenas as fases originais ferrita e austenita foram encontradas e os espectros de EDS para estas regiões individuais mostraram a presença dos elementos químicos Fe, Cr, Ni e Mo, isto é, os elementos químicos predominantes da liga, conforme Tabela 5. (Figuras 42 e 43)



Figura 40 – Regiões em destaque de onde foram retiradas a análises dos precipitados indesejados e do EBSD. Amostras com 2,5% (esquerdo) e 5,5% (direito) de N_2 no gás de proteção.



Figura 41 – Imagem realizada em MEV FEG em modo SE da zona termicamente afetada da junta soldada com 5,5% de N_2 no seu gás de proteção. Aumento de 20.000x.



gás de proteção. Não foram encontrados elementos contaminantes ou inclusões. > Intensi dade (Elem ento Quími co) 6.00 7.00 1.00 2.00 3.00 1.00 5.00 9.00 8.00 ke¥ Energia (keV)

Figura 43 – Espectro de EDS na fase ferrita contemplada na região da Figura 41. Não foram encontrados contaminantes diferentes dos já originais da composição da liga: Fe, Cr, Ni e Mo.



Figura 44 – Espectro de energias características obtido por técnica EDS na fase austenita contemplada na região da Figura 41. Não foram encontrados elementos contaminantes ou inclusões.

Pimenta (2017) realizou exaustiva análise por EDS nas mesmas amostras usadas no presente trabalho e não identificou regiões mais ricas ou fases que pudessem estar mais ricas em cromo, cobalto ou nitrogênio, o que poderia caracterizar a presença de fases deletérias sigma, chi ou nitretos de cromo.

3.4 Perfil de Microdureza Vickers

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os valores de microdureza Vickers para as regiões de MB, ZTA e ZF das amostras testadas. É notável como a ZTA da soldagem TIG foi pequena o suficiente para comportar apenas uma medida, cujas distâncias entre si respeitaram a norma ABNT NBR NM ISO 6507-1. Já a Figura 45 apresenta o gráfico comparativo entre os perfis de dureza das amostras ao longo das juntas soldadas. Com desvios padrão muito próximos, as soldagens com valores distintos de N₂ mostraram que os valores de dureza para as diferentes regiões (MB, ZTA e ZF) e também entre diferentes amostras, foram muito próximos

(Tabela 9 com valores médios e desvios). Além disso, segundo valores informados pela fabricante do metal de base, a Sandvik, a dureza para o aço hiperduplex deve ser de 34 HRC (336 HV), mas o valor médio encontrado foi um pouco maior, com 400 HV. Esta regularidade nos valores de dureza das regiões soldadas e proximidade com o valor do MB, leva à conclusão de que a chance de presença de precipitados deletérios, tais como as fases sigma, chi e nitretos de cromo, não ocorreram, o que está de acordo com resultados obtidos por MEV e EDS. [Fonseca, et. al, 2016; Kim, et. al, 2014; Oliveira, et. al., 2015].

Tabela 8 – Valores das medidas de microdureza Vickers encontrados, por região de penetração.

Região de Penetração	Medidas 2,5% (HV)	Medidas 5,5% (HV)
	412,625	422,532
Zona de Fusão (ZF)	428,648	372,922
	392,021	384,91
	428,648	406,848
	454,491	422,532
	392,021	437,012
	353,636	420,522
	439,141	372,922
Zona Termicamente Afetada (ZTA)	392,021	392,021
Metal de Base (MB)	379,702	422,532
	372,922	384,91
	420,522	422,532
	377,99	397,485
	379,702	412,625
	392,021	390,225
	424,556	393,829
	397,485	392,021

Tabela 9 – Médias dos valores encontrados e desvios-padrões

Tipo de Amostra	Média Total (HV)	Desvio-Padrão
2,5%	402,244	27,0
5,5%	402,846	19,5



Figura 45 – Perfis de microdureza das juntas soldadas estudadas com 2,5% e 5,5% de N₂ em seu gás de proteção.

