CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

EFEITOS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO METAL DE SOLDA EM AÇO INOXIDÁVEL UNS S32750

Gustavo Teixeira da Silva

Dissertação do Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais (PPEMM), do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários para à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Humberto Nogueira Farneze, D.Sc.

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023

EFEITOS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO METAL DE SOLDA EM AÇO INOXIDÁVEL UNS S32750

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais (PPEMM), do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Gustavo Teixeira da Silva

Banca Examinadora:

Presidente, Professor Dr. Humberto Nogueira Farneze D.Sc (CEFET/RJ) (Orientador)

Professor Dr. Luís Felipe Guimarães de Souza (CEFET/RJ)

Professor Dr. Pedro Soucasaux Pires Garcia (UERJ)

Professor Dr. Rodrigo Felix de Araujo Cardoso (UERJ)

Professor Dr. Fernando Benedicto Mainier (UFF)

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

AGRADECIMENTOS

Gratidão a Deus por me ajudar a ser fiel a essa trajetória, pois sem sua mão guiando meus passos, muitas vezes difíceis de serem dados, não conseguiria chegar a lugar nenhum.

A meus pais, familiares e amigos, por todo amor e acolhimento, por toda união e preocupação, por sempre estarem presentes.

A minha amada esposa Vanessa e minhas filhas Laura e Olívia, por estarem ao meu lado nos momentos difíceis, por toda paciência, pelo incentivo, pela compreensão e por todo amor direcionado a mim.

Ao Prof. Dr. Humberto Nogueira Farneze por ser um orientador dedicado e atencioso ao longo deste caminho. Por ser exemplo de profissional fiel a sua missão, e ainda pela paciência em corrigir e conduzir este trabalho.

Ao CEFET/RJ pelas suas instalações, laboratórios e infraestrutura e principalmente aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais pela excelente formação acadêmica.

RESUMO

Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão do metal de solda em aço inoxidável UNS S32750

Os aços inoxidáveis Superduplex (AISD) são ligas que possuem ótimas propriedades mecânicas aliadas à boa resistência à corrosão, o que propicia sua utilização de forma extensa e versátil em tubulações e diversos equipamentos. Suas propriedades e características se originam principalmente de sua composição química e microestrutura bifásica composta de aproximadamente 50% de austenita (γ) e 50 % ferrita (δ). Na área de atuação offshore, onde a exploração e produção de óleo e gás requerem tecnologias necessárias para alcançar objetivos cada vez mais desafiadores, a maioria das aplicações está associada a um processo de soldagem. As variações de temperatura na soldagem, juntamente com o tratamento térmico, promovem a formação de precipitados na matriz e alteram o equilíbrio de fases. Isto influencia significativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos AISDs. Neste cenário, de forma alternativa, procura-se o tratamento de solubilização pós-soldagem para melhorar as propriedades do metal de solda (MS). O tratamento visa retardar a precipitação de fases deletérias no metal de solda quando exposto em temperaturas elevadas. Deste modo, o objetivo deste trabalho é analisar e avaliar os efeitos dos tratamentos de solubilização a 1100°C por 40 minutos e envelhecimento térmico a 475 ºC por 100 horas na microestrutura, nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão por pite de juntas soldadas em tubulação de aço UNS S32750, produzido pelo processo *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW). As análises microestruturais do metal de solda foram realizadas através de microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e permeabilidade magnética. Para análise de resistência a corrosão foram realizados ensaios potenciodinâmicos cíclicos. Os resultados apresentados pelo MS somente envelhecido e pelo solubilizado e envelhecido indicam que a solubilização prévia trouxe maior benefício para resistência à corrosão por pites, não apresentando melhora significativa nas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: UNS S32750, GTAW, Solubilização, Envelhecimento térmico, Corrosão por pites

ABSTRACT

Effects of heat treatments on the mechanical properties and corrosion resistance of weld metal in stainless steel UNS S32750

Superduplex stainless steels (SDSS) are alloys with excellent mechanical properties and good corrosion resistance, making them versatile for use in pipes and various equipment. These properties and characteristics are mainly due to their chemical composition and two-phase microstructure, which consists of approximately 50% austenite (γ) and 50% ferrite (δ). In the offshore industry, oil and gas exploration and production rely heavily on welding processes to achieve increasingly challenging objectives. During welding, temperature variations and heat treatment can cause the formation of precipitates in the matrix and alter the phase balance, which significantly affects the mechanical and corrosion properties of SDSSs. In this scenario, an alternative post-welding solubilization treatment is sought to improve the properties of the weld metal (WM). The treatment aims to delay the precipitation of deleterious phases in the weld metal when exposed to high temperatures. The aim of this study is to assess the impact of solubilization treatments at 1100°C for 40 minutes and thermal aging at 475 ºC for 100 hours on the microstructure, mechanical properties, and resistance to pitting corrosion of welded joints in piping made of UNS S32750 steel. The welding process used was Gas Tungsten Arc Welding (GTAW). Microstructural analyses of the weld metal were conducted using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and magnetic permeability. Cyclic potentiodynamic tests were performed to analyze corrosion resistance. The results indicate that prior solubilization provided greater benefits for resistance to pitting corrosion, without a significant improvement in mechanical properties. The aged-only WM and the solubilized and aged WM both presented these results.

Keywords: UNS S32750, GTAW, Solubilization, Thermal aging, Pitting Corrosion.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....16

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....19

1.1 Histórico dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.....19
1.2 Composição Química e Elementos de Liga.....21
1.3 Microestrutura Característica.....25
1.4 Métodos de Previsão da Microestrutura.....26
1.4.1 Diagrama de Schaeffler.....27
1.4.2 Diagrama de Delong.....28
1.4.3 Diagrama WRC.....28
1.5 Fases Formadas Durante o Envelhecimento ou Serviço.....29
1.5.1 Aspectos Gerais.....29
1.5.2 Características das Fases.....30
1.5.2.1 Fase Alfa Linha (α') ou Fragilização a 475°C.....30
1.5.2.2 Fase G.....31
1.5.2.3 Austenita Secundária (γ2).....31
1.5.2.4 Fase Sigma (σ).....32
1.5.2.5 Fase Chi (χ).....33
1.5.2.6 Fase R.....34
1.5.2.7 Fase π.....34
1.5.2.8 Fase τ.....34
1.5.2.9 Nitretos Cr_2N e CrN.....35
1.5.2.10 Carbetos de Cromo M23C6 e M7C3.....35
1.5.2.11 Fase ε.....36
1.6 Resistência Mecânica dos Aços Duplex e Superduplex.....37
1.7 Resistência a Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex, Superduplex.....38
1.7.1 Corrosão por Pites ou Puntiforme.....38
1.8 Processo de Soldagem GTAW.....40
1.8.1 Aspectos Gerais.....40

1.8.2 Equipamentos.....41
1.9 Soldagem em Aços Duplex e Superduplex.....43
1.9.1 Técnica Geral de Soldagem.....43
1.9.2 Aporte Térmico.....45

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....46

2.1 Material Aplicado.....46
2.2 Procedimento da Soldagem.....46
2.2.1 Preparação da Junta.....46
2.2.2 Metal de Adição.....47
2.2.3 Gás de Proteção e Purga.....47
2.2.4 Máquina de Solda.....47
2.2.5 Parâmetros de Soldagem.....48
2.2.6 Execução da Solda.....50
2.2.7 Ensaios Não Destrutivos.....51
2.3 Preparação das Amostras.....51
2.4 Análise Química.....53
2.5 Tratamentos Térmicos.....53
2.5.1 Tratamento de Solubilização.....53
2.5.2 Tratamento de Envelhecimento Térmico.....54
2.6 Análise Microestrutural.....54
2.6.1 Macrografia.....54
2.6.2 Microscopia Ótica (MO).....54
2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....55
2.7 Permeabilidade Magnética (Ferritoscópio).....55
2.8 Ensaios Mecânicos.....56
2.8.1 Microdureza Vickers.....56
2.8.2 Ensaios de Impacto Charpy-V.....57
2.9 Ensaio de Corrosão.....58
2.9.1 Ensaio Potenciodinâmicos Cíclico.....58

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 61

3.1 Macrografia.....61
3.2 Análise Química.....61
3.3 Avaliação Microestrutural.....64
3.3.1 Metal de Solda como Soldado.....64
3.3.2 Metal de Solda Solubilizado.....66
3.3.3 Metal de Solda Envelhecido a 475 ºC.....67
3.3.4 Metal de Solda Solubilizado e Envelhecido.....69
3.4 Permeabilidade Magnética.....71
3.5 Ensaios Mecânicos.....72
3.5.1 Microdureza.....72
3.5.2 Ensaio de Tenacidade – Charpy.....72
3.6 Ensaios Potenciodinâmicos Cíclicos.....76

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO.....81

CAPÍTULO 5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....82

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 83

ANEXO - Trabalho apresentado no III Congresso Online de Engenharia de Materiais – Edição 2021.....87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Desenvolvimento de laminados a quente em termos de nitrogênio contra teores de cromo e molibdênio.....20
Figura 1.2 – PREN para os principais aços inoxidáveis.....21
Figura 1.3 – Curva de polarização anódica da influência dos elementos de liga.....23
Figura 1.4 – Influência do Ni nos Inox Duplex e Superduplex.....24
Figura 1.5 – Microestrutura de Superduplex UNS S32750 (DL) direção de laminação 26
Figura 1.6 – Projeção Liquidus e Solidus no sistema ternário Fe-Cr-Ni.....26
Figura 1.7 – Diagrama de Schaeffler.....27
Figura 1.8 – Diagrama DeLong de 1973, com o conceito de FN (“ferrite number”) aplicado.....28
Figura 1.9 – Diagrama do WRC-1992.....29
Figura 1.10 – Curva de fases em Duplex e Superduplex.....30
Figura 1.11 – Fratura frágil de Ferrita causado por alfa linha. MEV – A= austenita; F= ferrita.....31
Figura 1.12 – Micrografia com precipitação de austenita – MEV-EC.....32
Figura 1.13 – Precipitação de fase sigma de aço inoxidável Duplex.....33
Figura 1.14 – Precipitados de fase sigma e Chi em aço inoxidável superduplex – MET.....34
Figura 1.15 – Precipitados de Cr2N no interior da Ferrita de aço inoxidável superduplex (UNS S32750). Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....35
Figura 1.16 – Precipitação de carbonetos M23C6 na interface com δ /γ em um SAF 2205 tratado termicamente a 800°C durante 30 minutos. Imagem obtida por MEV 36
Figura 1.17 – Possíveis precipitados esféricos de Cu, pós-tratamento térmico de envelhecimento a 600 ºC durante 1 hora. Imagem obtida por MET.....37
Figura 1.18 – Ilustração do ataque da corrosão por pites.....39
Figura 1.19 – Esquema de execução do processo de soldagem GTAW.....40
Figura 1.20 – Esquema de execução do processo de fabricação TIG.....42

Figura 1.21 – Detalhe da tocha para processo GTAW.....42
Figura 1.22 – Aporte Térmico e Resistência à Corrosão.....45
Figura 2.1 – Preparação da Junta soldada.....46
Figura 2.2 – Detalhes da geometria da Junta de Solda. Medidas em mm.....47
Figura 2.3 – Acompanhamento da Execução da Soldagem (a) Soldagem GTAW sendo realizada, (b) Acompanhamento da temperatura por Pirômetro e (c) Acompanhamento da Temperatura por Termopar.....50
Figura 2.4 – Orientação do Corte das amostras.....52
Figura 2.5 – Princípio de funcionamento do ferritoscópio.....56
Figura 2.6 – Detalhe da localização dos pontos de microdureza no metal de solda. Ataque: Ácido oxálico 10%.....57
Figura 2.7 – Resfriamento da amostra para realização do ensaio Charpy-V.....58
Figura 2.8 – Esquema de Célula Eletrolítica.....59
Figura 2.9 – Esquema de preparação das amostras para ensaio de corrosão.....59
Figura 2.10 – Identificação do Potencial de Circuito Aberto (EPCA), Potencial de Pite (EPITE) e Potencial Repassivação (EREP).....60
Figura 3.1 – Aspecto Macrográfico de junta soldada por GTAW em aço Superduplex. Ataque: Ácido oxálico 10%.....61
Figura 3.2 – WRC – 1992 – Marcação em vermelho região Superduplex e em azul identificação da amostra como soldada.....63
Figura 3.3 – Microestrutura do metal de solda como soldado observado por MO. Ataque: Behara.....65
Figura 3.4 – Aspecto microestrutural das regiões do metal de solda GTAW como soldado MEV. Ataque: Behara.....65
Figura 3.5 – Aspecto microestrutural das regiões do metal de solda GTAW solubilizado a 1100°C por 40 minutos. Ataque: Behara.....67
Figura 3.6 – Aspecto microestrutural das regiões do metal de solda GTAW envelhecido a 475°C por 100 horas (MEV). Ataque: Behara.....68
Figura 3.7 – Análise por EDS do metal de solda solubilizado e envelhecido termicamente (MEV). Ataque: Behara.....70
Figura 3.8 – Variação do teor de ferrita (δ) do metal de solda com a condição de tratamento térmico.....72

Figura 3.9 – Curvas de dureza Vickers ao longo do cordão de solda face – raiz.....73
Figura 3.10 – Gráfico Ensaio Charpy.....75
Figura 3.11 – Fratografia metal de solda do corpo de prova como soldado 500x (a), solubilizado 500x (b), envelhecido 500x (c) e solubilizado e envelhecido 500x (d) 76
Figura 3.12 – Resultado do ensaio de corrosão.....78
Figura 3.13 – Comparativo dos resultados do ensaio de corrosão.....79
Figura 3.14 – Formação de Pite na Microestrutura do corpo de solda Envelhecido 100X (a) e corpo de solda Solubilizado e Envelhecido 100X (b).....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição química dos principais aços inoxidáveis duplex. 22
Tabela 1.2 - Resistência Mecânica dos Aços Inoxidáveis.....38
Tabela 1.3 - Influência da composição química na resistência a corrosão.....39
Tabela 1.4 - Adaptação Vantagem e Desvantagem do Processo TIG.....41
Tabela 1.5 - Características dos gases de proteção utilizados no processo TIG.....43
Tabela 1.6 - Ensaios adicionais para análise da solda.....44
Tabela 1.7 - Aporte Térmico para Aços Duplex e Superduplex.....45
Tabela 2.1 - Composição Química da vareta GTAW (% em peso). (Fe) balanço.....47
Tabela 2.2 - Parâmetros de Soldagem.....49
Tabela 2.3 - Reagente utilizado para revelar características microestruturais.....55
Tabela 3.1 - Comparação da composição química do metal de Solda (como soldado).....62
Tabela 3.2 - Valores Calculados para Diagrama Schaeffler, DeLong e WRC-92.....62
Tabela 3.3 – Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 39 (b) ampliação da região demarcada em (a) (% em peso).....66
Tabela 3.4 - Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 39 (b) (% em peso).....66
Tabela 3.5 - Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 41 (a) (% em peso) 67
Tabela 3.6 - Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 41 (b) (% em peso) 68
Tabela 3.7 - Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 42 (a) (% em peso) 69
Tabela 3.8 - Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 42 (c) (% em peso) 70
Tabela 3.9 - Porcentagem de Ferrita.....70
Tabela 3.10 - Resultado do ensaio de impacto.....72
Tabela 3.11 - Comparativo dos resultados do ensaio de corrosão.....74
Tabela 3.12 - Comparativo dos resultados do ensaio de corrosão 79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AISD - Aço inoxidável superduplex

ASME - American Society of Mechanical Engineers

ASTM – American Society for Testing and Materials

AWS - American Welding Society

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

CPT - Temperatura crítica por pites

Cr2N – Nitreto de cromo

Creq – Cromo equivalente

DL-EPR - Double Loop Eletrochemical Potenctiokinetic Reactivation

EDS – Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopia por Dispersão de Energia)

Epite - Potencial de pites

Epp - Potencial de repassivação

EPS – Especificação do Procedimento de Soldagem

Erep - Potencial de repassivação

FN – Número Ferrita

GTAW - Gas Tungsten Arc Welding

GB-γ_2 – Austenita de Contorno de Grão

H – Campo magnético

HV - Dureza Vickers

IG-γ2 - Austenita Intragranular

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia Óptica

MS – Metal de Solda

MSCS - Metal Solda como Soldado

MSS - Metal de Solda Solubilizado

MSET - Metal de Solda com Envelhecimento Térmico

MSSE - Metal de Solda Solubilizada + Envelhecida

Nieq – Níquel equivalente

PERC - Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica

PREN - Índice de Resistência Equivalente à Corrosão por Pite

PTA-γ_2 - Austenita Parcialmente Transformada

SSDS - Superduplex stainless steels

TTT – Gráfico Transformação, tempo e temperatura

TIG - Tungsten Inert Gas

WM – Weld Metal

W-γ_2 - Austenita de Widmanstatten

ZTA - Zona Termicamente Afetada

α' – Fase alfa linha

γ – Fase austenita

γ2 – Fase austenita secundária

δ – Fase ferrita delta

μ – Permeabilidade magnética

σ – Fase sigma

χ – Fase chi

χm – Susceptibilidade Magnética

INTRODUÇÃO

A exploração e produção de petróleo e gás no Brasil se destaca, sendo um país de grande importância da produção energética mundial. O descobrimento de grandes jazidas de petróleo e gás de boa qualidade, fez do Pré-Sal uma descoberta de maior relevância da indústria petrolífera dos últimos tempos. O Pré-Sal já é uma realidade, porém as plantas industriais atuantes nestes campos enfrentam muitos desafios para perfuração e exploração de petróleo e seus derivados. Dentre estas dificuldades é possível destacar a profundidade, distância da costa, camada de sal e reservas a 5000 m do leito marinho [1].

Na projeção do crescimento da indústria offshore no Brasil, para se alcançar êxito nas atividades de extração e produção de petróleo, principalmente aumentando os lucros e diminuindo despesa, melhorando a eficiência e segurança de operação, foram necessários o aprimoramento e desenvolvimento de novas tecnologias. A utilização e aplicação de materiais e equipamentos capazes de resistir a fluidos altamente corrosivos e com altas pressões foram peças fundamentais neste processo de evolução.

Grande parte das reservas de óleo e gás se encontram em campos marítimos, desta forma empresas do ramo de óleo e gás, sinalizam a necessidade de aplicação de novas plataformas de Exploração e Produção com equipamentos e tecnologias capazes de alcançar cada vez profundidades maiores. Dentre estas empresas a Petrobras anunciou investimento para iniciar operação de pelo menos uma dezena de novos sistemas de produção nos próximos anos [2].

O ambiente marítimo é altamente agressivo a planta industrial, associada às condições meteoceanográficas adversas, fazendo com que materiais com características de boa resistência mecânica e com alta resistência à corrosão sejam preferencialmente escolhidos para aplicação neste tipo de indústria. Devido aos aços inoxidáveis possuírem associadas características de boa resistência mecânica e com alta resitência à corrosão, ganharam papel de protagonistas de grande relevância na aplicabilidade no segmento *"offshore"*.

Os aços inoxidáveis da família dos duplex e superduplex possuem boa resistência mecânica e elevada resistência à corrosão quando comparados aos aços carbono e aços baixa liga. Sua resistência à corrosão, característica dos inoxidáveis, se deve à presença em sua superfície de uma fina camada passivadora de óxido de cromo aderente, compacta e transparente que protege do ataque de ambientes agressivos [3].

Todavia, devido a sua adesão e aplicação, com o tempo, surgiram problemas com esses equipamentos e tubulações tais como trincas, falhas e corrosão. Devido a necessidade de reparo

diretamente a bordo, tal situação fomentou pesquisas e análises aprofundadas dos motivos destas falhas, dentre elas o surgimento de fases deletérias na microestrutura destes aços quando exposta a gradientes de temperatura durante a operação.

O processo de fabricação mais aplicado na indústria *offshore* para união metálica é a soldagem. Sua larga aplicação se dá pela ligeira facilidade de execução e versatilidade. Porém este tipo de processo pode alterar diretamente as propriedades microestruturais, mecânica e além da composição química. Assim, para realização de reparos a bordo o processo de soldagem deve ser cuidadosamente executado conforme procedimentos para cada material.

O aço inoxidável superduplex é amplamente aplicado no mercado industrial. Identificar como funciona seu comportamento mediante a diversos cenários adversos, se torna primordial para que se evite falhas prematuras deste material em serviço, evitando paradas emergenciais que acarretam prejuízos em atividades como aplicações na indústria de processo e na exploração offshore. Neste contexto, o presente trabalho tem como motivação os questionamentos e análises do comportamento metalúrgico da soldagem em tubulação realizada em aço inoxidável superduplex UNS S32750, voltados para aplicações em elevadas temperaturas.

Este trabalho tem como objetivo ampliar os conhecimentos sobre as propriedades microestruturais e mecânicas da soldagem do aço inoxidável superduplex, através da análise dos efeitos provocados pelos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento por exposição à temperatura de 475°C, nos aspectos microestruturais, propriedades mecânicas e resistência à corrosão do metal de solda em aço inoxidável UNS S32750, produzido pelo processo *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW).