3.5 EBSD

A literatura diz que existe sempre uma maior chance do surgimento de fases deletérias nas ZTA`s das juntas soldadas, particularmente os nitretos de cromo. [Hosseini, 2017]. Assim, foram realizadas análises por EBSD nas ZTA`s, MB`s e ZF`s das situações com 2,5% de N₂ (padrão) e com 5,5% de N₂ na procura de fases diferentes das já conhecidas α (ferrita) e γ (austenita) do aço hiperduplex soldado. As Figuras 46 e 47 apresentam os resultados para estas amostras em imagens com técnicas de EBSD e identificação das fases, comparado aos mapas de orientações da mesma região.

Os resultados de EBSD não mostraram a presença de fase sigma, chi ou elementos indesejados como nitretos de cromo além de realçar com clareza as ZTA's e corroboram com os obtidos pelos testes de dureza e todas as outras análises realizadas anteriormente.



Resultados de EBSD com 2,5% de N_2 presente no gás de proteção:

Figura 46 – (I) Mapa de identificação das fases presentes nas regiões de MB e ZF da amostra com 2,5% de N_2 . Área em vermelho, fase ferrita e verde austenita. (II) Mapa de orientação da mesma área. Aumento de 10.000x.

Phase Fraction Iron (Alpha) 0.619 20 um 20 um Iron (Gamma) 0.381 001

Resultados de EBSD com 5,5% de N₂ presente no gás de proteção:

Figura 47 – (I) Mapa de identificação das fases presentes nas regiões de MB e ZF da amostra com 5,5% de N₂. Área em vermelho, fase ferrita e verde austenita. (II) Mapa de orientação da mesma área. Aumento de 20.000x.

Na Figura 47, pela magnificação de 20.000 vezes, toda área presente pode ser uma ZTA, sendo necessários mais testes nessa área especifica para a confirmação do mesmo.

101

3.6 Testes de Corrosão

Conforme descritos em Materiais e Métodos, foram realizados dois testes de corrosão para avaliarem a resistência à corrosão das condições testadas, de modo comparativo. Um para aços inoxidáveis com solução de cloreto férrico FeCl₃, seguindo exatamente a norma ASTM G 48 – método A com efeito da temperatura, e outro adaptado utilizando-se como solução o petróleo cru.

Os resultados dos testes de corrosão segundo a ASTM G 48 com solução de cloreto férrico e efeito da temperatura, estão indicados na Tabela 10. Conforme a norma, para ser considerado uma taxa indicativa de corrosão por pites seu valor deve ser igual ou superior a 0,0001 g/cm², onde exames visuais devem ser considerados. As taxas encontradas nas duas amostras foram maiores, porém ainda assim muito pequenas contanto o exame visual foi realizado. As mesmas mostraram-se com aspecto bem preservado, isto é, mantiveram seus aspectos de tamanho, brilho e peso, podendo-se assim considerar que não houve processo de corrosão visível.

Os valores encontrados nas amostras foram diferentes dos esperados, onde o 5,5% de N₂ apresentou uma perda maior, mostrando uma inconsistência comparado aos resultados encontrados por Pimenta (2017) que submeteu a teste de corrosão por perda de massa segundo a ASTM G48, mas à temperatura ambiente, em juntas soldadas nas mesmas condições que as aqui testadas e encontrou maior resistência à corrosão em amostras soldadas com mesma quantidade de N₂, isto é, nas que continham maior quantidade de austenita e, portanto, se aproximavam mais do equilíbrio quantitativo entre as fases ferrita e austenita. Esperava-se que a cinética de cordão fosse favorecida com o aumento da temperatura do ensaio, mas esta avaliação ficou comprometida. Assim, concluiu-se que o teste aplicado não foi o mais adequado para capturar mudanças por corrosão, indicando que novos testes devem ser realizados.

Teste de corrosão segundo norma ASTM G 48 – Método A – com solução de				
Cloreto Férrico e temperatura de 50°C				
% de N ₂	2,5% N ₂	5,5% N ₂		
Peso Inicial (g)	4,8775 g	5,5555 g		
Peso Final (g)	4,8772 g	5,5549 g		
Taxa de Corrosão (g/cm ²)	0,00015 g/cm ²	0,0003 g/cm ²		

Tabela 10 – Resultados do teste de corrosão segundo norma ASTM G 48 – Método A – com solução de Cloreto Férrico e temperatura de 50°C

O teste de corrosão com petróleo cru foi realizado para simular uma situação operacional real, obedecendo quase os mesmos parâmetros da norma ASTM G 48 para teste de corrosão por perda de massa, exceto que o fluido usado foi o petróleo cru e a temperatura de 220°C, isto é, a maior temperatura na saída do vaso separador para a etapa de destilação atmosférica, que é um dos processos no refino do petróleo, conforme Figura 35, no item 2.11 – Testes de Corrosão em Materiais e Métodos.

Os resultados obtidos para as variações de peso das amostras antes e depois dos testes mostrou que não houve qualquer perda de massa, conforme valores apresentados na Tabela 11 para as amostras testadas. Muito embora o teste com petróleo cru, simulando as condições reais de um trocador de calor, não tenha sido corroborado pelo teste conforme a norma ASTM G48-99 – método A com solução de cloreto férrico (que se mostrou inconsistente), as amostras mostraram um bom aspecto visual e também não houve processo de corrosão visível.

Deve-se realçar que estes resultados estão relacionados ao tipo de petróleo usado nos testes (acidez 0,36 mg KOH/g, teor de enxofre 0,351% m/m) e que ao longo do ensaio o petróleo vai liberando voláteis, sua composição química inicial não é exatamente igual à composição química ao final do ensaio [Gruber, et. al, 2012]. Tabela 11 – Teste de corrosão segundo norma ASTM G 48 – Método A – com

Teste de corrosão segundo norma ASTM G 48 – Método A – com petróleo cru e				
temperatura de 220°C				
% de N ₂	2,5% N ₂	5,5% N ₂		
Peso Inicial (g)	4,8949 g	5,5715 g		
Peso Final (g)	4,8949 g	5,5715 g		

petróleo cru e temperatura de 220°C.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 Conclusões

Considerando as técnicas utilizadas e as amostras testadas, as seguintes conclusões foram obtidas:

- Os aspectos micrográficos obtidos para as regiões soldadas nas duas condições, tanto ao MO quanto ao MEV, mostraram-se de acordo com que indica a literatura para microestruturas geradas por soldagem TIG autógeno com arco pulsado e livres de fases deletérias do tipo sigma ou chi;
- A microestrutura dos grãos nas ZF's de todas as condições testadas se manteve equiaxial e os valores de microdureza das regiões soldadas permaneceram praticamente iguais entre si, onde o MB da amostra com 2,5% de N₂ foi de 393 ± 18,6 HV0,1 e ZF, 408,9 ± 32,9 HV0,1 e para a soldada com 5,5% de N₂, MB de 400,9 ± 14,4 HV0,1 e ZF 409,6 ± 22,9 HV0,1. Portanto, não ocorreram áreas com dureza afetada pelo aumento da quantidade de nitrogênio. Este comportamento é mais um indicativo da não existência das fases sigma, chi e nitretos de cromo;
- A técnica EBSD confirmou a não existência das fases deletérias sigma, chi e nitretos de cromo com maior precisão, confirmou os resultados anteriores obtidos por MO, MEV e medidas de microdureza Vickers e realçou as áreas de interesse;
- O teste de corrosão indicado para aços inoxidáveis segundo norma ASTM G 48 Método A, apresentou uma taxa indicativa de corrosão por pites com valores de 0,00015 e 0,0003 g/cm² e um exame visual foi realizado onde as amostras mostraram-se com bom aspecto não sendo considerado um processo de corrosão visível. Além disso, em comparação com outros testes já realizados, não se mostrou consistente e portanto, devem-se buscar outros métodos para avaliar a resistência à corrosão em pequenas juntas soldadas. Tão pouco a simulação utilizando petróleo cru foi conclusiva, entretanto, cabe realçar que as amostras submetidas ao petróleo e em temperatura de trabalho e tendo como base o teste indicado pela ASTM G48, permaneceram aparentemente imunes ao fluido utilizado (análise de peso e análise qualitativa da aparência).