Para atingir o objetivo geral deste trabalho foi necessário dividi-lo em etapas que foram seguidas, constituindo os objetivos específicos, assim definidos:

- Analisar as mudanças microestruturais, sob os efeitos dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, pelos métodos de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e permeabilidade magnética.
- Avaliar a microdureza e a tenacidade dos metais de solda de aço inoxidável UNS32750, obtido pelo processo em questão, nas condições de solubilizado e envelhecido termicamente, e bem como as suas relações com as características microestruturais, comparando com a condição dos metais de solda como soldados, ou seja, sem tratamento de envelhecimento.
- Avaliar a susceptibilidade do material à corrosão por pites, nas condições em estudo, correlacionando com as microestruturas geradas.

Tal estudo possibilita a ampliação do embasamento científico, melhorando a previsão do comportamento do aço UNS S32750 soldado, em aplicações com altas temperaturas, contribuindo para uma melhor consolidação da sua utilização na fabricação de equipamentos e componentes aplicados na indústria do petróleo.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Histórico dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Griffith e Bain em 1927, apresentaram resultados envolvendo ligas do sistema ferro-cromo-níquel que continham as fases austenita e ferrita. Desta forma, se deu início ao desenvolvimento desta nova gama de materiais [3]. Os primeiros registros e patentes dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos se deu na França em 1937, quando a Companhia Jacob Holtzer durante a fundição de um aço inox produziu uma liga duplex, contudo existem registros de produção de aços inoxidáveis com estruturas parecidas na Suécia e Estados Unidos durante este mesmo período [4].

Ao longo dos anos 60 e 70, havia três fatores centrais que alavancavam o desenvolvimento das ligas duplex. Primeiramente, a escassez de níquel que elevou o custo de produção das ligas austeníticas. Em segundo lugar o aprimoramento das técnicas de produção dos materiais e para completar, o aumento das atividades "*offshore"* [3].

Na década de 1980, foram desenvolvidas classes de duplex altamente ligados que suportavam ambientes mais agressivos. Esta nova classe de aços inoxidáveis duplex continha cerca de 25%Cr, 6-7%Ni, 3-4%Mo, 0,20-0,30%N, 0-2%Cu e 0-2%W e foram denominados superduplex [3].

Dos anos 80 até os dias da atualidade, a fabricação dos aços inoxidáveis da família do duplex avançou rapidamente. A demanda para melhorar suas propriedades de resistência à corrosão, soldabilidade e ainda sua obtenção e produção, fez com que estes materiais evoluíssem, adquirindo melhorias e maior aplicação na indústria atual. A Figura 1.1 mostra a evolução dos aços inoxidáveis duplex ao longo dos anos.

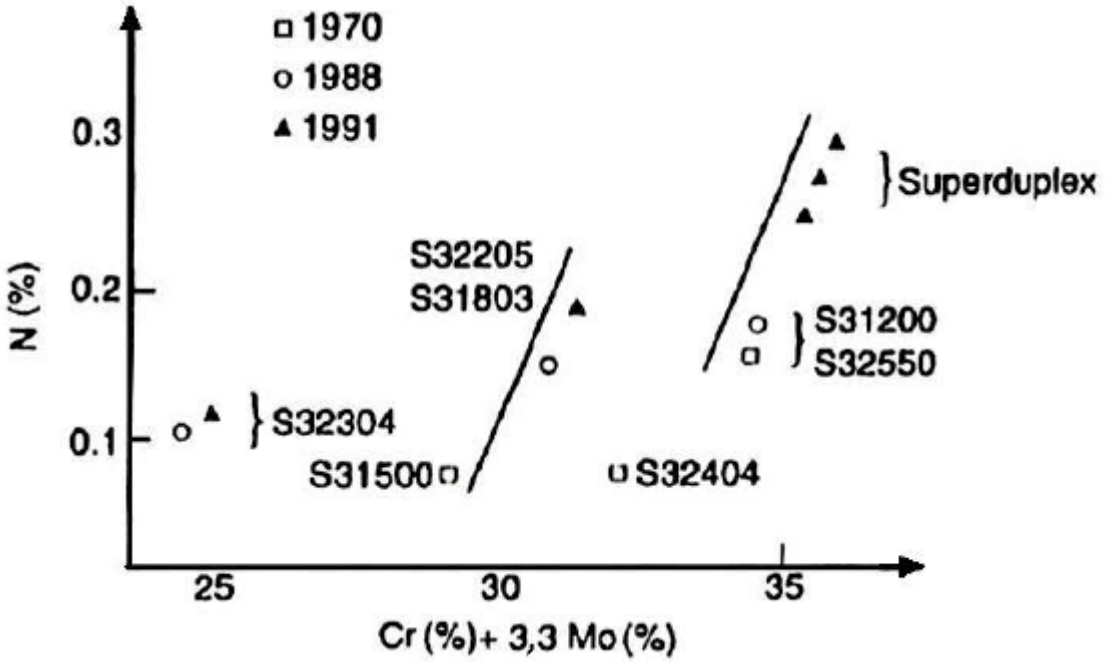


Figura 1.1 - Desenvolvimento de laminados a quente em termos de nitrogênio contra teores de cromo e molibdênio [3].

A indicação da diferença entre aços inoxidáveis duplex e superduplex estão relacionadas com o conceito PREN (Número Equivalente de Resistência à Corrosão por Pites), definido na década de 70 para predizer à resistência a corrosão por pites através de composição química do aço. Sendo os elementos Cr, Mo, W, N os principais responsáveis por esta resistência a corrosão por pites. Além disso, aços com PREN > 40 são superduplex e PREN < 40 são denominados de duplex [3, 5].

Para se obter o valor do Número Equivalente de Resistência por Pites (PREN), atualmente tem se aplicado a classificação dos graus através das Equações 1 e 2 [6]:

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

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

Sendo aplicada a equação (1) para aços sem W, já para aços com a presença de W em sua composição química se utiliza a equação (2).

Corrosão por pites é o tipo de corrosão localizada, formando cavidades de pequenos diâmetros na superfície do material, porém com profundidade relevante. A corrosão por pite é uma das principais causadoras de falha de materiais, culminando em uma corrosão severa e pontual. A Figura 1.2 apresenta os valores típicos de PREN dos principais aços inoxidáveis.

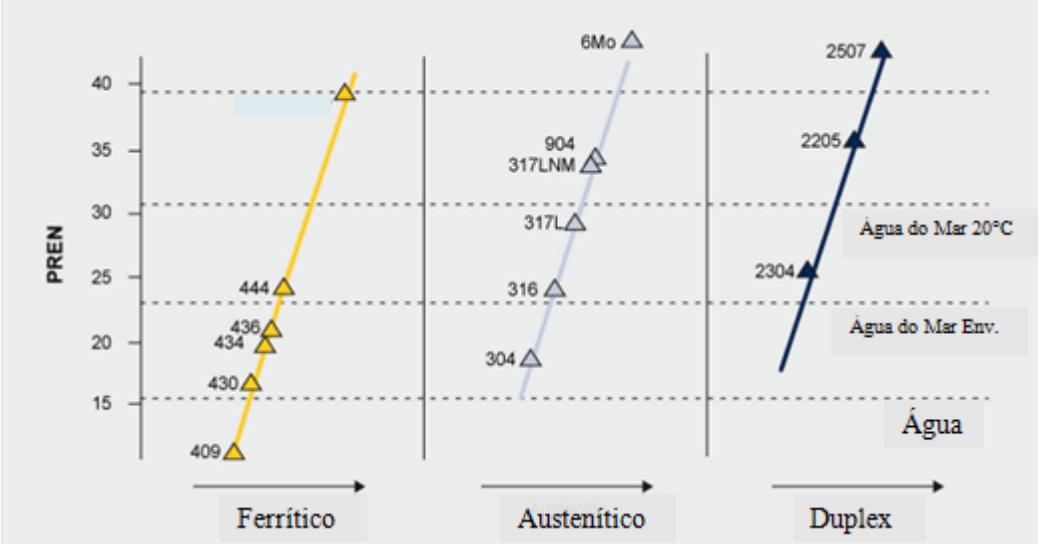


Figura 1.2 – PREN para os principais aços inoxidáveis [6].

1.2 – Composição Química e Elementos de Liga

Uma das principais características dos aços inoxidáveis duplex e superduplex é a formação de sua microestrutura no qual se encontra austenita (γ) e ferrita (δ) em porcentagem proporcionais. Desta forma, a composição química e o histórico termomecânico influenciam diretamente na microestrutura, que por sua vez influenciam nas propriedades mecânicas, físicas e de resistência a corrosão destes materiais [4].

Alguns elementos de liga são formadores de austenita e outros promovem estrutura ferrítica dos inoxidáveis duplex e superduplex, conforme a indicação abaixo:

- Formadores de Austenita (γ): Ni, C, N, Mn, Co, Cu.
- Formadores de Ferrita (δ): Cr, Mo, Si, Nb, Ti, Al, W, V, Ta.

Na Tabela 1.1 se pode observar as diferenças do PREN e composição química entre os aços inoxidáveis duplex e superduplex.

Tabela 1.1 – Composição química dos principais aços inoxidáveis duplex. [7]

GRADE	UNS Nº	EM Nº	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W	PREN
DUPLEX - 22 Cr STANDARD											
LDX2101	S32101	1,4162	0,04	21,0 - 22,0	1,35 - 1,7	0,1 - 0,8	0,2 - 0,25	4,0 - 6,0	0,1 - 0,8	-	28,0
2205	S31803	1,4462	0,03	21,0 - 23,0	4,5 - 6,5	2,5 - 3,5	0,08 - 0,20	2,0	-	-	30,5
2205	S32205	1,4462	0,03	22,0 - 23,0	4,5 - 6,5	3,0 - 3,5	0,14 - 0,20	2,0	-	-	34,1
2304	S32304	-	0,03	21,5 - 24,5	0,05 - 0,60	0,05 - 0,60	0,05 - 0,20	2,5	0,05 - 0,20	-	23
SUPERDUPLEX - 25Cr											
2520	S32520	1,4507	0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 8,0	3,0 - 4,0	0,20 - 0,35	1,5	0,5 - 2,0	-	37,1
F255	S32550	1,4507	0,04	24,0 - 27,0	4,5 - 6,5	2,9 - 3,9	0,10 - 0,25	1,5	1,5 - 2,5	-	35,2
2507	S32750	1,441	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 5,0	0,24 - 0,32	1,2	0,5	-	37,7
ZERON100	S32760	1,4501	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 -4,0	0,20 - 0,30	1,0	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	40
DP3W	S39274	-	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	2,5 - 3,5	0,24 - 0,32	1,0	0,2 - 0,8	1,50 - 2,50	38,6
HIPERDUPLEX											
2707	S32707	-	0,03	26,0 - 29,0	5,50 - 9,50	4,0 - 5,0	0,30 - 0,50	1,5	1,0	-	≥48
3207	S33207	-	0,03	29,0 - 33,0	6,00 - 9,00	3,0 - 5,0	0,40 - 0,60	1,5	1,0	-	≥48

*Valores isolados correspondem ao máximo.

** PREN típico.

Segue abaixo os principais elementos de liga e sua importância:

Cromo (Cr) – É o principal elemento químico responsável pela formação da camada passivadora que promove a proteção anticorrosiva. Nos aços, o cromo promove aumento da resistência a corrosão e ajuda na formação da ferrita, porém quanto maior for o teor de cromo também deverá ser os teores de níquel que promovem a austenita, desta forma deverá se ter um balanço entre elementos cromo e níquel para formação da microestrutura bifásica resultante nesses aços [4, 8].

Molibdênio (Mo) – Elemento químico que associado ao cromo promove a elevação dos níveis de resistência a corrosão por pites e corrosão por frestas. Em geral o teor de molibdênio deve ser limitado a 4%, para evitar a formação de fases intermetálicas indesejadas durante as operações de processamento desses aços. [9].

Eletroquímicamente a influência do molibdênio é similar ao cromo para promoção da camada passivadora, conforme apresentado na Figura 1.3. Pode se notar que a região passiva caracterizada pela diferença do potencial de resistência à corrosão por pite (E_P) do potencial de circuito aberto (E_{PP}) é influenciada tanto pelo Cr quanto pelo Mo.

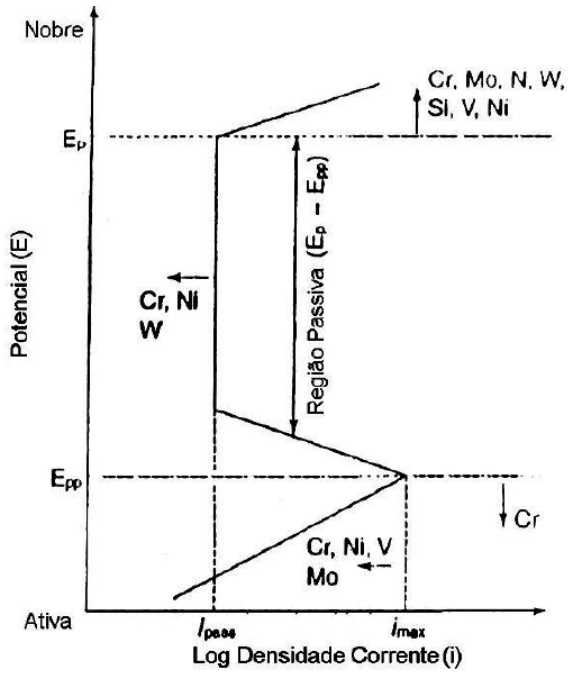


Figura 1.3 – Curva de polarização anódica da influência dos elementos de liga [3].

Nitrogênio (N) – Elemento químico que age nos aços inoxidáveis, assim como o níquel, na formação de austenita e proporciona melhorias na resistência à corrosão por pites e frestas e ainda no aumento da resistência mecânica por solução sólida [6].

Níquel (Ni) – É considerado um elemento químico estabilizador da austenita, adicionado proporcionalmente ao Cr, buscando a formação de quantidades equivalentes destas microestruturas, promovendo o equilíbrio entre a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ferrita) com a estrutura cúbica de face centrada (austenita). Conforme a Figura 1.4 o níquel proporciona ainda o aumento da tenacidade nos aços inoxidáveis [6].

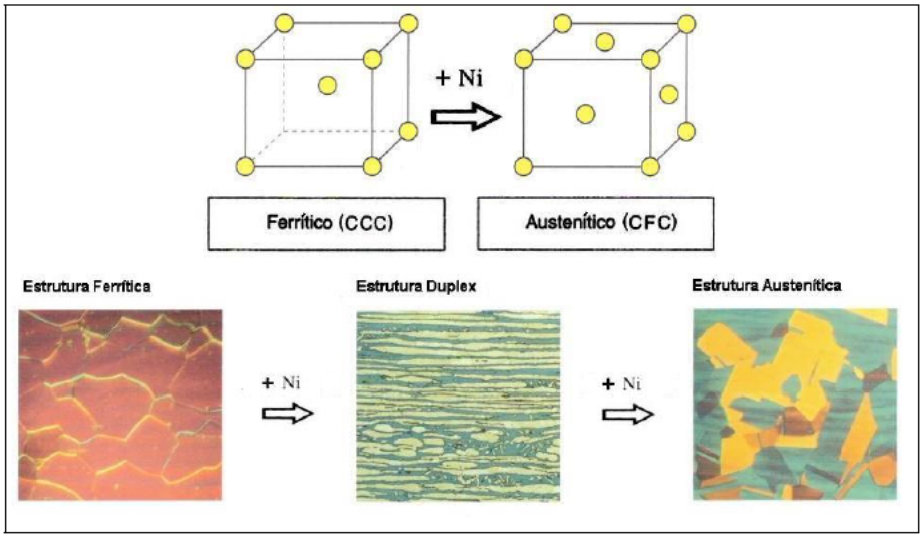


Figura 1.4 – Influência do Ni nos Inox Duplex e Superduplex [6].

Manganês (Mn): O manganês é frequentemente usado como estabilizador de austenita em aços, principalmente em ligas austeníticas. No entanto, seu efeito em aços inoxidáveis duplex (AID) pode ser variável. Em geral, a adição de manganês aos aços inoxidáveis aumenta a resistência mecânica, a resistência à abrasão e ao desgaste, sem comprometer a ductilidade. O manganês também aumenta a capacidade de dissolução do nitrogênio na liga, permitindo maiores teores desse elemento. No entanto, teores excessivos de manganês (3% a 6%) em aços com teores de nitrogênio entre 0,1% e 0,23% podem reduzir substancialmente a temperatura crítica de corrosão por pite, devido ao aumento de inclusões de sulfeto de manganês (MnS) que servem como locais de iniciação de pites. Apesar desses desafios, a combinação de manganês e nitrogênio em AID modernos pode melhorar a resistência à corrosão por pites e superar problemas associados ao manganês [3].

Cobre (Cu): O cobre é adicionado em pequenas quantidades a aços inoxidáveis austeníticos de alta liga para reduzir a taxa de corrosão em ambientes não oxidantes. Em algumas ligas de aços inoxidáveis duplex com alto teor de cromo (Cr), é adicionado cobre para melhorar a resistência à corrosão em soluções contendo ácido sulfúrico a 60ºC. No entanto, em soluções de ácido clorídrico aquecido, a adição de cobre em pequenas quantidades pode diminuir as taxas de dissolução ativa e a corrosão por frestas. [3]

Normalmente, a adição de cobre é limitada a cerca de 2% em aços inoxidáveis duplex, pois teores mais elevados podem reduzir a ductilidade a quente e levar à precipitação de compostos intermetálicos ricos em cobre.

Tungstênio (W): A adição de até 2% de tungstênio é realizada em aços inoxidáveis duplex para melhorar a resistência à corrosão por pites, aumentando o intervalo de potencial de passivação (Ep-Epp) e reduzindo a corrente de passivação (ipass). O tungstênio também melhora a resistência à corrosão por frestas em soluções aquecidas com cloretos. No entanto, a presença de tungstênio pode favorecer a precipitação de compostos intermetálicos em temperaturas entre 700ºC e 1000ºC e intensificar a precipitação de austenita secundária no metal de solda [3].

Carbono (C): É importante notar que a adição de elementos como silício (Si), carbono (C), enxofre (S) e fósforo (P) também tem implicações significativas na composição e desempenho de aços inoxidáveis duplex. Esses elementos podem ser controlados durante a fabricação dos aços para atender a requisitos específicos de aplicação [3].

1.3 - Microestrutura Característica

Conforme abordagem anterior, os aços inoxidáveis duplex e superduplex possuem uma microestrutura característica formada de austenita (γ) de estrutura cúbica de face centrada (CFC), combinada em iguais proporções de matriz de ferrita (δ) de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) [3, 5]

Como pode ser observada na Figura 1.5, essa microestrutura característica possui os grãos deformados oriundos de processo de fabricação de laminação a quente seguido de tratamento térmico de solubilização em altas temperaturas. A ferrita (δ) pode ser identificada como as regiões mais escuras, já a austenita (γ) as regiões claras.

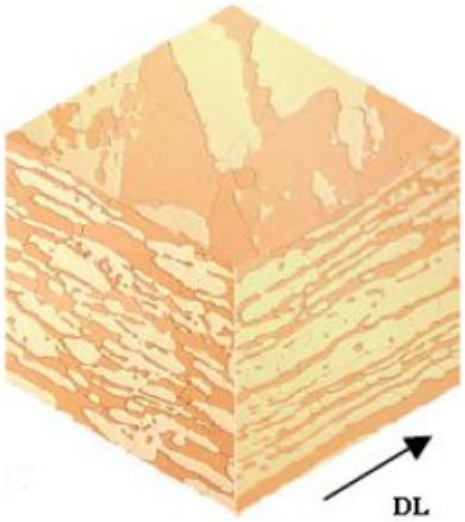


Figura 1.5 - Microestrutura de Superduplex UNS S32750 (DL) direção de laminação [10, 11]

Umas das ferramentas fundamentais para o entendimento do comportamento metalográfico dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, é o diagrama ternário Fe-Cr-Ni, que está apresentado na Figura 1.6. Nele pode se identificar a influência da composição química no comportamento de metalúrgico do material, podendo se controlar seus teores.