4.2 Trabalhos futuros

Para complementação das análises e estudos já apresentados sobre esse tema, outros tipos de ensaios de corrosão em laboratório podem ser realizados, tais como, ensaios de névoa salina; ensaios cíclicos de corrosão e outros tipos de ensaios por imersão, com os mais variados tipos de soluções como líquidos, vapores, condensados e normas regentes ASTM, NACE, ISO e MTI (Tridapalli, 2011). Além disso, a técnica EBSD também pode ser mais explorada.

REFERÊNCIAS

- ABNT. ABNT NBR ISSO 6507-1 materiais metálicos ensaios de dureza Vickers parte 1: métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.
- [2] ABNT. ABNT NBR ISSO 6507-4 materiais metálicos ensaios de dureza Vickers parte 4: tabelas de valores de dureza. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.
- [3] ASM AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook metallography and microstructure vol. 9. USA: ASM American Society for Metals, 1989.
- [4] ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, G 48-99. Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution. ASTM, 1999.
- [5] BORDÍN, S.F.; LIMANDRI, S.; RANALLI, J.M. CASTELLANO, G. EBSD spatial resolution for detecting sigma phase in steels. Ultramicroscopy171(2016)177– 185, 2016.
- [6] BRITTON, T.B.; JIANG, J.; GUO, Y.; VILALTA-CLEMENTE, A.; WALLIS, D.; HANSEN, L.N.; WINKLEMANN, A.; WILKINSON A.J. Tutorial - Crystal orientations and ESBD – or which way is up. Materials Characterization 117 (2016) 113-126, 2016.
- [7] CHAI, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels structures, properties and applications. 21st European Conference on Fracture, ECF21, 20-24 June 2016, Catania, Italy. 2016.
- [8] CHAI, G.; KIVISAAKK, U.; TOKARUK, J.; EIDHAGEN, J. Hyper duplex. stainless steel for deep subsea applications, Stainless Steel World, p. 27-33, March, Sandviken, Sweden, 2009.
- [9] CHAN, K.W.; TJONG, S.C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. Materials 2014, 7, 5268-5304; doi:10.3390/ma7075268, 2014.

- [10] CHARLES, J. Duplex families and applications: a review Part 1: From Duplex Pioneers up to 1991. Stainless Steel World July/August, 2015.
- [11] CUI, S.; SHI, Y.; SUN, K.; GU, S. Microstructure evolution and mechanical properties of keyhole deep penetration TIG welds of S32101 duplex stainless steel. Materials Science & Engineering A 709 (2018) 214–222, 2017.
- [12] EXPANDER SERVIÇOS TROCADORES DE CALOR. Disponível em http://www.expanderservicos.com.br/, acessado em 08 de Fevereiro de 2018
- [13] FONSECA, G.; OLIVEIRA, P.; DINIZ, M.; BUBNOFF, D.; CASTRO, J. Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path, Mat. Res. vol.20 no.1 São Carlos Jan./Feb. 2017 Epub Jan 09, 2016.
- [14] GÖRANSSON, K.; NYMAN, M.L.; HOLMQUIST, M.; GOMES, E. Sandvik SAF 2707HD (UNS S32707) a hyper-duplex stainless steel for severe chloride containing environments. Sweden: Sandvik Materials Techonology, 2006.
- [15] GRUBER, L.; DAMASCENO, F.I; CARAMÃO, E.; JACQUES, R.; GELLER, A.M.; DE CAMPOS, M.C. Ácidos naftênicos no petróleo. Quím. Nova vol.35 no.7 São Paulo, 2012.
- [16] HOSSEINI, V. A.; HURTIG, K.; KARLSSON, L. Effect of multipass TIG welding on the corrosion resistance and microstructure of a super duplex stainless steel. Materials and Corrosion 2017, 68, No. 4, 2016.
- [17] HUMPHREYS, F. J. Review: Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 36 (2001) 3833 – 3854, 2001.
- [18] HUMPHREYS, F.J. Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD). Scripta Materialia 51 (2004) 771–776, 2004.

- [19] IMOA (MOLYBDENUM ASSOCIATION) Revised Edition ©2014. Disponível em: http://www.imoa.info/download_files/stainlesssteel/Duplex_Stainless_Steel_3rd_Edition.pdf. acessado em: 15/03/2017.
- [20] JEON, S-H.; KIM, H-J.; PARK, Y-S. Effects of inclusions on the precipitation of chi phases and intergranular corrosion resistance of hyper duplex stainless steel. Corrosion Science 87 (2014) 1–5, 2014.
- [21] KIM, J-S.; KIM, S-T.; LEE, I-S.; JANG, S-H.; PARK, Y-S.; KIM, K-T.; KIM, Y-S. Mechanism of Localized Corrosion and Phase Transformation of Tube-to-Tube Sheet Welds of Hyper Duplex Stainless Steel in Acidified Chloride Environments. Materials Transactions, Vol. 53, No. 12 (2012) pp. 2166 to 2174, 2012.
- [22] KIM, H-J.; JEON, S-H.; KIM, S-T.; PARK, Y-S. Influence of the shielding gas composition on the passive film and erosion corrosion of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel, Corrosion Science doi: dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.014, 2014.
- [23] KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. Materials Research, v. 2, n. 4, p. 239-247, 1999.
- [24] MAITLAND T.; SITZMAN, S. Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples. Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications; Editado por: Weilie Zhou, Zhong Lin Wang; Springer Science & Business Media. 2006.
- [25] MARQUES, I.; VICENTE, A.; TENÓRIO, J.; SANTOS, T. Double Kinetics of Intermetallic Phase Precipitation in UNS S32205 Duplex Stainless Steels Submitted to Isothermal Heat Treatment. Materials Research. DOI: http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1060, 2017.
- [26] LI, H.; ZOU, J.; YAO, J.; PENG, H. The effect of TIG welding techniques on microstructure, properties and porosity of the welded joint of 2219 aluminum alloy, Journal of Alloys and Compounds, 2017.

- [27] LLORCA-ISERN, N.; LÓPEZ-LUQUE, H.; LÓPEZ-JIMÉNEZ, I.; BIEZMA, M. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. Materials Characterization 112 (2016) 20–29, 2015.
- [28] MATERIALS TEST CENTER LTDA MTC. Disponível em: http://www.laboratoriomtc.com.br, acessado em: 14 de fevereiro de 2018.
- [29] MINGARD, K.P.; ROEBUCK, B.; BENNETT, E.G.; GEE, M.G.; NORDENSTROM, H.; SWEETMAN, G.; CHAN, P. Comparison of EBSD and conventional methods of grain size measurement of hardmetals. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 213–223, 2008.
- [30] MORALES, L.F.G; HINRICHS, R.; FERNANDES, L.A.D. A Técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e sua Aplicação no Estudo de Rochas Deformadas. Revista Pesquisas em Geociências, 34 (1): 19-34, 2007.
- [31] NILSSON, J.O. Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
- [32] NILSSON, J.O.; CHAI, G. The physical metallurgy of duplex stainless steel.Sandvik Materials Technology, R&D Centre, S-81181 Sandviken, Sweden.2011
- [33] NORRISH, J. Advanced welding process. IOP Publishing LTD, Gas Metal Arc Welding, p. 113-173, 1992.
- [34] OLIVEIRA, P.; BIGHETTI, W.; FONSECA, G. Estudo da formação da fase Sigma em aço inoxidável superduplex UNS S32750 a 800°C. 12° Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015
- [35] OUTOKUMBU OYJ. Handbook of Stainless Steel. Outokumpu Stainless AB.
 Sweden, 2013. Disponível em: http://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/outokumpu-stainlesssteel-handbook.pdf, acessado em: 17/03/2017.