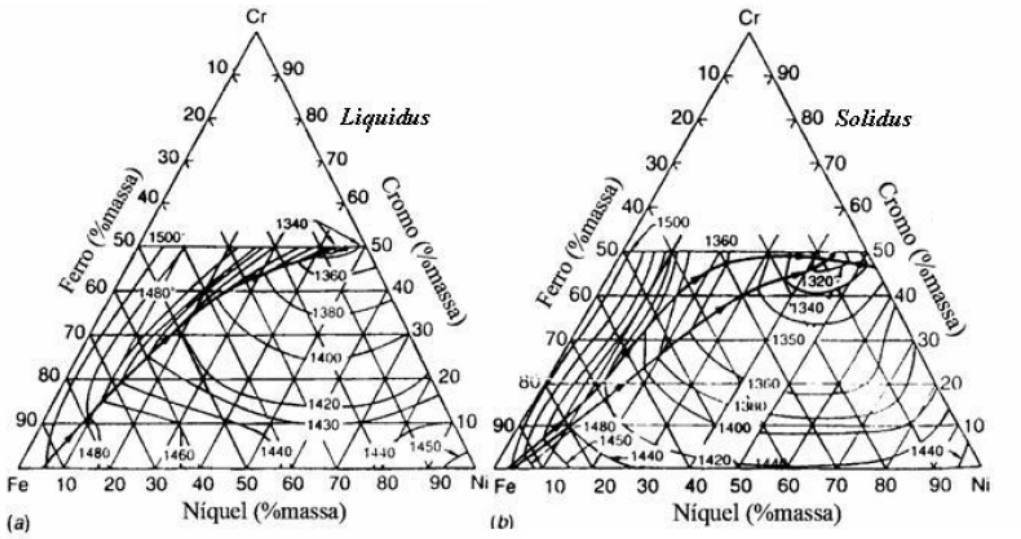


Figura 1.6 - Projeção Liquidus e Solidus no sistema ternário Fe-Cr-Ni [10]

1.4 - Métodos de Previsão da Microestrutura

Através da microestrutura é possível se obter informações importantes sobre o material, de forma que seu desempenho e aplicação estão diretamente relacionados com estas

características. No processo de união por solda é fundamental analisar a microestrutura do material, pois desta forma se pode escolher um melhor processo de soldagem que atenda as propriedades desses materiais evitando falhas.

Prever a microestrutura final do metal de solda no processo de soldagem traz produtividade, se evita retrabalho e produz segurança operacional. Desta forma, ao longo do tempo diversos pesquisadores desenvolveram métodos, cálculos e diagramas com intuito de previsão da microestrutura. Os mais aplicados são os diagramas de Schaeffler, DeLong e WRC[3].

1.4.1 – Diagrama de Schaeffler

Anton Schaeffler identificou que o diagrama de Strauss-Maurer fornecia um mapa para prever as microestruturas das ligas de cromo-níquel, enquanto a equações de Newell-Fleischman e Field poderiam ser aplicadas quase que diretamente à soldagem. O diagrama de Schaeffler é a combinação da composição química que permite a previsão de microestrutura do metal de solda conforme Figura 1.7. Seu diagrama possui fórmulas de cromo equivalente, que contém elementos que promovem o surgimento de ferrita (δ) e níquel equivalente, que por sua vez possui em sua fórmula, elementos que promovem a austenita (γ). Este foi um grande avanço para previsão da microestrutura da solda e levou ao desenvolvimento de outros diagramas [11].

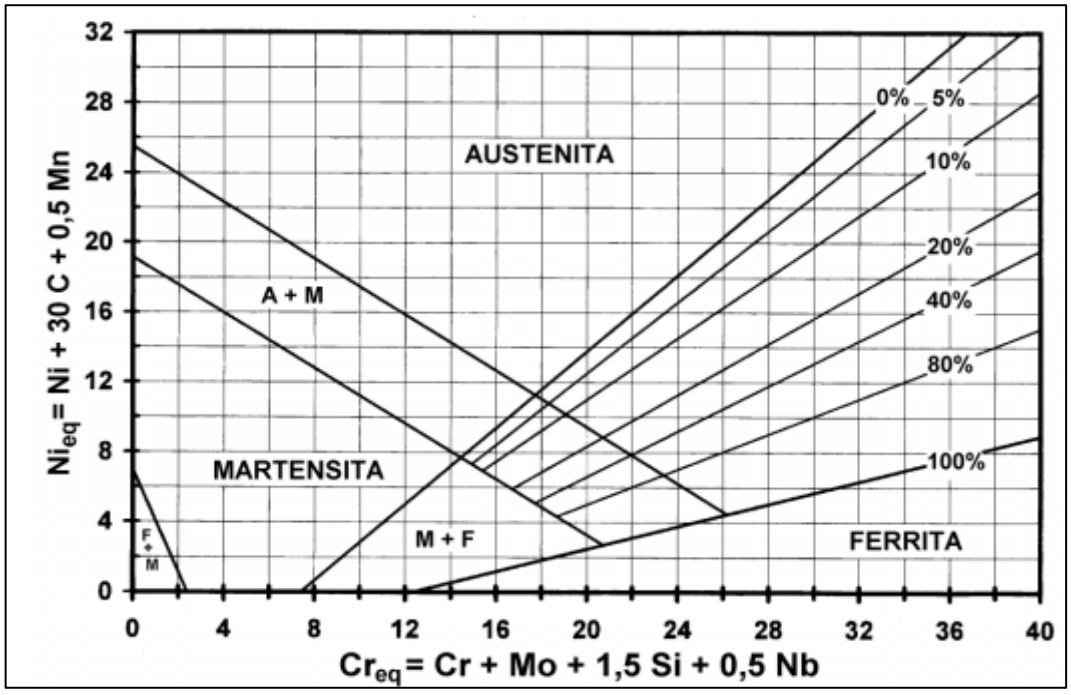


Figura 1.7 – Diagrama de Schaeffler [12]

1.4.2 – Diagrama de Delong

Em 1956, DeLong introduziu o que se tornaria a próxima grande tendência no desenvolvimento de diagramas de constituição. Ao invés de realizar a previsão da constituição do metal de solda para toda faixa de composição dos aços inoxidáveis, o diagrama dá ênfase em uma região particular de interesse. Por possuir escala ampliada e as posições de linha mais precisas permitiram uma previsão mais detalhada do teor de ferrita no metal de solda. No mesmo diagrama se nota a influência do nitrogênio na microestrutura do metal de solda, mostrando o seu efeito austenitizante. Em 1973 ocorreram mudanças no diagrama acrescentando uma escala "*ferrite number*" (FN), sendo estes baseados em medições magnéticas, devido a ferrita ser ferromagnética e a austenita não [11]. A Figura 1.8 apresenta o diagrama de DeLong de 1973, com o conceito de FN aplicado.

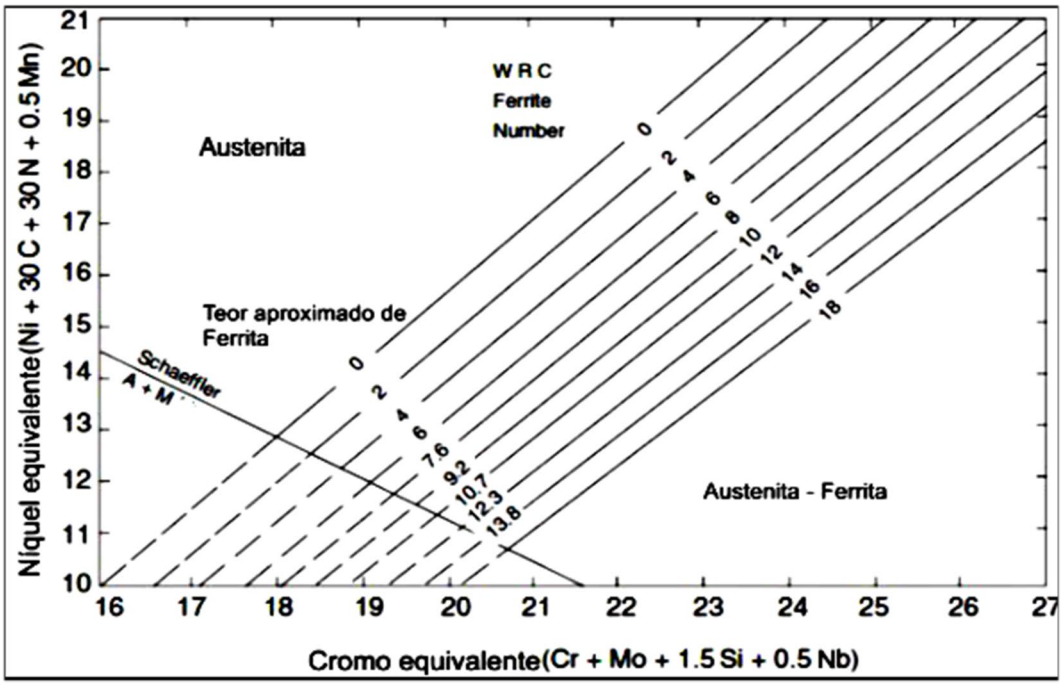


Figura 1.8 – Diagrama DeLong de 1973, com o conceito de FN ("*ferrite number*") aplicado [11].

1.4.3 – Diagrama WRC

Em meados da década de 1980, o Subcomitê de Soldagem de Aços Inoxidáveis do Conselho de Pesquisas em Soldagem (WRC) iniciou a atividade de revisar e expandir o

diagrama de Schaeffler, em um esforço de melhorar a precisão de previsão de ferrita para o metal de solda de aços inoxidáveis. Em 1988, um estudo propôs um novo diagrama, que cobria uma faixa ampliada de composição de 0 a 100 FN, em comparação com a faixa de 0 a 18 FN do diarama DeLong. Este diagrama incluiu limites que definiram o modo de solidificação e ficaram conhecidos como diagrama WRC-1988. Mais tarde em 1992, Kotecki e Siewert propuseram um novo diagrama que era bem parecido com o WRC – 1988 [11], exceto pela inclusão do coeficiente de 0.25 de cobre na fórmula de níquel equivalente, conforme apresentado na Figura 1.9.

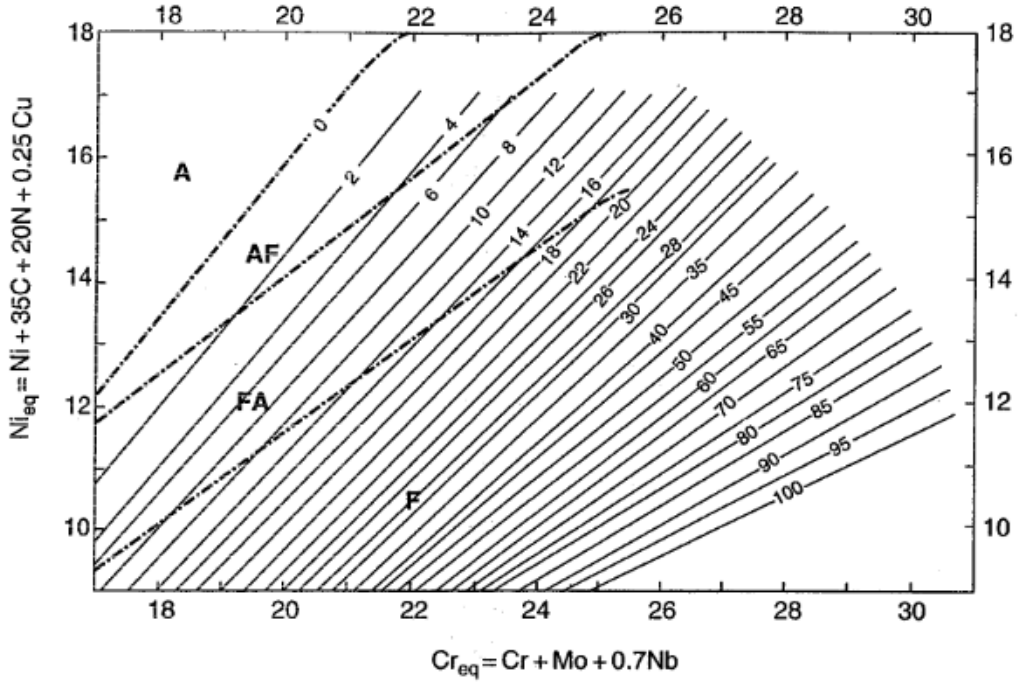


Figura 1.9 – Diagrama do WRC-1992 [13]

1.5 – Fases Formadas Durante o Envelhecimento ou Serviço

1.5.1 – Aspectos Gerais

As curvas no diagrama TTT na Figura 1.10 mostra a formação de precipitados na relação tempo e temperatura. Os precipitados encontrados nos aços duplex e superduplex são formados pelos diferentes teores dos principais elementos de liga [5].

Devido à taxa de difusão na ferrita (δ) ser muito mais rápida do que na austenita (γ), a precipitação de fases intermetálicas ocorre com maior velocidade na ferrita. Essa relação está diretamente relacionada com a estrutura cristalina da ferrita (CCC) e por ser rica em Cr e Mo aumentando assim, a susceptibilidade de precipitação de fases intermetálicas [5].

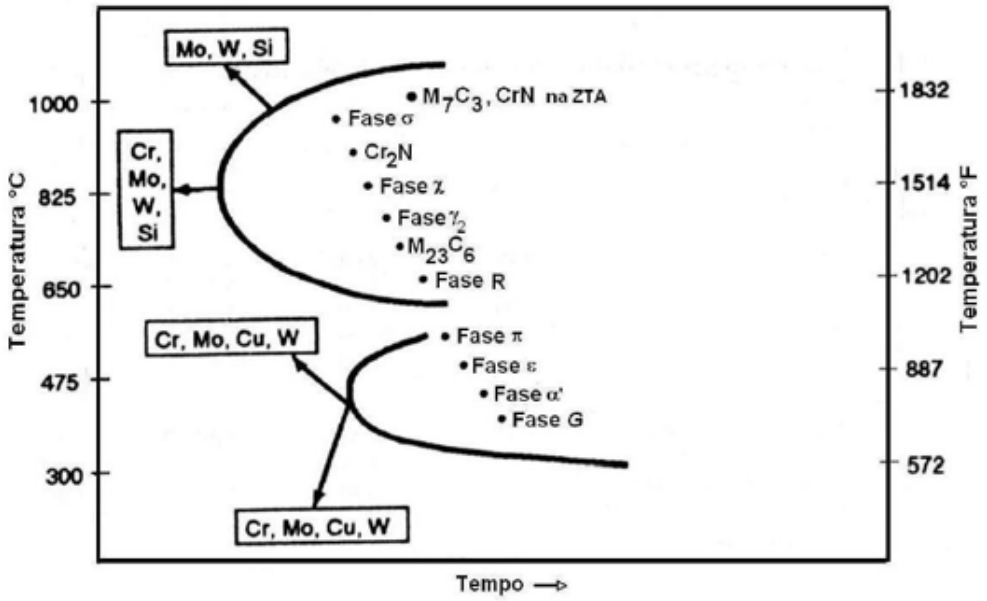


Figura 1.10 – Curva de fases em Duplex e Superduplex [4].

Alguns elementos encontrados nos aços inoxidáveis como Cr, Mo e W aumentam a chances de surgimentos de precipitação de fases intermetálicas, também conhecidas como secundárias ou terciárias.

1.5.2 – Características das Fases

1.5.2.1 – Fase Alfa Linha (α') ou Fragilização a 475°C

A fase alfa linha pode surgir em todas as ligas de Fe-Cr com 13 a 90% de Cr quando são expostas a temperaturas entre 350°C e 550°C. A principal causa do endurecimento é devido a precipitação de uma fase Cúbica de Corpo Centrado (CCC) rica em cromo. Este fenômeno de fragilização a 475°C é reversível aplicando o tratamento térmico adequado para que os precipitados formados sejam redissolvidos [5]. Na Figura 1.11 pode se verificar os aspectos de uma fratura frágil causado por esta fase.

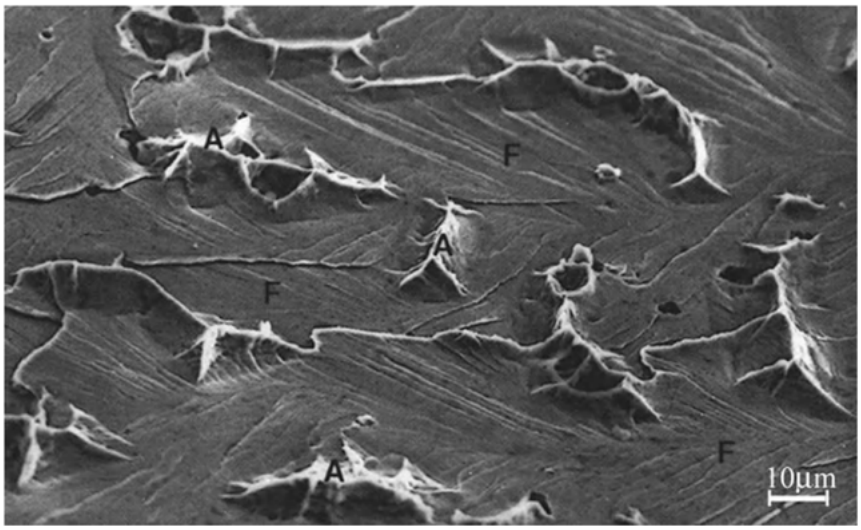


Figura 1.11 – Fratura frágil de Ferrita causado por alfa linha. MEV – A= austenita; F= ferrita [8]

1.5.2.2 – Fase G

Devido à substituição do Mo pelo Ti pode surgir a fase G ($Ti_6Ni_{16}Si_7$), que é considerada uma fase de fragilização. A formação da fase G é facilitada pela decomposição espinodal da matriz ferrítica, principalmente entre 300 e 400°C [5].

1.5.2.3 – Austenita Secundária (γ2)

O surgimento da austenita secundária (γ_2) pode ser devido as diversas formas de decomposição. Na Figura 1.12 é apresentada uma micrografia onde se pode observar a presença de austenita secundária e na sequência são explicados os três processos que envolvem a transformação da ferrita (δ) em austenita secundária (γ_2) [5].

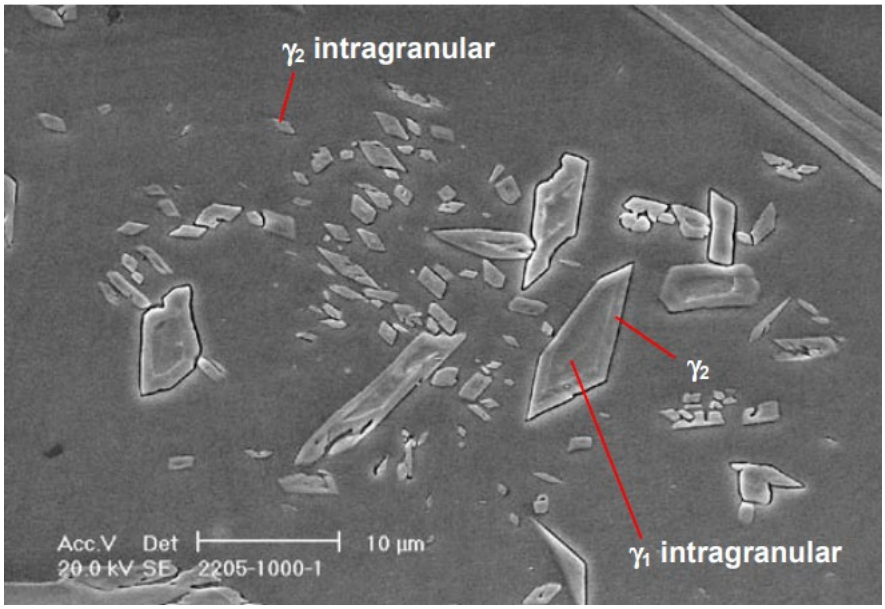


Figura 1.12 – Micrografia com precipitação de austenita – MEV-EC [14]

Processo Martensítico (Tipo I): Considerada austenita secundária Tipo I, surge em temperaturas inferiores a 650°C.

A austenita secundária tem composição química similar à da ferrita ao seu redor, dando indícios de uma transformação adifusional de características similares à transformação martensítica [5].

Processo Widmanstatten (Tipo II): Considerado austenita secundária Tipo II que surge acima de 650°C, podendo ocorrer precipitação de grande quantidade de austenita (γ_2) devido à alta velocidade de difusão, tem ainda morfologia Widmanstatten [5].

Processo Eutetóide (Tipo III): Considerado austenita secundária de Tipo III, a reação eutetóide de austenita secundária + fase sigma podem surgir entre temperaturas de 700°C a 900°C devida a alta velocidade de difusão. Ocorre que, a austenita secundária é formada da ferrita (δ), expulsa o Cr e Mo e absorve Ni, formando precipitados similar a fase sigma (σ), que são ricos em Mo e Cr [5].

1.5.2.4 – Fase Sigma (σ)

A partir do que já foi mencionado sobre a fase sigma se têm que é um precipitado deletério, rico em Cr e Mo que pode vir a se formar em temperaturas entre 600°C a 1000°C,

porém é influenciado pela composição química. Esta fase ainda ocasiona uma diminuição da tenacidade e perda de resistência à corrosão [5]. Na Figura 1.13 se verifica os aspectos destes precipitados de fase sigma.

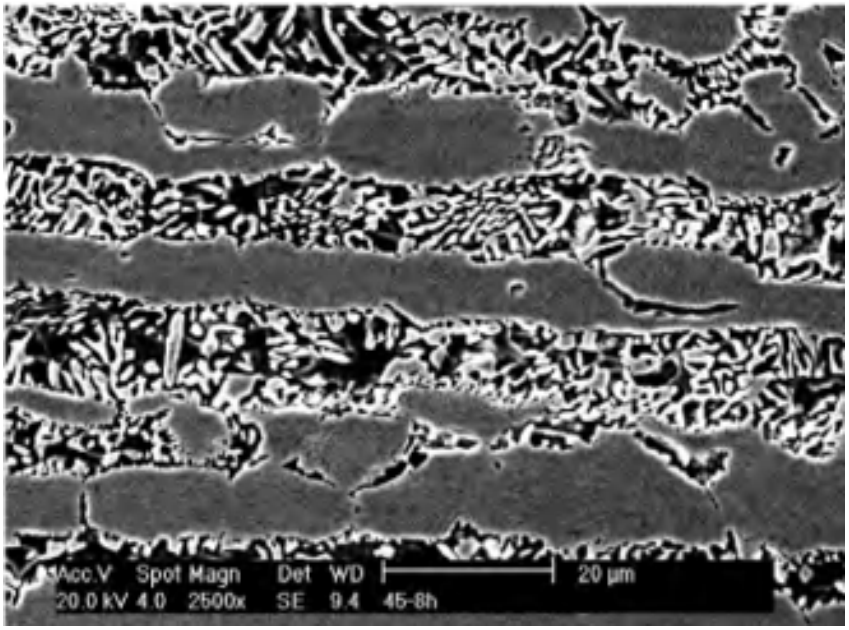


Figura 1.13 – Precipitação de fase sigma de aço inoxidável Duplex [5]

1.5.2.5 – Fase Chi (χ)

Fase localizada de forma preferencial entre ferrita/austenita e nos contornos de ferrita/ferrita conforme ilustrado na Figura 1.14. Se forma na faixa de 750°C e 950°C, em tempos reduzidos. De forma similar a fase sigma ocorre relativa redução de propriedade de tenacidade e de resistência à corrosão [5].

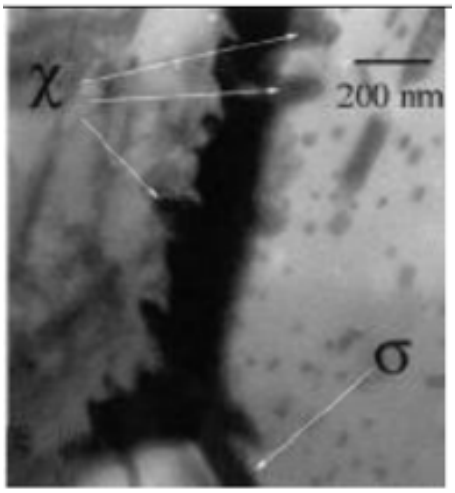


Figura 1.14 – Precipitados de fase sigma e Chi em aço inoxidável superduplex – MET [15].

1.5.2.6 – Fase R

Fase de estrutura cristalina complexa que pode vir a surgir entre 550°C e 650°C em quantidades reduzidas. A fase *R* é rica em Mo o que reduz a resistência a corrosão, normalmente encontradas na matriz ferrítica [5].

1.5.2.7 – Fase π

Fase com estrutura cristalina cúbica, rica em Cr e Mo, muitas vezes podendo ser confundido com a fase sigma (σ) e de forma similar a fase R, proporciona a liga perda da tenacidade e resistência à corrosão. Precipita de forma intragranular pós-tratamento isotérmico por longo tempo a 600°C [5].

1.5.2.8 – Fase τ

Fase que pode surgir entre 550°C e 650°C, durante várias horas de exposição a essa faixa de temperatura, surgindo preferencialmente nos contornos de grão da ferrita na forma de agulhas [5].

1.5.2.9 – Nitretos Cr_2N e CrN

O nitrogênio (N) é acrescentado aos aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex com o intuito de promover a estabilização da austenita e ainda promover melhorias na resistência mecânica e resistência à corrosão. Quando expostos a temperaturas entre 700°C e 950°C, em tratamentos isotérmicos, podem formar Cr_2N nos contornos da ferrita [11].

A formação do Cr_2N surge com austenita secundária que se torna pobre em Cr, fenômeno este que faz com que a resistência à corrosão diminua, proporcionando a formação de corrosão por pites. Na Figura 1.15 se pode verificar alguns precipitados de Cr_2N no interior na ferrita.

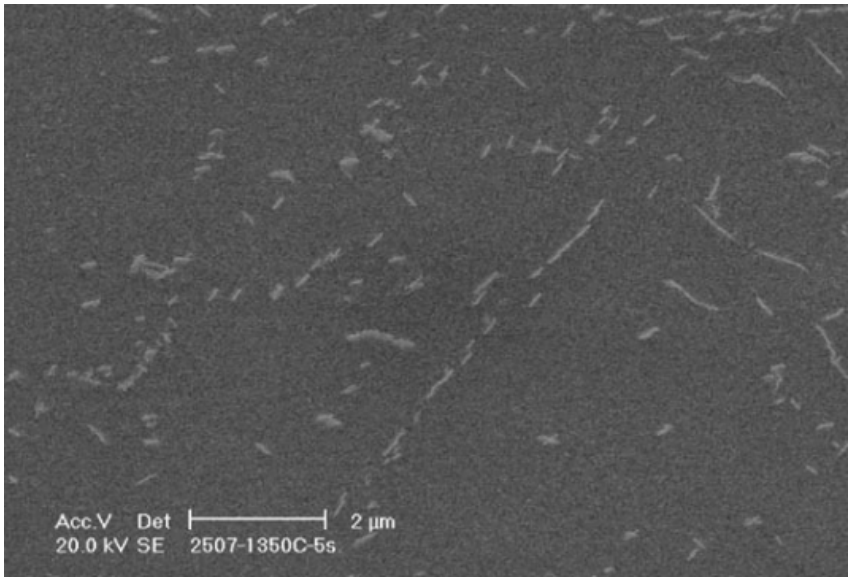


Figura 1.15 – Precipitados de Cr_2N no interior da Ferrita de aço inoxidável superduplex (UNS S32750). Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) [14]

O processo é influenciado pela soldagem que favorece a precipitação de CrN, localizados normalmente na ZTA (Zona Termicamente Afetada). Porém, não proporciona alteração relevante nas propriedades mecânicas do material [5].

1.5.2.10 – Carbetos de Cromo $M_{23}C_6$ e M_7C_3

Os carbetos surgem nos contornos de grãos de ferrita com austenita, em temperaturas entre 950°C e 1050°C. Sendo estes carbetos ricos em Cr, proporciona a diminuição deste

elemento nos contornos de ferrita ao seu redor como se observa na Figura 1.16, que por sua vez se transformará em austenita secundária. A precipitação de carbetos acarreta uma diminuição na resistência a corrosão do aço [5].

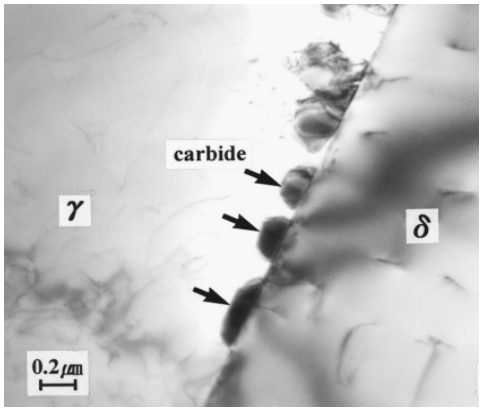


Figura 1.16 – Precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ na interface com δ /γ em um SAF 2205 tratado termicamente a 800°C durante 30 minutos. Imagem obtida por MET [16].

1.5.2.11 – Fase ε

Fase formada devido a precipitação do cobre (Cu), que passa pelo processo de formação e crescimento, tendo a formação de *clusters* CCC ricos em Cu e posteriormente se transformam em partículas de estrutura cristalina CFC, que contém Cu em grandes quantidades, e pequenas quantidades de Fe e outros elementos, sendo chamadas de fase **ε**. Por fim, após tempos de envelhecimento, essas partículas crescem e tornam cilíndricas conforme apresentado na Figura 1.17. A fase **ε** diminui a resistência à corrosão por pites [5].

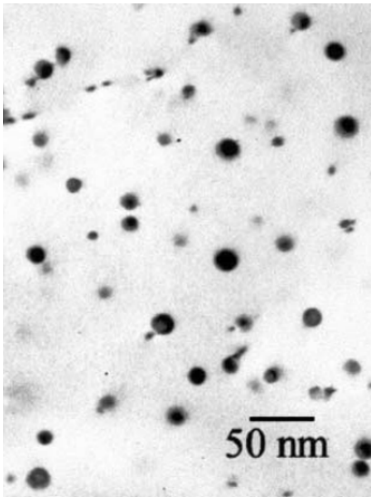


Figura 1.17 – Possíveis precipitados esféricos de Cu, pós-tratamento térmico de envelhecimento a 600 ºC durante 1 hora. Imagem obtida por MET [15]

1.6 – Resistência Mecânica dos Aços Duplex e Superduplex

Os aços duplex e superduplex apresentam elevada resistência mecânica que supera o das famílias dos aços austeníticos e ferríticos. Esta característica é atribuída a formação de sua estrutura bifásica e o endurecimento por solução sólida. [3].

A Tabela 1.2 apresenta a resistência mecânica de alguns aços duplex e superduplex, comparadas às dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos:

Tabela 1.2 – Resistência Mecânica dos Aços Inoxidáveis [3].

Aço Inoxidável	Grau UNS	σ_e (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)	Dureza	
					(HB)	(HR_C)
Ferrítico	S40900	205	380	20	179	---
	S44700	415	550	20	223	20
Austenítico	S31603	170	485	40	217	---
	S31254	300	650	35	223	---
Duplex e Superduplex	S31200	450	690	25	293	31
	S31803	450	620	25	293	31
	S32304	400	600	25	290	32
	S32550	550	760	15	302	32
	S32750	550	795	15	310	32
	S32760	550	750	25	270	---
	S32900	485	620	15	269	28
	S32950	485	690	15	293	32

1.7 – Resistência a Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex, Superduplex

A corrosão é um fenômeno em que diversos tipos de materiais são afetados, inclusive os aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis duplex e superduplex possuem alta resistência a corrosão por pites quando comparado a outras famílias de aços inoxidáveis. Tal característica está diretamente relacionada com os elementos Mo, Cr, N e W e o balanceamento de sua microestrutura em austenita e ferrita. Porém em determinas condições e na presença de tantos elementos de liga gera uma tendência à precipitação deletérias, que acabam por deteriorar suas características [5].

1.7.1 – Corrosão por Pites ou Puntiforme

Pite é um ataque localizado que se manifesta por buracos, ou poços, na superfície do metal. A formação de pite é uma forma grave de corrosão, pois é difícil de detectar até que a estrutura tenha sido extremamente atacada. A corrosão por pite geralmente cresce na direção da gravidade, raramente se formando em grandes proporções nas superfícies dos materiais [10].

Conforme mostrado na Figura 1.18, pode haver pouco dano observado na superfície da estrutura, enquanto em seu interior o ataque de corrosão pode ser substancial.

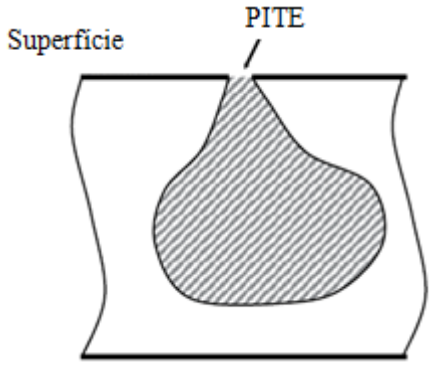


Figura 1.18 – Ilustração do ataque da corrosão por pites [10].

Na Tabela 1.3 é apresentada a influência dos elementos químicos para resistência a corrosão por pites.

Tabela 1.3 – Influência da composição química na resistência a corrosão [10]

Elemento	**Efeito na Resistência**
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Nitrogêneo	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Tungstênio	Aumenta
Silício	Diminui, exceto na presença de Mo
Titânio e Nióbio	Diminui
Enxofre	Diminui
Carbono	Diminui, especialmente quando sensibilizado

A corrosão por pite também é conhecida por uma corrosão característica de materiais metálicos formadores de camada de proteção (camada passiva), ocorrendo normalmente quando há o rompimento dessa proteção [5]. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em geral, está relacionada à formação do filme protetor na superfície do aço, tendo reação com o oxigênio da atmosfera ou outros ambientes contendo oxigênio.

A passivação dos aços inoxidáveis por vezes, é prejudicada localmente, resultando na corrosão. Alguns fatores podem influenciar na promoção deste tipo de corrosão, tais como a presença de soluções de cloreto e sais oxidantes, soluções neutras, aeradas de cloreto e aumento da temperatura. Por sua vez, existem métodos para se impedir a corrosão por pite, como evitar

concentração de íons halogênicos, manter as soluções agitadas, eliminar o oxigênio evitando pilhas ativo-passivo, aumentar a passividade, aumentar inibidores da corrosão por pites e trabalhar à temperatura mais baixa possível [17].

Os inoxidáveis superduplex ainda podem sofrer corrosão sob tensão, que na presença de tensões associadas com ambientes com cloretos ou outros íons corrosivos pode causar corrosão. Combinando tensões e ambiente corrosivo, resulta em trincas e falhas nas áreas tensionadas.

Por fim, esta família de inoxidáveis pode sofrer corrosão por erosão devido aos ambientes com fluxos turbulentos, como os encontrados em tubulações e equipamentos de processamento. Tal fato se dá quando a ação mecânica do fluxo de fluido remove a camada passiva protetora da superfície, expondo o metal à corrosão.

1.8 – Processo de Soldagem GTAW

1.8.1 – Aspectos Gerais

O processo de fabricação que visa união de materiais utilizando como fonte de calor um arco elétrico entre o eletrodo de tungstênio e o material a ser soldado é conhecido como GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) ou ainda TIG (Tungsten Inert Gas). A região da solda (eletrodo, arco e poça de fusão) é protegida através de uma atmosfera protetora de fluxo de gás inerte conforme esquema apresentado na Figura 1.19. Este tipo de soldagem poder ser realizada de duas formas com metal de adição ou sem metal de adição e seu processo de execução poder ser automático ou manual.

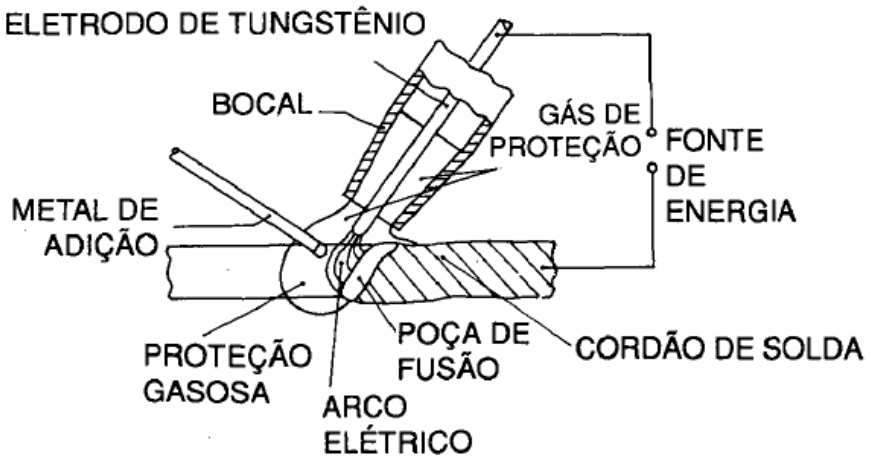


Figura 1.19 – Esquema de execução do processo de soldagem GTAW [18]

A soldagem oriunda do processo GTAW tem como característica a produção de soldas limpas e de excelente qualidade. O processo não produz escória, diminuindo a probabilidade de inclusão desta.

A aplicação de eletrodo de tungstênio para o processo de soldagem GTAW é devido este ter maior ponto de fusão dos metais, cerca de 3400°C. Devido sua facilidade de emissão de elétrons, proporciona a estabilidade do arco elétrico durante a execução da solda [19]. A Tabela 1.4 apresenta as principais vantagens e desvantagem do Processo GTAW.

Tabela 1.4 – Adaptação Vantagem e Desvantagem do Processo TIG [18]

VANTAGEM	DESVANTAGEM
• Produção de soldas de alta qualidade • Solda a maioria dos metais e ligas • Poça de fusão controlada • Fonte de calor concentrada, minimizando a Zona Termicamente Afetada e distorções	• Processo com baixa taxa de deposição • Impossibilidade de soldagem em locais com corrente de ar • Possibilidade de inclusão de tungstênio na solda • Emissão intensa de radiação ultravioleta

1.8.2 – Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados para execução da solda pelo processo GTAW são apresentados na Figura 1.20. Resumidamente consiste em fonte elétrica, tocha de suporte para eletrodo, mangueira para condução do gás de proteção da poça de fusão, mangueira do sistema de resfriamento, fonte de gás com regulador de pressão.

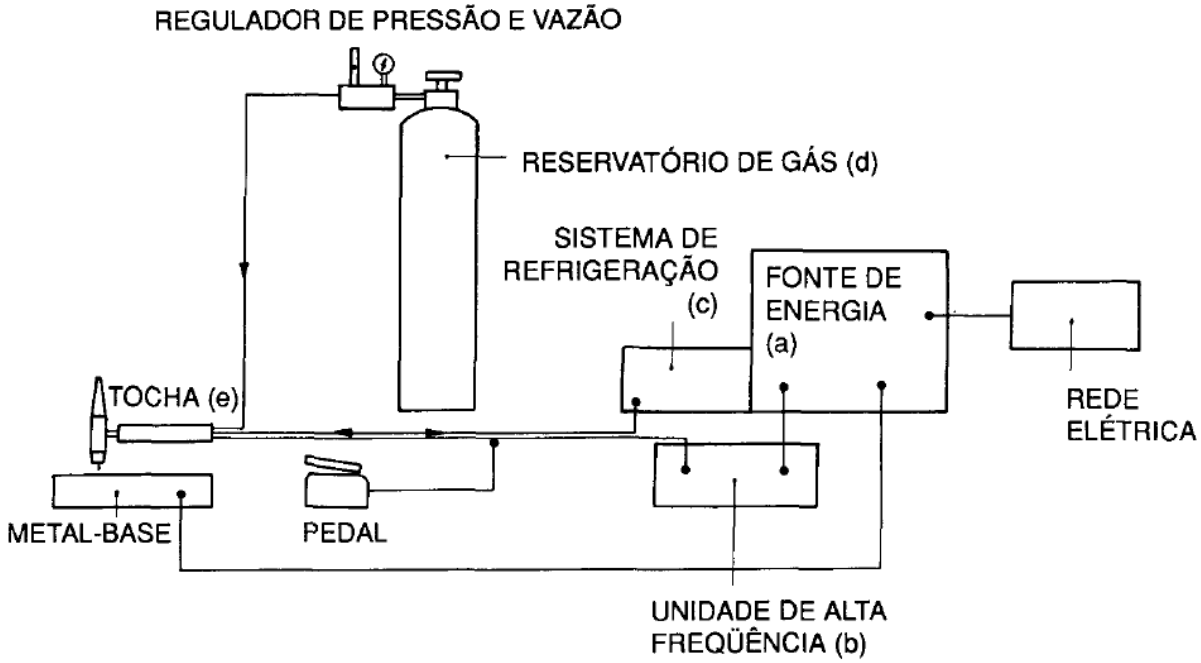


Figura 1.20: Esquema de Execução do Processo de Fabricação TIG [18]

A tocha é um dos principais equipamentos do processo de soldagem, tendo a função de condução do gás inerte e corrente para região da solda. A tocha possui sua extremidade composta de material isolante e no seu interior uma pinça de suporte do eletrodo de tungstênio. Na Figura 1.21 é mostrado o detalhamento da tocha de resfriamento a ar.

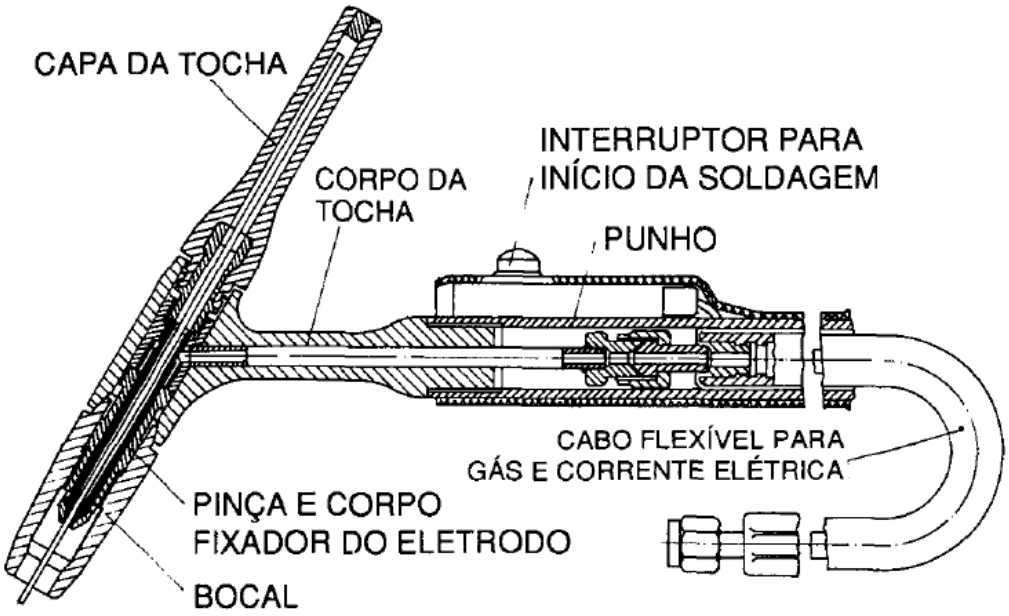


Figura 1.21 – Detalhe da tocha para processo GTAW [18]

O gás de proteção de fusão para execução da solda GTAW normalmente é argônio, hélio ou ainda misturas entre estes, variando sua concentração dependendo da liga a ser soldada. A Tabela 1.5 apresenta as características marcantes desses gases.