- [36] OXFORD INSTRUMENTS HKL TECHNOLOGY. Channel 5. 2007. Disponível em https://caf.ua.edu/wp-content/uploads/docs/JEOL-7000F-Oxford_Channel_5_User_Manual.pdf> acessado em: 07/02/2018.
- [37] PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS P. R. Chapter 12: Stainless Steels Heat Treatment. In: George Totten (Editor). (Org.) Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. 2th ed. Boca Raton, FL, USA: CRRC Press, 2007, v.2, p. 695-739, 2007.
- [38] PIMENTA, A. Análise da influência de elemento estabilizador da austenita em aço inoxidável hiperduplex UNS S32707 soldado por processo TIG. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.
- [39] POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials Characterization 58 (2007) 65–71, 2007.
- [40] MAITLAND, T.; SITZMAN, S. 2 Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples. Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications; Editado por: Weilie Zhou, Zhong Lin Wang; Springer Science & Business Media. 2006.
- [41] SANDVIK. Folha de dados de material. Disponível em: http://www.smt.sandvik.com, acesso em: 09 de fevereiro de 2017.
- [42] SOUZA, A; PEREA, E.; SIGNORELLI, R. SAF 2707 HD (UNS S32707) um aço inoxidável hiperduplex para ambientes severos contendo cloretos. In: Seminário Brasileiro do Aço inoxidável, 9., 2008, São Paulo. Anais, 2008
- [43] STENVALL, P.; HOLMQUIST, M. Weld properties of Sandvik SAF 2707 HD. La Metallurgia Italiana, Milano, outubro, p. 11-18, 2008.
- [44] STOJAKOVIC, D. Electron backscatter diffraction in materials characterization.Processing and Application of Ceramics 6 [1] (2012) 1–13, 2012.

- 94
- [45] SZABO, P.; KARDOS I. Correlation between grain orientation and the shade of color etching. MATERIALS CHARACTERIZATION 61 (2010) 814 – 817, 2010.
- [46] TRANSCONTROL. Engenheiro Rodrigo F. Rodrigues; Emitido 10 de Junho de 2008. TRANSCONTROL; Quality certificate. Aprovado pelo Controle de Qualidade.
- [47] WHITE MARTINS. Processos de Soldagem. Disponível em: http://www.praxair.com.br/industries/welding-and-metal-fabrication/welding-processes>, acessado em: 12 de fevereiro de 2018
- [48] WRIGHT, S.I.; NOWELL, M.M.; KLOE, R.; CAMUS, P.; RAMPTON, T. Electron imaging with an EBSD detector. Ultramicroscopy148(2015)132–145, 2014.
- [49] ZHANG, B.; JIANG, Z.; LI, H.; ZHANG, S.; FENG, H.; LI, H. Precipitation behavior and phase transformation of hyper duplex stainless steel UNS S32707 at nose temperature. Materials Characterization Mtl (2017), doi: 10.1016/j. matchar.2017.04.018, 2017.
- [50] ZHANG, Z.; ZHANG, H.; HU, J.; QI, X.; BIAN, Y.; SHEN, A.; XU, P.; ZHAO, Y.
 Microstructure evolution and mechanical properties of briefly heat-treated SAF 2507 super duplex stainless steel welds. Construction and Building Materials 168 (2018) 338–345. 2018
- [51] ZOU, Y.; UEJI, R.; FUJII, H. Mechanical properties of advanced active-TIG welded duplex stainless steel and ferrite steel Ying Zou n, Materials Science & Engineering A620 (2014) 140–148, 2014.