Tabela 1.5 – Características dos gases de proteção utilizados no processo TIG [18]

ARGÔNIO	HÉLIO
• Baixa tensão de arco • Menor penetração • Maior ação de limpeza • Arco mais estável • Fácil abertura do arco • Utilizado em CC e CA • Custo reduzido • Vazão para proteção pequena • Maior resistência à corrente de ar lateral.	• Elevada tensão de arco • Maior penetração • Soldagem automática • Menor ação de limpeza • Arco menos estável • Dificuldade na abertura do arco • Custo elevado • Vazão para proteção de 2 a 3 vezes maior que a de argônio • Menor resistência à corrente de vento

1.9 – Soldagem em Aços Duplex e Superduplex

1.9.1 – Técnica Geral de Soldagem

O processamento de materiais Duplex e Superduplex requer alguns pontos de atenção. A fim de orientar os passos da fase experimental deste estudo, serão apontados a seguir, as práticas recomendadas na Norma N-133 para preparação e execução de Soldagem em aços Duplex e Superduplex [7]:

- A preparação da união soldada em materiais duplex e superduplex poderá ser realizada pelo uso de corte a frio, a disco abrasivo, plasma, usinagem, hidrocorte. Após cortes térmicos, as extremidades devem ser removidas no mínimo em 1,0 mm.
- As juntas de solda deverão ser limpas e preparadas contemplando 50 mm para os dois lados da junta. A limpeza será realizada por esmerilhamento e solvente para remoção de impurezas, partículas e outros contaminantes que possam prejudicar à soldagem.

- É recomendável a proteção da superfície das peças para se evitar a aderência de respingos oriundos de solda, principalmente quando o processo de solda for GMAW.
- Os consumíveis de solda devem ser armazenados em locais limpos e secos e ao serem aplicados deverão ser limpos com solvente.
- É recomendada a utilização de nitrogênio como gás de proteção da poça de fusão e de purga em percentuais adequados, devido sua característica de formação de austenita e elevada ação no aumento da resistência à corrosão por pites.
- No intuito de expulsar todo oxigênio presente na raiz, a purga deve ser efetiva ao ponto de garantir ausência deste elemento nesta região.

Na Tabela 1.6 são apresentados alguns ensaios adicionais que auxiliam na verificação da qualidade da execução da soldagem.

Tabela 1.6 – Ensaios adicionais para análise da solda [7]

Ensaios	Nº de ensaios	Norma	Aceitação
Visual	100 % soldas	ASME BPVC Seção IX	ASME BPVC Seção IX
Radiografia	100 % soldas de topo	ASME BPVC Seção IX	ASME BPVC Seção IX
Líquido penetrante	100 % das soldas	ASME BPVC Seção VIII Div. 1 Ape. 8	ASME BPVC Seção VIII Div. 1 Ape. 8
Dobramento	Duas faces + duas raízes, ou quatro dobramentos laterais	ASME BPVC Seção IX	ASME BPVC Seção IX
Charpy V (-46 ºC) (6 mm de espessura e maior) ou temperatura mínima de projeto	Três corpos-de-prova cada MS Linha de Fusão (LF)	NORSOK M-601	Acima de 27 Joules ou expansão lateral mínima de 0,38 mm. Fator de redução de energia: 10 mm x 10 mm: 1,0; 10 mm x 7,5 mm: 0,83; 10 mm x 5,0 mm: 0,67. Nenhum valor individual inferior a 70 % da média requerida
Exame microestrutural (+ fotos)	MS, ZTA, MB	NORSOK M-601	Sem precipitações com aumento de 400X
Contagem ferrita	MS, ZTA, MB	ASTM E562	35 % a 65 %
Corrosão "pitting"	Um corpo-de prova, MS, ZTA, MB	ASTM G48 A, 24 h, 20 ºC para Duplex; 40 ºC para Super e Hiper duplex (como soldado), conforme NORSOK M-601	Sem "pitting" com aumento de 20X. Perda de massa não exceder 4,0 g/m^2

NOTA 1 Processo GTAW é obrigatório para o passe de raiz.
NOTA 2 Gases de Proteção: Argônio (Ar) + 2 % N_2 ou mistura Ar e Hélio (He).
NOTA 3 O consumível deve ter em sua composição de 2 % a 4 % de Ni acima do MB.

1.9.2 – Aporte Térmico

O aporte térmico para soldagem em aços inoxidáveis duplex e superduplex é um dos aspectos mais importantes do processo de soldagem. A Tabela 1.7 apresenta a faixa de aporte térmico recomendada para execução de soldagem nestes materiais.

Tabela 1.7 – Aporte Térmico para Aços Duplex e Superduplex [7].

Material	Espessura da junta soldada, e [mm]		
	e ≤ 7	7 < e ≤ 20	e > 20
Duplex	0,5 a 1,2 kJ/mm	0,7 a 1,5 kJ/mm	1,0 a 2,0 kJ/mm
Superduplex e Hiperduplex	0,5 a 1,0 kJ/mm	0,7 a 1,2 kJ/mm	1,0 a 1,5 kJ/mm

- Aportes térmicos abaixo do especificado aumenta a velocidade de resfriamento, baixando a formação de austenita.
- Aporte térmico acima do especificado pode provocar a precipitação de fases deletérias, reduzindo as propriedades mecânicas e de resistências à corrosão.

A relação entre os aportes térmicos do primeiro e do segundo passe devem estar em cerca de 85% conforme esquema da Figura 1.22[7].

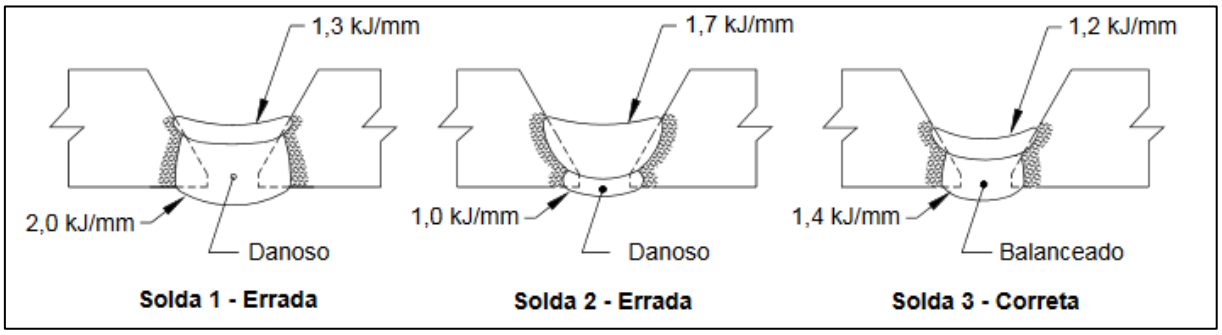


Figura 1.22 – Aporte Térmico e Resistência à Corrosão [7].

CAPÍTULO 2
MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo será apresentado o material aplicado na execução deste estudo e ainda os métodos de análise e ensaios utilizados para obtenção dos resultados.

2.1 – Material Aplicado

O material utilizado como metal base foi um tubo sem costura de aço inoxidável superduplex UNS S32750, fabricado conforme a norma ASME B36.19 [20], possuindo diâmetro externo de 114,3 mm, schedule 40, diâmetro interno 102,26 mm.

2.2 – Procedimento da Soldagem

2.2.1 – Preparação da Junta

A soldagem foi realizada pelo processo GTAW com soldador qualificado. As juntas foram preparadas a partir do tubo conforme Figura 2.1. A Figura 2.2 apresenta as dimensões e detalhes da geometria da junta utilizada, seguindo as recomendações da norma AWS C5.5-80 [21].



Figura 2.1 – Preparação da Junta soldada

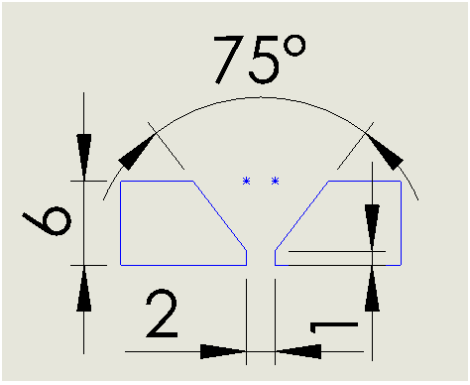


Figura 2.2 – Detalhes da geometria da junta. Medidas em mm.

2.2.2 – Metal de Adição

Como material de adição na soldagem GTAW foi utilizada a vareta do tipo AWS ER 2594, com diâmetros de (ϕ) 2,4 mm. A Tabela 2.1 apresenta a composição química da vareta, conforme análise química certificada pelo fabricante.

Tabela 2.1 – Composição Química da vareta GTAW (% em peso). (Fe) balanço.

Consumível	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
AWS ER 2594	0,02	0,3	0,4	0,02	0,015	25	9,5	4,0	0,21

2.2.3 – Gás de Proteção e Purga

Para o presente procedimento experimental foi utilizado a composição dos gases argônio (98%) + nitrogênio (2%) como gás para purga da raiz e da mesma forma como gás de proteção da poça de fusão.

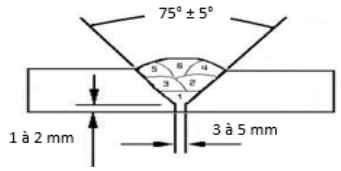
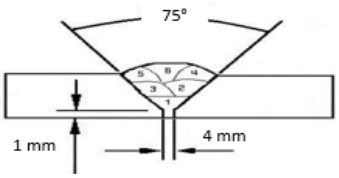
2.2.4 – Máquina de Solda

Na execução da soldagem foi utilizada a máquina de solda do fabricante Miller, modelo Dynasty 350, cedido pela empresa Nuclebrás Equipamentos Pesados (NUCLEP).

2.2.5 – Parâmetros de Soldagem

Foi utilizado como base a Especificação de Procedimento de Soldagem aplicados na indústria *"offshore"*. A Tabela 2.2 apresenta os parâmetros aplicados tendo em vista as faixas de aplicação recomendadas pela EPS utilizada como referência.

Tabela 2.2 – Parâmetros de Soldagem

SOLDAGEM	**DESCRIÇÃO**		**EPS – Original**						**EPS – Aplicado**					
	JUNTA	**Tipo de Junta**	TOPO						TOPO					
		Nº Passes	4 – 6 passes						5 passes					
		Diâmetro	2” à 6”						4”					
		Croqui da Junta												
	PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM	**METAL DE BASE**	ASTM A 790 UNS S32750 / A 815 UNS S32750						ASTM A 790 UNS S32750					
		RAIZ	GTAW						GTAW					
		ENCHIMENTO	GTAW						GTAW					
		ACABAMENTO	GTAW						GTAW					
	CONSUMÍVEL	**RAIZ**	ER 2594						ER 2594					
		ENCHIMENTO	ER 2594						ER 2594					
		ACABAMENTO	ER 2594						ER 2594					
		DIÂMETRO (mm)	1,6 / 2,4 / 3,2						2,4 – Raiz 1,6 – Enchimento					
	PARÂMETROS DE SOLDAGEM	**POLARIDADE**	**RAIZ**	CC-	**ENCHIMENTO**	CC-	**ACABAMENTO**	CC-	**RAIZ**	CC-	**ENCHIMENTO**	CC-	**ACABAMENTO**	CC-
		CORRENTE (A)		80 à 110		80 à 110		80 à 110		80		100		90
		TENSÃO (V)		10 – 13		10 – 13		10 – 13		11		11		11
		INTERPASSES C°	≤150°C						60°C					
		APORTE TÉRMICO (KJ/mm)	0,8 à 1						0,9 ± 0,09					
	GÁS DE PROTEÇÃO	**TIPO**	ARGONIO + 2% N_2						ARGONIO + 2% N_2					
		VAZÃO (L/min)	10 à 15						15					
		PURGA	ARGONIO + 2% N_2						ARGONIO + 2% N_2					

2.2.6 – Execução da Solda

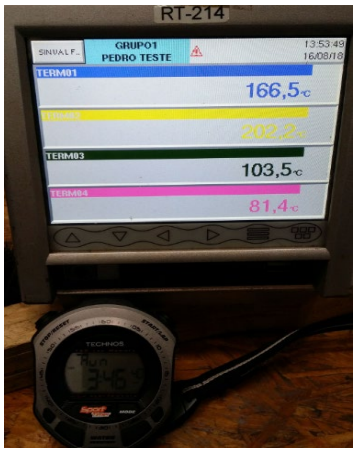
A execução da operação de soldagem foi realizada através da parceria entre o CEFET/RJ e a Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A. (NUCLEP). A empresa, de forma a viabilizar e fomentar a pesquisa de novos materiais para aplicação na indústria, forneceu toda estrutura necessária para realização do processo de soldagem, a saber, unidade de fabricação e mão de obra treinada e qualificada, cabendo ao CEFET/RJ o fornecimento do metal base e consumíveis.

Para realização do controle da velocidade de soldagem, aporte térmico e duração da execução da solda foram utilizados Termopar, Pirômetro e Cronômetro conforme pode ser visto nas Figuras 2.3 (a – c).



(a)





(b) (c)

Figura 2.3 – Acompanhamento da Execução da Soldagem (a) Soldagem GTAW sendo realizada, (b) Acompanhamento da temperatura por Pirômetro e (c) Acompanhamento da Temperatura por Termopar

2.2.7 – Ensaios Não Destrutivos

Para a análise de controle de qualidade foram realizadas inspeções de ensaios não destrutivos, com intuito de avaliar a junta soldada. Desta forma, foram executados os ensaios de líquido penetrante e de Raio-X, com seus laudos aprovando a soldagem realizada.

2.3 – Preparação das Amostras

As amostras da junta soldada foram cortadas com a utilização de uma serra de fita do fabricante Diplomat 3001, modelo DPT – 180/300a, pertencente ao Laboratório de Pesquisas de Usinagem (LABUS) do CEFET/RJ. Foram realizados cortes transversais à secção do tubo utilizado como metal base, para ajustar o comprimento das amostras, e cortes transversais aos cordões de solda, separando as amostras nas larguras necessárias à cada etapa de análise conforme Figura 2.4.

Foram retiradas da junta soldada dezessete amostras para realização das análises deste trabalho, sendo divididas conforme abaixo:

- 1 amostra para realização de análise química, nas dimensões 60 mm x 15 mm x 6 mm
- 4 amostras para realização de análise metalográfica e dureza, nas dimensões 60 mm x 6 mm x 6 mm
- 4 amostras para realização de análise de corrosão, nas dimensões 60 mm x 6 mm x 6 mm
- 8 amostras para realização de ensaios de tenacidade ao impacto Charpy-V, nas dimensões 60 mm x 12 mm x 6 mm

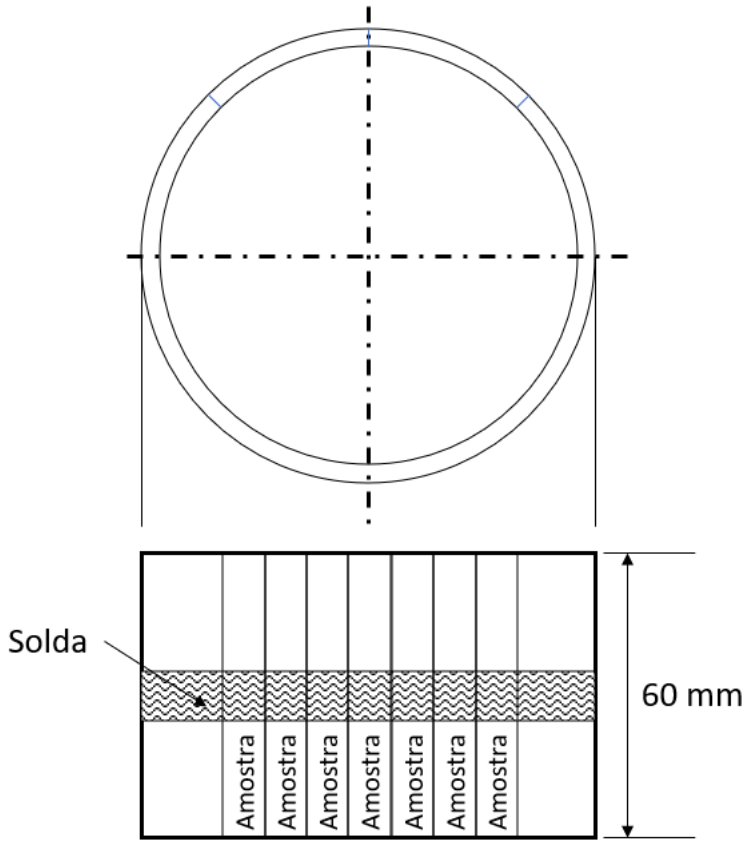


Figura 2.4 – Orientação do Corte das amostras

Para melhor análise das condições dos corpos de prova foram separadas as amostras em 4 grupos e organizadas da seguinte forma:

Primeiro grupo Metal Solda como Soldado (MSCS): Amostras deste grupo não passaram por tratamento térmico adicional após a soldagem GTAW e representam o estado inicial do metal de solda.

Segundo grupo Metal de Solda Solubilizado (MSS): Amostras que foram submetidas a um processo de solubilização a 1100°C por 40 minutos. Esse tratamento térmico é conhecido por restaurar a uniformidade da composição química na estrutura do material, eliminando segregações e precipitados, tornando o material homogêneo.

Terceiro grupo Metal de Solda com Envelhecimento Térmico (MSET): Amostras deste grupo sofreram tratamento térmico de envelhecimento a 475°C durante 100 horas. O envelhecimento térmico é frequentemente usado para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão de ligas metálicas, permitindo que precipitados controlados se formem na estrutura do material.

Quarto grupo Metal de Solda Solubilizada + Envelhecida (MSSE): No terceiro grupo, foi combinado os dois tratamentos anteriores. Inicialmente, as amostras passaram pela solubilização a 1100°C por 40 minutos, seguida pelo tratamento térmico de envelhecimento a

475°C por 100 horas. Essa combinação de tratamentos visa avaliar os efeitos cumulativos das duas etapas nos materiais de solda.

A análise desses grupos de amostras permitiu avaliar de forma abrangente como os diferentes tratamentos térmicos afetam a microestrutura, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do metal de solda em aço inoxidável superduplex UNS S32750. Essas informações serão cruciais para entender o comportamento do material em condições de alta temperatura e, assim, contribuir para o uso adequado desse material em aplicações críticas, como as encontradas na indústria offshore.

2.4 – Análise Química

Foi realizada análise química por espectrometria de emissão óptica, utilizando o espectrômetro da Foundry Master Pro, pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural do Centro Tecnológico do Exército (CETEX), objetivando determinar os teores dos principais elementos presentes no metal base e no metal de solda.

2.5 – Tratamentos Térmicos

2.5.1 – Tratamento de Solubilização

Parte das amostras do metal de solda de aço inoxidável foi solubilizada a 1100°C durante 40 minutos, seguido de resfriamento rápido em água à temperatura ambiente, com o objetivo de evitar a precipitação dos compostos intermetálicos. O tratamento de solubilização tem como objetivo a completa dissolução da fase sigma (σ) e de outras fases intermetálicas que possam ter precipado durante a solidificação, tornando a estrutura totalmente bifásica, e apresentando um balanceamento quantitativo proporcionalmente equilibrado entre a ferrita (δ) e a austenita (γ). Os tratamentos de solubilização foram realizados no Laboratório de Soldagem do CEFET/RJ (LASOL), em forno tipo mufla da marca Jung, com temperatura máxima de 1400°C e precisão de ± 3°C.

2.5.2 -Tratamento de Envelhecimento Térmico

O tratamento de envelhecimento térmico foi realizado em forno a resistência convencional no Laboratório de Soldagem do CEFET-RJ (LASOL), a uma temperatura de 475°C por um período de 100 horas, nas amostras solubilizadas e não solubilizadas, com posterior resfriamento em água. O envelhecimento foi realizado nesta temperatura porque pode ser atingida em algumas aplicações típicas do aço UNS32750. É ressaltado que estas condições foram comparadas a condição da junta como soldada, ou seja, sem os tratamentos de solubilização e envelhecimento, e com a condição somente solubilizada.

2.6 – Análise Microestrutural

2.6.1 – Macrografia

A Macrografia foi realizada após o corte inicial das amostras, com a técnica convencional de lixamento, polimento com alumina 1µm e ataque eletrolítico posterior em solução aquosa com 10% de Ácido Oxálico, aplicando 9V durante 1 minuto. O objetivo da análise foi verificar a homogeneidade da macroestrutura e a qualidade da soldagem.

2.6.2 – Microscopia Ótica (MO)

As amostras do metal de solda, em todas as condições, foram analisadas no microscópio ótico Olympus modelo BX60M, pertencente ao Laboratório de Materiais do CEFET/RJ (LAMAT). A preparação das amostras consistiu na técnica convencional de lixamento e polimento mecânico, seguido do emprego de ataque químico com o reagente Behara, conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Reagente utilizado para revelar características microestruturais.

ATAQUE	COMPOSIÇÃO	OBJETIVO
Behara	Solução aquecida a 40 °C, composta de: 20 mL de HCl em 100 mL de H_2O destilada + 0,4 g de metabissulfito de potássio.	Revelar as fases ferrita (δ) e austenita (γ) das amostras. Caracterizar as mudanças microestruturais das amostras.

2.6.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura permite a análise e verificação da microestrutura das amostras em grandes aumentos com uma elevada profundidade de foco, sendo assim, ela foi utilizada com o objetivo de analisar em detalhes, os precipitados formados, após soldagem e tratamento térmico. As amostras foram caracterizadas por MEV (Scanning electron microscopy – SEM), nas mesmas condições descritas no item 2.6.2, através do microscópio Quanta FEG 450, pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT). A preparação da superfície das amostras também seguiu o mesmo procedimento descrito no item 2.6.1, obtendo-se imagens por elétrons secundários (Secondary Electrons – SE). Devido às pequenas dimensões das fases intermetálicas presentes, considera-se os resultados obtidos por EDS como qualitativos.

2.7 – Permeabilidade Magnética (Ferritoscópio)

O princípio da medição magnética-indutiva possibilita a determinação do teor de ferrita rapidamente e de forma não destrutiva, além disso é de fácil execução diretamente no campo.

A medição do teor de ferrita se dá através de sonda de núcleo de ferro, enrolado em uma bobina conforme Figura 2.5. Através dessa bobina flui um campo magnético alternado em torno dos pólos do núcleo de ferro.

O campo magnético é fortalecido pelos grãos de ferrita quando um dos polos se aproxima da peça. Esse aumento é registrado como tensão pela bobina de medição [22].

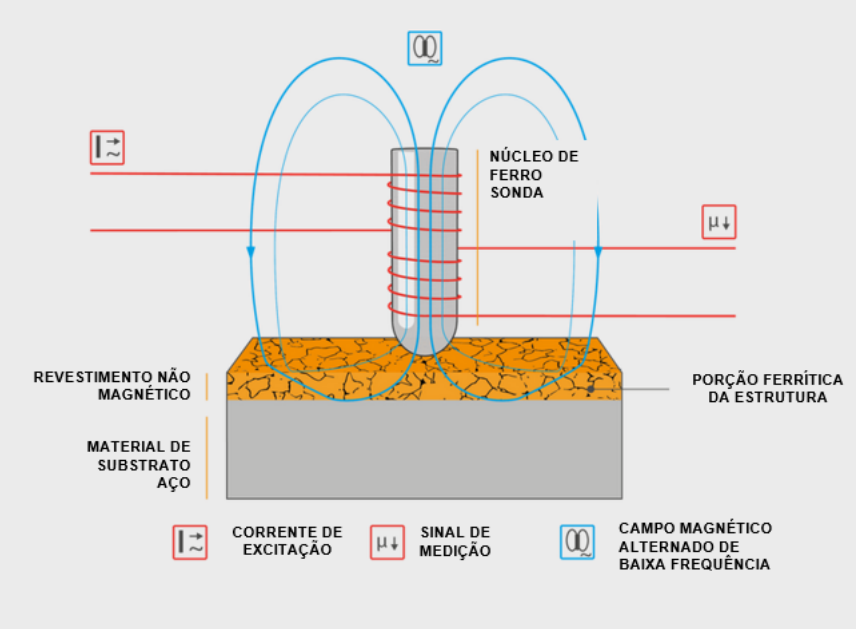


Figura 2.5 – Princípio de funcionamento do ferritoscópio [22]

As medições foram realizadas com o ferritoscópio Helmut Fisher modelo FMP30, pertencente ao Laboratório de Materiais do CEFET/RJ(LAMAT), permitindo a caracterização da ferrita δ em cada condição, com a realização de vinte medidas em cada uma das amostras.

2.8 – Ensaios Mecânicos

2.8.1 – Microdureza (Vickers)

Na realização das análises no que tange os aspectos de propriedade mecânica, foram realizados ensaio de dureza na escala Vickers. Para execução desta etapa do projeto foram utilizados recursos do Laboratório de Materiais do CEFET/RJ (LAMAT). O equipamento disponibilizado para execução do ensaio foi microdurômetro Wilson Instruments modelo 402MVD com capacidade de análise de dureza nas escalas Vicker e Knoop.

Serão executadas 4 medições de dureza em cada amostra na região do metal de solda, com espaçamento entre elas de 1,2 mm (Figura 2.6), aplicando como parâmetros do ensaio a carga de 4,9 N (500gf), com tempo de carregamento de 15 s.

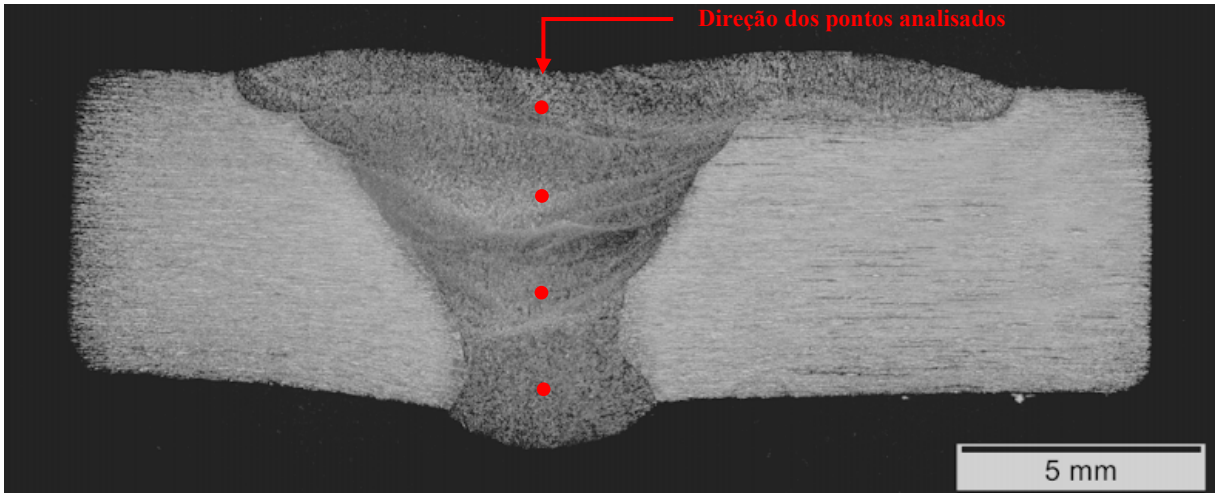


Figura 2.6: Detalhe da localização dos pontos de microdureza no metal de solda. Ataque: Ácido oxálico 10%.

2.8.2 – Ensaios de Impacto Charpy-V

O ensaio Charpy é uma técnica amplamente utilizada para avaliar a resistência ao impacto de materiais, incluindo os aços inoxidáveis superduplex. Essa técnica fornece informações sobre como o material se comporta sob condições de carga de impacto, ajudando a avaliar sua adequação para aplicações em que a resistência ao choque é um fator crítico.

Os ensaios de impacto Charpy-V foram realizados no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ, em um pêndulo universal Charpy com capacidade máxima de 300J e precisão de ± 0,5 J.

Os corpos de prova das juntas soldadas nas condições como soldada e tratadas termicamente foram usinados no tamanho reduzido (55 mm x 10 mm x 5 mm) de acordo com a norma ASTM A370 [23], com o entalhe posicionado na linha de centro da junta soldada.

Devido as características dos aços inoxidáveis foram seguidas as orientações previstas na NORSOK Standard M-601:2016 [24], na qual preconiza a realização deste ensaio a uma temperatura de -46°C, sendo necessário a utilização de gelo seco em recipiente com álcool etílico conforme a Figura 2.7 para atingir a referida temperatura das amostras e posteriormente realizar os ensaios.

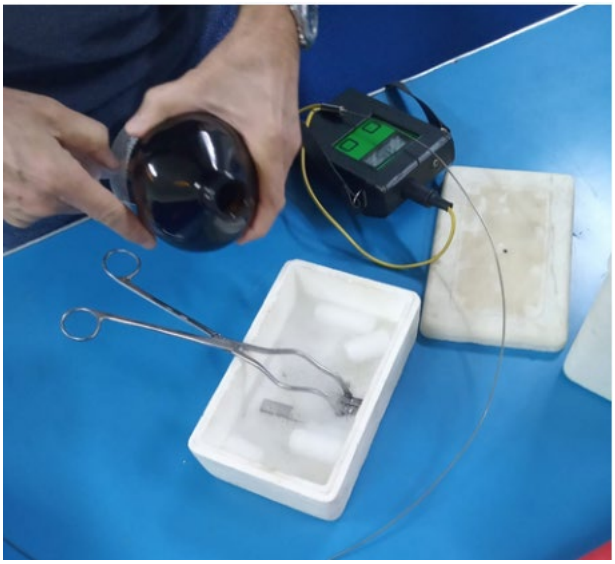


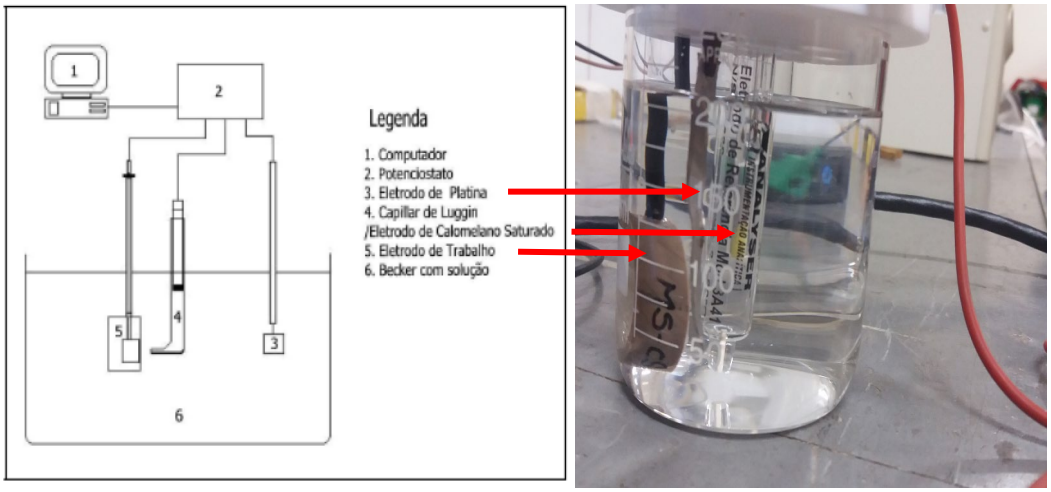
Figura 2.7 - Resfriamento da amostra para realização do ensaio Charpy-V.

2.9 – Ensaio de Corrosão

2.9.1 – Ensaio Potenciodinâmico Cíclico

Para avaliação da susceptibilidade do metal de solda em aço inoxidável superduplex a corrosão por pites, nas condições analisadas, será aplicada a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. O equipamento utilizado foi o Potenciostato / Galvanostato Autolab modelo PGSTAT204, do Laboratório de Materiais do CEFET/RJ (LAMAT).

A célula eletroquímica utilizada consistiu em um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (Figura 2.8). A célula foi mergulhada numa solução de 3,5% de NaCl e mantida à temperatura ambiente, conforme a norma ASTM G 61 [25].



(4) (b)

Figura 2.8 – Esquema de Célula Eletrolítica [26]

Os eletrodos de trabalho foram lixados até a lixa de granulometria 600. As laterais e vértices dos corpos de prova foram cuidadosamente recobertas com esmalte incolor, selecionando sempre uma janela de exposição localizada nos passes de enchimento pelo processo GTAW, ou seja, no centro do metal de solda como pode ser verificado na Figura 2.9.

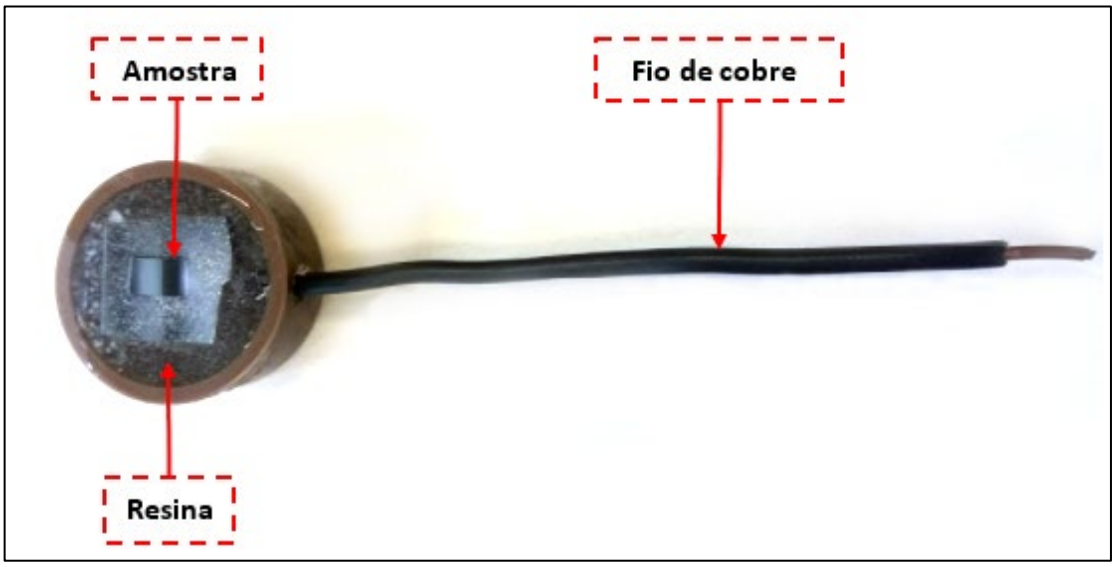


Figura 2.9 – Esquema de preparação das amostras para ensaio de corrosão [27].

A varredura se iniciou a partir do potencial de circuito aberto (E_{PCA}), com uma taxa de 1mV$_{SCE}$/s. O potencial foi revertido ao ser atingida a densidade de corrente de 1mA/cm^2. O software NOVA 2.1.2 forneceu como resultado os dados da variação do potencial e da corrente. Esses dados

foram tratados, de modo a se obter a densidade de corrente, e o módulo do potencial, garantindo apenas o uso de valores positivos.

A partir do gráfico de densidade de corrente e potencial pode se determinar o potencial de pite (E_{PITE}), que aponta a resistência a corrosão por pite do material. Geralmente o potencial de pite é dado no ponto em que há um aumento abrupto da densidade de corrente. O potencial de repassivação (E_{REP}) foi considerado no ponto de encontro das curvas de varredura anódica e catódica, onde se pode ter o entendimento que a camada passiva do material foi restaurada. A Figura 2.10 mostra um exemplo de gráfico utilizado para a determinação destes potenciais.

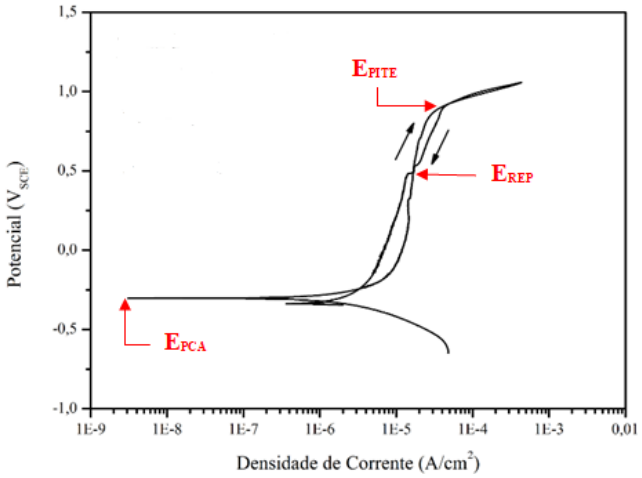


Figura 2.10 – Identificação do Potencial de Circuito Aberto (E_{PCA}), Potencial de Pite (E_{PITE}) e Potencial Repassivação (E_{REP})

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Macrografia

A macrografia apresentada da seção transversal da junta na Figura 3.1, tem o intuito de apresentar os resultados da inspeção visual feito no corpo de prova soldado pelo processo GTAW. Como parte essencial desta dissertação é fundamental a avaliação da junta soldada, para que os resultados de outros ensaios não venham ser influenciados por defeitos do processo de soldagem. Na imagem é possível observar a ausência de descontinuidades metalúrgicas e de operação da solda. Sendo assim, não foram encontrados defeitos que poderiam ocorrer na solda, tais como poros, trincas, falta de fusão, mordeduras entre outros.

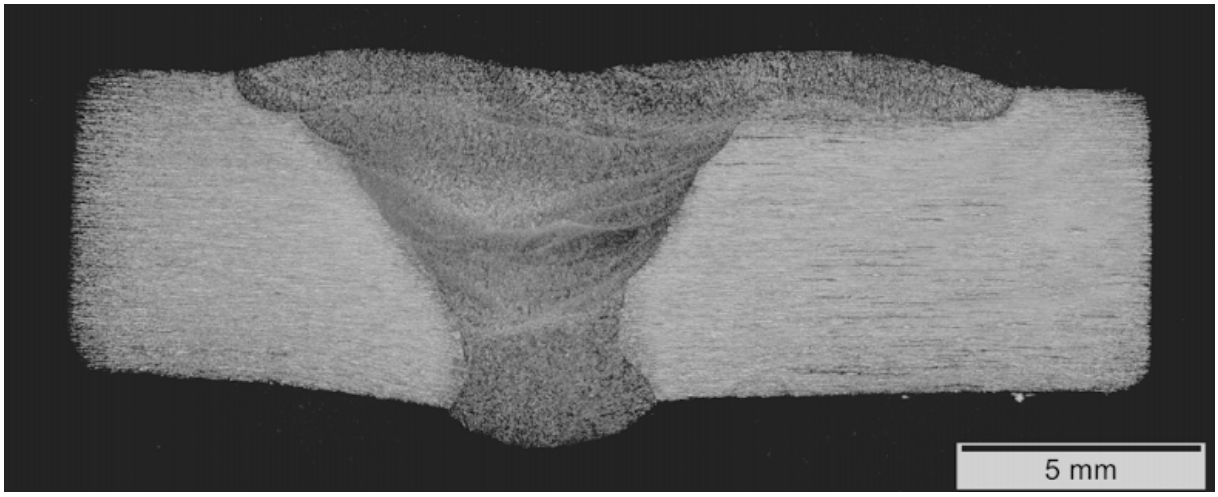


Figura 3.1 – Aspecto Macrográfico de junta soldada por GTAW em aço Superduplex. Ataque: Ácido oxálico 10%.

3.2 – Análise Química

A Tabela 3.1 apresenta a comparação da composição química do metal de solda, metal de adição e o metal de base, para análise dos principais elementos químicos. Verifica-se que a composição química está dentro dos valores esperados para esse tipo de material, conforme a norma ASTM A790/A790M-23 [28].

Tabela 3.1 – Comparação da composição química do metal de Solda (como soldado)

Composição Química	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W
Metal de Base	0,03	0,54	0,53	0,027	0,018	24,5	6,9	3,54	0,22	0,21	0,02
Metal de Adição	0,02	0,30	0,40	0,020	0,015	25,0	9,5	4,0	0,21	-	-
Metal de Solda	0,03	0,37	0,60	0,028	0,002	24,0	7,8	3,70	0,21	0,4	0,4
ASTM-A 790	0,03	0,8	1,2	0,035	0,02	24,0– 26,0	6,0-8,0	3,0–5,0	0,24-0,32	0,5	-

Considerando a composição química da Tabela 3.1, são apresentados na Tabela 3.2 os valores de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}), calculados segundo os diagramas de Schaffler [12], DeLong [11] e WRC – 92 [13], de forma a identificar a tendência à formação da ferrita (δ) no metal de solda. Nela também é apresentado o indicador de resistência à corrosão por pites (PREN) [11]. Este indicador é a primeira avaliação da resistência das ligas à corrosão localizada.

Tabela 3.2 – Valores Calculados para Diagrama Schaeffler, DeLong e WRC-92.

Diagrama		**Metal de Base**	**Metal de Solda**
Schaeffler (1)	Cr_{eq}	30,2	28,2
	Ni_{eq}	8,5	8,9
DeLong (2)	Cr_{eq}	30,2	28,2
	Ni_{eq}	16,9	15,1
WRC-92 (3)	Cr_{eq}	29	27,7
	Ni_{eq}	13,8	13
PREN (4)		42,7	40,2

Notas:

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

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

(3) WRC-92
$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7(\%Nb)$
$Ni_{eq} = \%Ni + 35(\%C) + 20(\%N) + 0,25(\%Cu)$

(4) ***PREN***$= Cr + 3{,}3\ (Mo + 0{,}5W) + 16N$

A Figura 3.2 mostra os valores de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}), do metal de solda, plotados no diagrama de WRC-92 [11], indicando o percentual de 60% de ferrita (δ). Observa-se que o encontro das retas do cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) apontam para região dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, onde ocorre a solidificação do tipo F, somente com a formação de ferrita (δ). A austenita é formada, na matriz de ferrita (δ) já completamente solidificada, nucleando nos contornos de grão da ferrita e crescendo como placas para o interior dos grãos [11, 12].

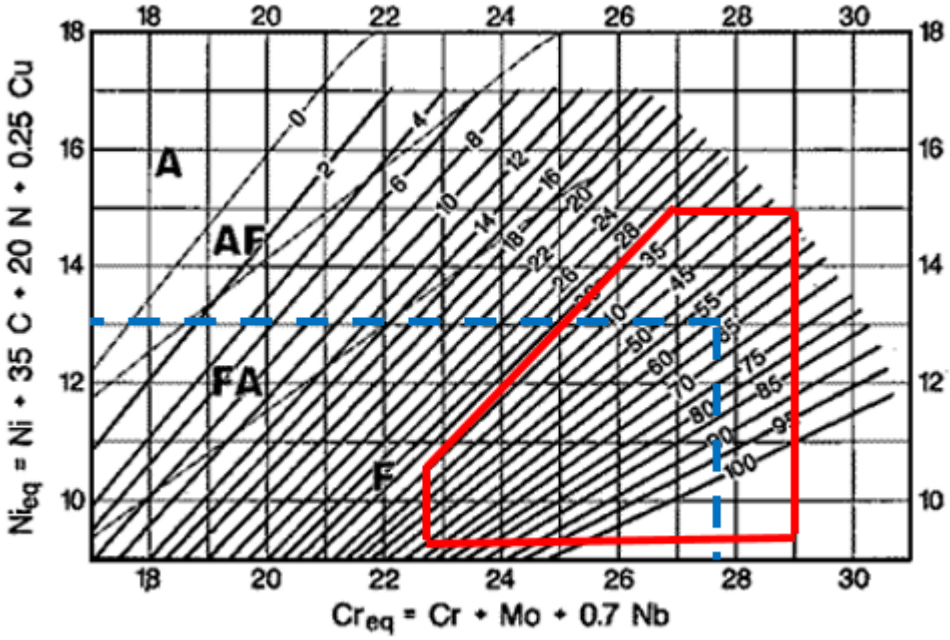


Figura 3.2 – WRC – 1992 – Marcação em vermelho região Superduplex e em azul identificação da amostra como soldada.

Como pôde ser visto na Tabela 3.2 o metal de solda apresentou um valor de PREN superior a 40, que é um valor compatível a um aço superduplex, conforme indicação da literatura [3].

3.3 – Avaliação Microestrutural

3.3.1 – Metal de Solda como Soldado

A Figura 3.3 apresenta o aspecto microestrutural da região central do metal de solda GTAW, na condição como soldado, observado por microscopia ótica (MO). Na mesma condição, o aspecto microestrutural por MEV é mostrado na Figura 3.4 (a-b). Nas análises por MO e MEV se utilizou o reagente Behara para revelar microestruturalmente as fases ferrita (δ) e austenita (γ). A Tabela 3.3 mostra as composições químicas, obtida de forma qualitativa por microanálise, através de *EDS*, dos pontos de referência indicados na Figura 3.4 (b). As imagens por MEV mostram as fases ferrita (δ) (ponto 1 da Figura 3.4 (b)) e austenita (γ) (pontos 2-5 da Figura 3.4(b)) onde a microestrutura revela que a fase austenita (γ) encontrando-se em uma maior proporção. O fenômeno de uma maior proporção de austenita precipitada pode ser decorrente da utilização simultânea de nitrogênio no gás de proteção, consumível com alto teor de níquel, aportes de calor e temperaturas interpasse no limite superior da faixa estabelecida para os AISD [29, 30, 31].

Verifica-se que a microestrutura do metal de solda como soldado (CS) está isenta da precipitação de fases secundárias (FS). A Tabela 3.4 mostra a proposta de alguns pesquisadores [29, 32] para identificação, de forma mais detalhada, os tipos e morfologias que podem ser observadas na austenita (γ), na formação da microestrutura de um metal de solda em AISD.

Através da Figura 3.4 (a) e seguindo a proposta da Tabela 3.4, verifica-se que a microestrutura do metal de solda apresenta regiões da fase austenita (γ) com morfologias do tipo GB-γ_2, W-γ_2 e IG-γ_2, convergindo com os resultados encontrados por Sayyar et al. [33], na análise do metal de solda em AISD.

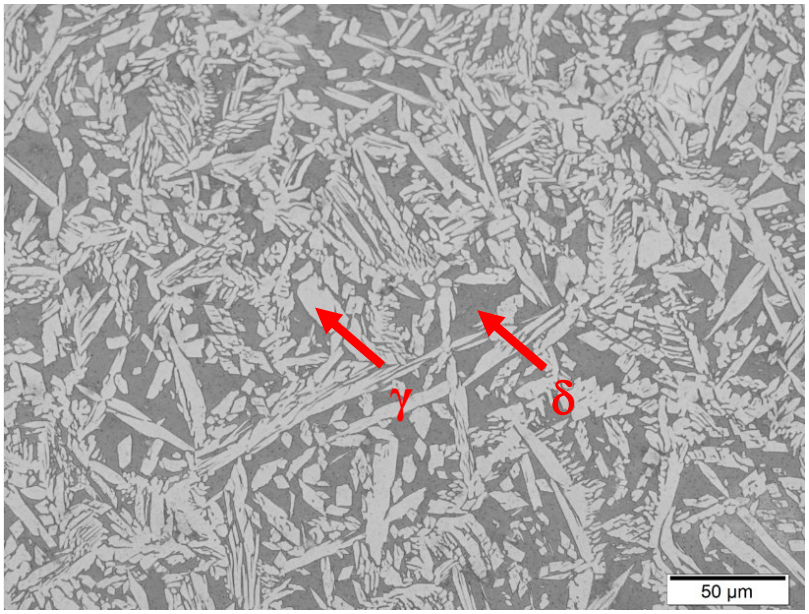
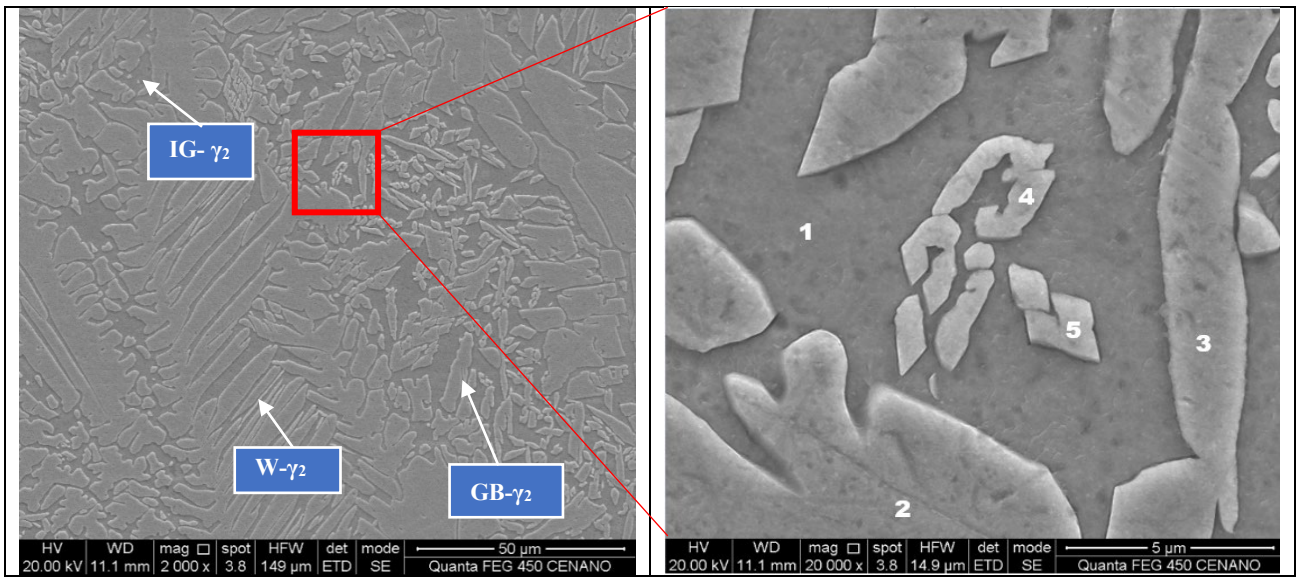


Figura 3.3 – Microestrutura do metal de solda como soldado observado por MO. Ataque: Behara.



(a) (b)

Figura 3.4 – Aspecto microestrutural das regiões do metal de solda GTAW como soldado MEV. Ataque: Behara

Tabela 3.3– Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 3.4 (b) ampliação da região demarcada em (a) (% em peso)

Pontos	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Fase
1	0,72	28,92	-	58,13	6,87	0,57	4,34	δ
2	0,80	27,35	-	60,58	8,52	-	2,20	γ
3	0,66	24,39	0,77	60,46	10,46	0,57	2,00	γ
4	0,62	24,67	0,73	60,55	10,31	-	2,50	γ
5	0,73	24,69	0,67	60,65	10,37	-	2,23	γ

Tabela 3.4 - Tipos de Austenita e morfologia

Tipos de austenita	Morfologia
Contorno de Grão γ, GB-γ_2	Ilhas alongadas e às vezes em formato de dedo
Widmanstatten γ, W-γ_2	Placas finas estendidas do limite de grãos
Intragranular γ, IG-γ2	Quadrado contínuo e colônias de pequenos grãos
Parcialmente Transformada γ (PTA)	Formato trapezoidal poligonal e de palma

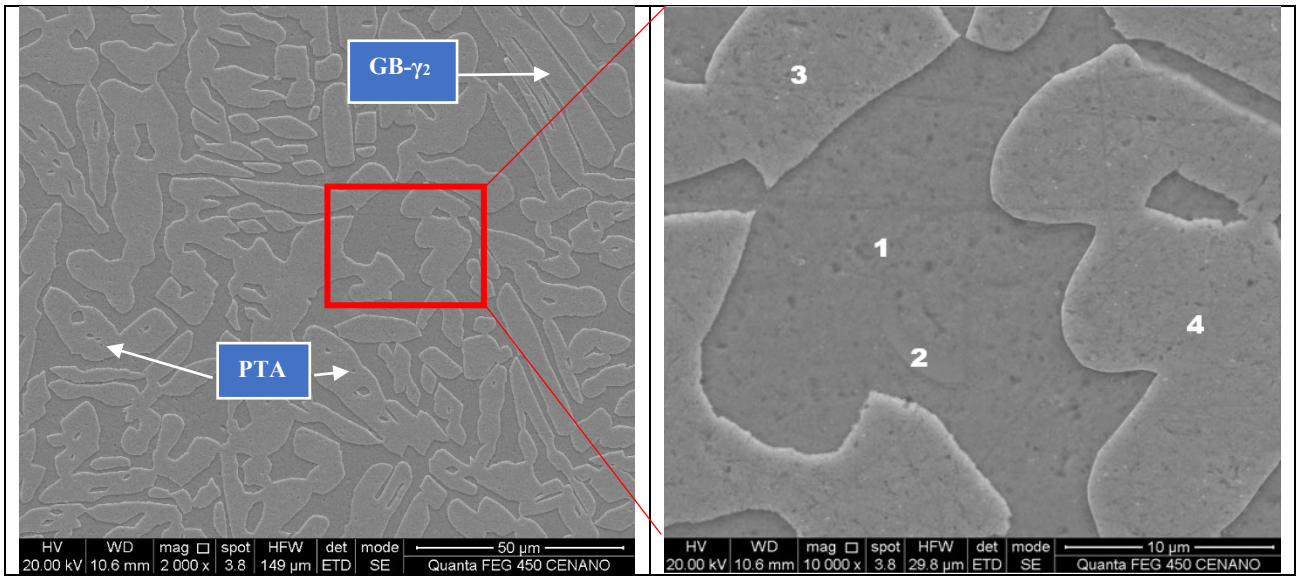
Fonte: SAYYAR, N. et al. [33] e ARUN, D. et al. [32].

3.3.2 – Metal de Solda Solubilizado

A Figura 3.5 (a-b) mostra o aspecto microestrutural da região central do metal de solda GTAW da amostra solubilizada a 1100°C por 40 minutos, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pontos de referência específicos foram destacados na imagem para análise por *EDS* e os resultados dessa análise são mostrados na Tabela 3.5. Destaca-se que a Figura 3.5 (b) apresenta a imagem aproximada do quadrado vermelho destacado na Figura 3.5 (a).

É possível observar que a microestrutura manteve a predominância da fase austenítica (γ) (pontos 3 e 4 da Figura 3.5(b)) e, em menor proporção, a fase ferrítica (pontos 1 e 2 da Figura 3.5(b)). Verifica-se somente a presença de dois tipos de morfologias da austenita (γ), a do tipo GB-γ_2 e PTA (Tabela 3.4), caracterizando, desta forma, uma mudança no aspecto microestrutural, quando comparada a microestrutura da amostra como soldada (CS) (Figura 3.4). Silva et al. [34] e Pinheiro et al. [35], estudando metais de solda em AISD, também registraram este tipo de mudança após o tratamento de solubilização.

Além disso, não foram encontrados indícios de fases deletérias ou prejudiciais à integridade do material.



(a) (b)

Figura 3.5 – Aspecto microestrutural das regiões do metal de solda GTAW solubilizado a 1100°C por 40 minutos. Ataque: Behara

Tabela 3.5 – Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 3.5 (b) (% em peso)

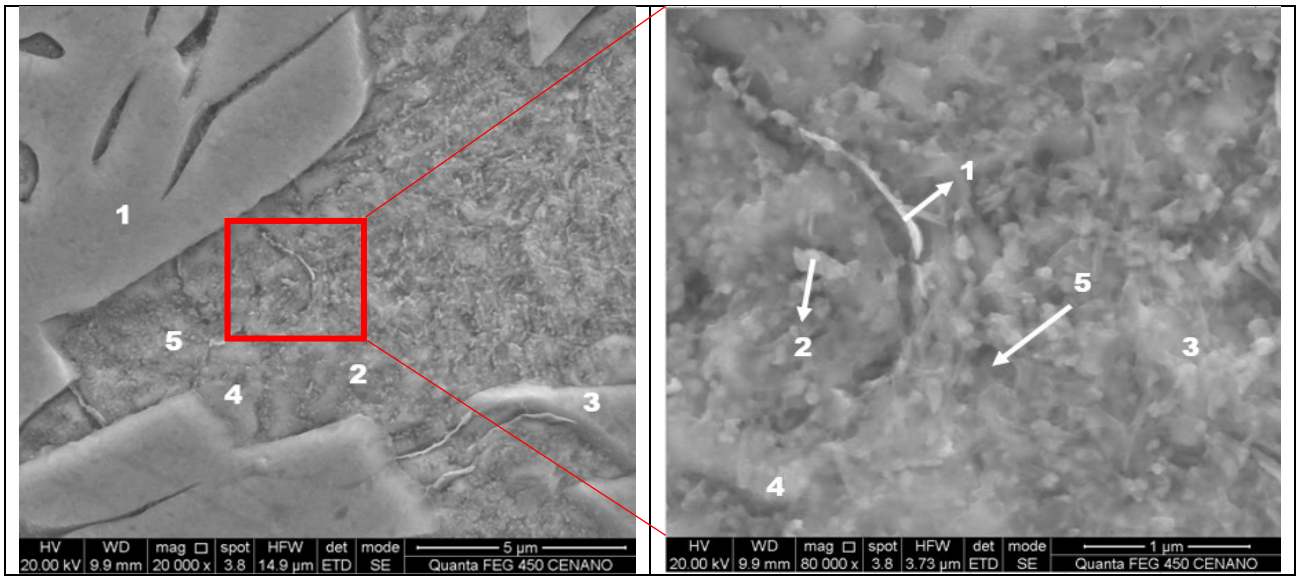
Pontos	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Fase
1	0,92	27,45	0,81	58,35	8,02	-	4,45	δ
2	0,68	25,40	0,83	59,01	9,31	0,58	3,68	δ
3	0,72	26,63	0,74	60,65	8,59	-	2,08	γ
4	0,54	25,94	0,68	60,04	9,54	0,61	2,20	γ

3.3.3 – Metal de Solda Envelhecido a 475ºC

Conforme já mencionado na revisão bibliográfica o fenômeno de envelhecimento a 475°C, em aços duplex e superduplex, é caracterizado pela precipitação de fases secundárias deletérias, principalmente na possível formação da fase α', fato esse que reduz a tenacidade e resistência à corrosão [36].

Na Figura 3.6 estão apresentadas o aspecto microestrutural realizados por MEV do metal de solda do grupo do metal de solda envelhecido a 475°C e suas respectivas indicações dos pontos, que posteriormente foram analisados por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), a fim de identificar as possíveis fases presentes na microestrutura desta condição, como pode ser observado pelas Tabelas 3.6 e 3.7. Cabe ressaltar que a Figura 3.6 (b) é a imagem aproximada do quadrado vermelho da Figura 3.6 (a).

Com base nas imagens é possível se observar um aumento da precipitação de fases secundárias (FS) no interior da ferrita (δ), indicando a possível existência de regiões diferenciadas, por apresentarem maiores teores de Mo (pontos 4 e 5 da Figura 3.6(a) e pontos 1-4 da Figura 3.6(b)). Os teores de Mo, obtidos na análise semiquantitativa por *EDS* e apresentados na Tabela 3.7, sugerem que o ponto 1 da Figura 3.6(b) possa corresponder a fase sigma (σ) e o ponto 2, da mesma Figura, à fase chi (χ). A fase χ se diferencia da fase σ por possuir maior teor de Mo [5, 36]. O ponto 4 observado na Figura 3.6(b) e o resultado de *EDS* sugerem que seja uma austenita secundária (γ_2) do Tipo I. Este tipo de austenita possui uma composição química similar à da ferrita que a circunda [3, 36, 37].



(a) (b)

Figura 3.6 – Aspecto microestrutural das regiões do metal de solda GTAW envelhecido a 475°C por 100 horas (MEV). Ataque: Behara

Tabela 3.6 – Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 3.6 (a) (% em peso)

Pontos	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Fase
1	0,74	27,54	0,74	59,89	8,72	-	2,36	γ
2	0,99	28,23	0,79	58,77	7,5	-	3,73	δ
3	0,86	24,73	0,71	59,89	10,22	-	2,92	γ
4	0,95	29,49	-	57,96	6,73	-	4,29	FS
5	1,1	27,9	0,78	55,37	7,4	0,65	6,17	FS

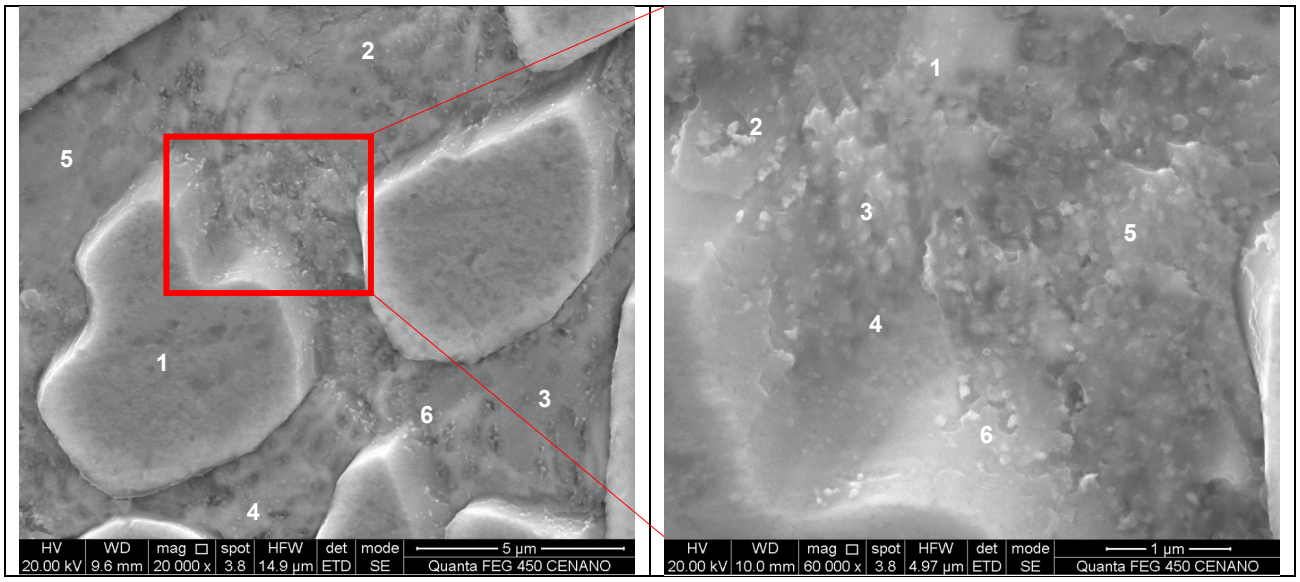
Tabela 3.7 – Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 3.6 (b) (% em peso)

Pontos	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Fase
1	1,73	27,21	0,68	34,22	8,71	0,7	6,74	FS
2	1,69	27,11	0,73	53,55	9,09	-	8,08	FS
3	1,09	26,03	0,81	56,85	8,78	0,7	4,99	FS
4	0,89	27,53	0,74	58,16	7,83	-	4,01	FS
5	0,81	23,73	0,79	58,93	7,8	-	3,94	δ

3.3.4 – Metal de Solda Solubilizado e Envelhecido

As Figuras 3.7 (a e b) apresentam o aspecto microestrutural observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra solubilizada e envelhecida. A Figura 3.7 (b) mostra, com maior aumento, a região do quadrado vermelho da Figura 3.7(a). As composições químicas por *EDS*, dos pontos de referência indicados nas Figuras 3.7 (a e b), são mostradas nas Tabelas 3.8 e 3.9, respectivamente.

É possível observar nas Figuras 3.7(a e b) a presença de compostos ricos em Cr e Mo (pontos 2-6 da Figura 3.7 (a) e pontos 1-5 da Figura 3.7 (b)), tendo composições químicas similares às fases χ e σ. Este tipo de aspecto microestrutural também foi identificado por Pardal [5], ao analisar um aço inoxidável superduplex UNS 32750 submetido ao tratamento de solubilização a 1055°C por 40 minutos e posterior envelhecimento térmico a 475°C por 500 horas, sugerindo que possam corresponder às fases χ e R.



(a) (b)

Figura 3.7- Análise por EDS do metal de solda solubilizado e envelhecido termicamente (MEV). Ataque: Behara

Tabela 3.8 – Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 3.7 (a) (% em peso)

Pontos	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Fase
1	0,86	25,94	0,85	59,97	9,46	0,62	2,29	γ
2	0,94	29,71	-	55,75	6,19	0,68	6,73	FS
3	0,67	29,39	-	54,62	6,09	0,60	6,98	FS
4	0,89	29,41	-	54,87	6,51	0,61	7,72	FS
5	0,71	29,49	-	55,66	6,16	0,65	6,78	FS
6	0,77	28,98	0,74	57,60	6,91	-	5,01	FS

Tabela 3.9 – Identificação da composição química das fases identificadas por EDS Figura 3.7 (b) (% em peso)

Pontos	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	Fase
1	0,83	28,63	-	53,05	6,61	0,92	9,97	FS
2	1,03	25,45	0,66	56,03	9,58	0,53	6,04	FS
3	0,74	29,36	0,76	57,83	7,14	-	4,17	FS
4	1,51	26,47	0,74	49,39	8,61	0,89	12,39	FS
5	0,88	27,91	0,69	52,09	6,74	0,82	9,65	FS
6	0,94	25,52	-	58,54	9,77	0,58	3,76	γ

3.4 – Permeabilidade Magnética

A Figura 3.8 e a Tabela 3.10 mostram a variação do teor de ferrita (δ) do metal de solda GTAW nas condições como soldado (CS), solubilizado, envelhecido e solubilizado e envelhecido. Verifica-se que o teor de ferrita (δ) do metal de solda na condição como soldado, determinado por 20 medidas com o Ferritoscópio, foi de 36,2 ± 1,3. Este valor não ficou próximo do previsto pelo diagrama WRC-1992 [13], considerando-se os teores de Cr_{eq} (27,7%) e Ni_{eq} (13%) do metal de solda. Este fato indica que a influência dos aportes de calor e temperaturas interpasse no limite superior da faixa estabelecida para os AISD pode ser o fator preponderante para o menor teor de ferrita (δ) no metal de solda. Zamprogno et al, [38] e Fonseca [39], analisando metais de solda em aços duplex, verificaram que quanto maior o aporte térmico menor o teor de ferrita no metal de solda, justificado pela redução da taxa de resfriamento e, consequentemente, aumento da quantidade de austenita.

É possível verificar que não ocorreu uma variação significativa entre os teores da amostra como soldada e solubilizada. A redução do teor da ferrita (δ), observado nas amostras que foram submetidas ao envelhecimento térmico, possivelmente é decorrente da precipitação de fases secundárias, devido tempo de envelhecimento. que a amostra previamente solubilizada teve uma menor redução, quando comparadas a amostras somente envelhecida. Farneze [26] recorda que tais fases secundárias, que possam surgir durante o envelhecimento térmico, são paramagnéticas e alteram a permeabilidade magnética do material. Desta forma, as amostras envelhecidas apresentam uma diminuição significativa de ferrita (δ), correspondendo ao visto na microestrutura.

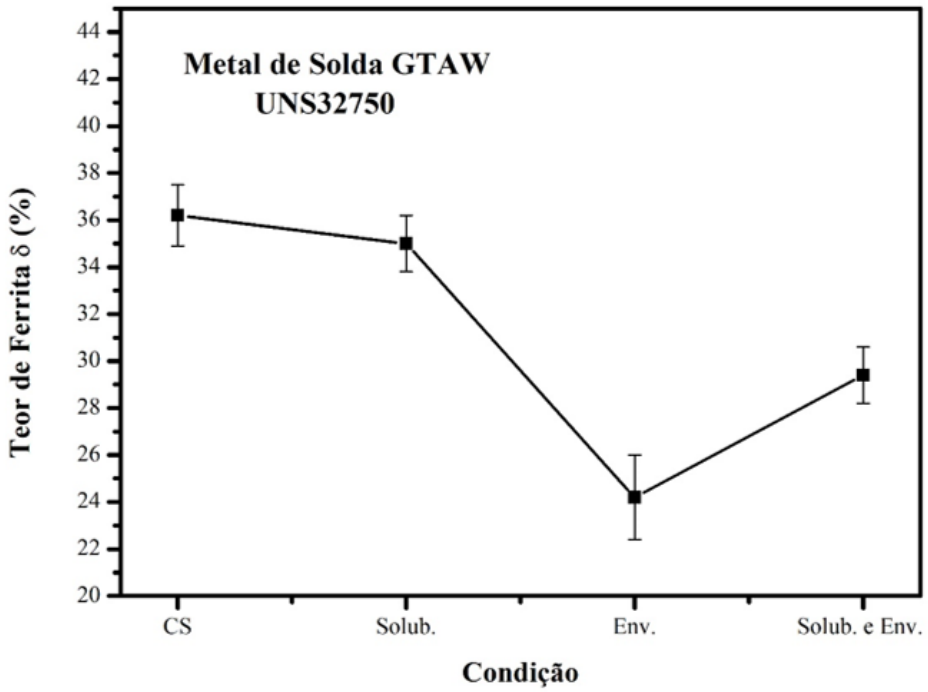


Figura 3.8 – Variação do teor de ferrita (δ) do metal de solda com a condição de tratamento térmico.

Tabela 3.10 – Porcentagem de Ferrita.

Metal de Solda	% Ferrita
Como Soldado	36,2 ± 1,3
Solubilizado	35,0 ± 1,2
Envelhecido	24,2 ± 1,8
Solubilizado e Envelhecido	29,4 ± 1,2

3.5 – Ensaios Mecânicos

3.5.1 – Microdureza

A Figura 3.9 apresenta o mapa de microdureza do metal de solda GTAW nas condições analisadas neste trabalho. É possível verificar que ocorreu um aumento da microdureza nas regiões mais próximas à raiz do metal de solda. Os efeitos dos sucessivos ciclos térmicos dos passes de enchimento da junta pode ter contribuído para uma possível precipitação de fases secundárias com maiores teores de Cr e Mo, elevando, desta forma, a microdureza nestas

regiões. É notório que a amostra que foi submetida somente ao envelhecimento térmico a 475 °C possui maior dureza quando comparadas a outras amostras, tal comportamento pode ser atribuído a um provável aumento da precipitação de fases secundárias ricas em Mo e, consequentemente, com elevada microdureza. Resultados semelhantes foram encontrados por Pardal [5] quando obteve em seus experimentos uma dureza aproximada de 360HV após 100 horas de envelhecimento para o mesmo tipo de aço inoxidável superduplex (AISD UNSS32750). Este comportamento da microdureza também pode ser atribuído a cinética de precipitação da fase α´ [5, 40, 41]. Observa-se que a amostra solubilizada e envelhecida não apresentou um aumento significativo da microdureza, quando comparada a amostra como soldada. Tal fato pode ser resultado de uma possível dissolução, pelo tratamento de solubilização, de fases secundárias em outras regiões que não foram analisadas por MEV, no metal de solda solubilizado.

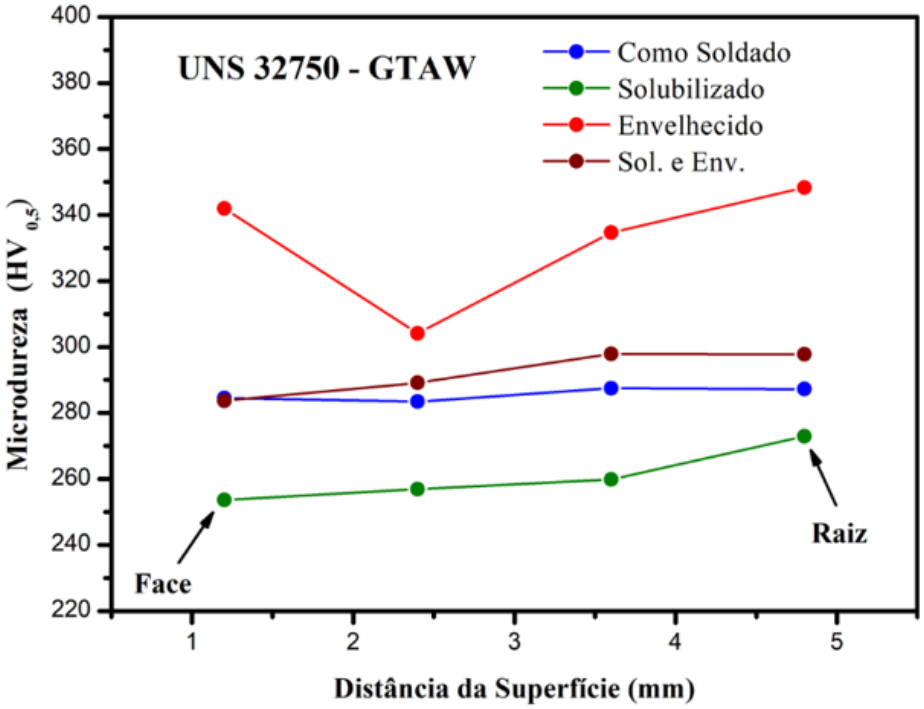


Figura 3.9 – Curvas de dureza Vickers ao longo do cordão de solda face – raiz

3.5.2 – Ensaio de Tenacidade – Charpy

A Tabela 3.11 e a Figura 3.10 apresentam os resultados dos ensaios Charpy-V a -46°C, permitindo a verificação do comportamento da tenacidade ao impacto nas amostras e condições analisadas neste trabalho. Observa-se que entre o metal de solda como soldado e solubilizado

não ocorreu variação significativa entre os valores encontrados, apresentando resultados satisfatórios, com valores acima do valor mínimo de 27 J recomendado pela Norma Norsok M-601:2016 [24], para ensaios de tenacidade ao impacto realizados a – 46°C. Tal fato converge com a análise microestrutural e com os resultados de microdureza.

Verifica-se que tanto a amostra somente envelhecida, como a amostra solubilizada e envelhecida apresentaram uma drástica redução da tenacidade ao impacto, com valores insatisfatórios, ficando abaixo de 27 J, sem diferença significativa entre os resultados encontrados. Tal fato converge com as observações microestruturais realizadas, onde foi possível observar fases secundárias formadas pela ação do envelhecimento térmico a 475°C. Matias et al. [40] também observaram a uma drástica redução na tenacidade ao impacto, em um aço superduplex fundido e solubilizado UNS J93404 (Grau 5A), durante o ensaio de tenacidade ao impacto Charpy-V a – 46° C, após tratamento de envelhecimento a 475°C por 4 horas, 8 horas e 12 horas, atribuindo esta ocorrência a formação da fase secundária α'.

Tabela 3.11 – Resultado do ensaio de impacto

Metal de Solda	**Joule**
Como Soldado	98,5 ± 2,1
Solubilizado	94,5 ± 4,2
Envelhecido	4,0 ± 1,8
Solubilizado e Envelhecido	7,25 ± 1,2

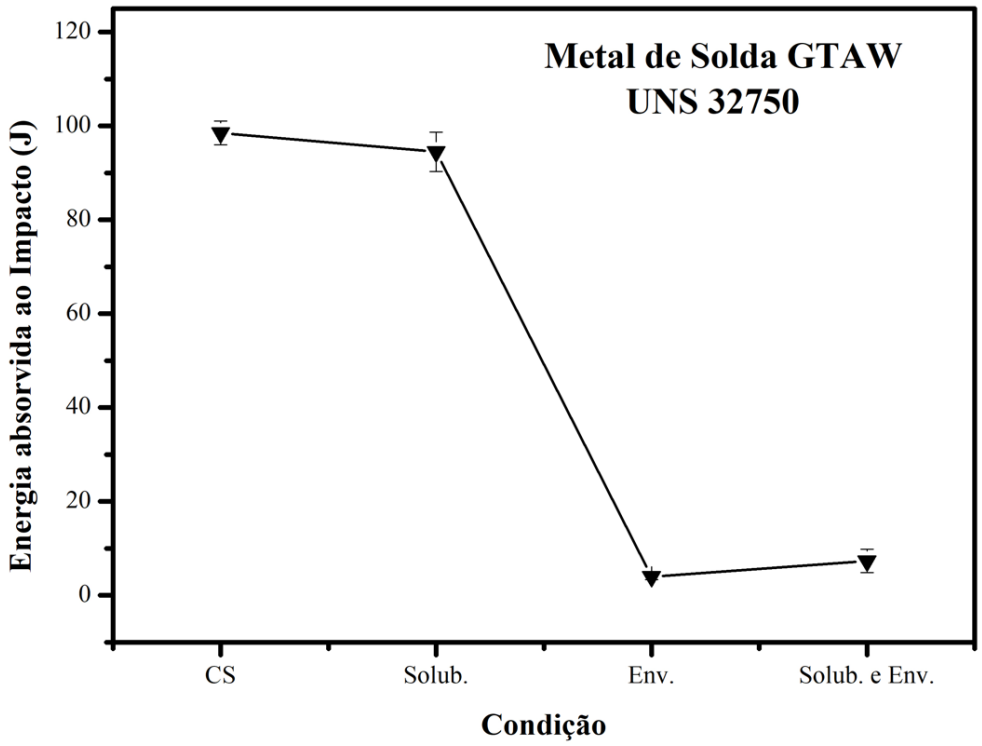


Figura 3.10 – Curva de tenacidade ao impacto Charpy-V a - 46 ºC do metal de solda em aço UNS 32750 nas condições analisadas.

Nas Figuras 3.11 (a-d) apresentam as imagens de MEV das superfícies das fraturas do metal de solda GTAW nas condições analisadas, após ensaio Charpy-V a - 46 ºC. É possível observar na fratura do metal de solda como soldado (Figura 3.11(a)) e na do solubilizado (Figura 3.11(b)) a presença de microcavidades ou dimples arredondados, que são característicos de fraturas do tipo dúctil. Todavia, tanto o metal de solda somente envelhecido (Figura 3.11(c)), como o solubilizado e envelhecido (Figura 3.11(d)) apresentaram regiões com facetas de clivagem, característica associada a uma fratura do tipo frágil. Este aspecto também foi observado por Pardal [5] ao analisar a fratura de um aço UNS 32750 envelhecido a 475 ºC por 500 horas.

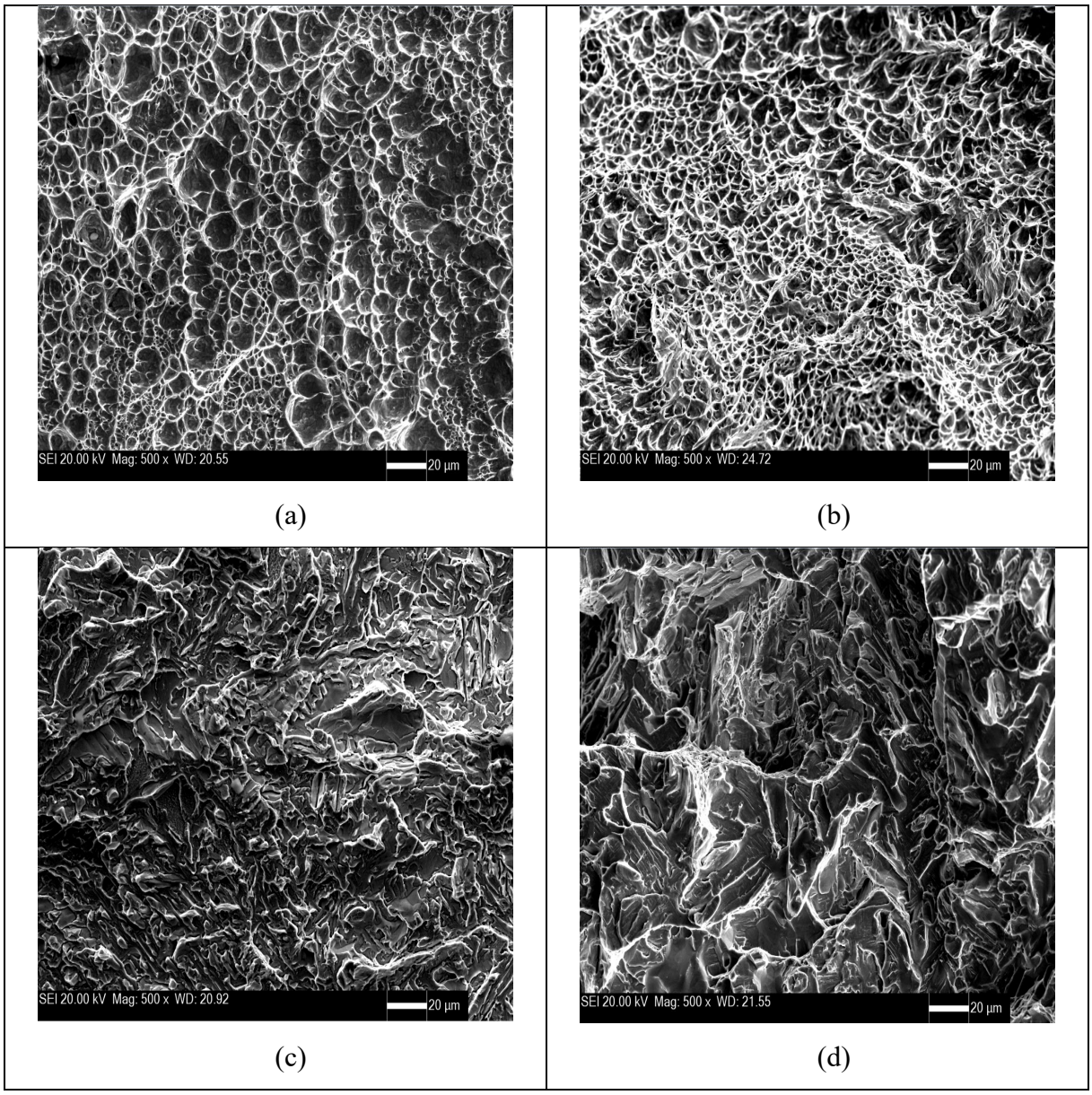


Figura 3.11 - Fratografia metal de solda do corpo de prova como soldado 500x (a), solubilizado 500x (b), envelhecido 500x (c) e solubilizado e envelhecido 500x (d).

3.6 – Ensaios Potenciodinâmicos Cíclicos

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica foram levantadas segundo a norma ASTM G-61 [25], empregando a metodologia descrita no item 2.9.1. As Figuras 3.12 (a-d) exibem as curvas obtidas em cada condição avaliada no metal de solda GTAW. Os parâmetros obtidos nas curvas de polarização são mostrados na Tabela 3.2, ou seja, potencial de circuito aberto (E_{PCA}) e potencial de pites (E_{PIT}). Quanto maior for o potencial de pites (E_{PIT}) mais elevada é a resistência à corrosão por pites do material. A diferença E_{PIT} - E_{PCA} representa o

intervalo de passivação do material. As variações potenciais de pite (E_{PITE}) também são apresentados na Figura 3.13, complementando, desta forma, a análise comparativa. Nas Figuras 3.14 (a e b) é possível ver as micrografias obtidas por microscopia ótica (MO) após o ensaio de corrosão para a amostra somente envelhecida e a solubilizada e envelhecida, respectivamente. Cabe ressaltar que não foram observados pites, por análise de MO, na amostra do metal de solda como soldado e bem como no solubilizado.

É possível verificar que o metal de solda na condição de como soldado e sob solubilização apresenta uma boa resistência a corrosão por pites, com valores elevados de E_{PITE}, 0,958 V_{SCE} e 0,876 V_{SCE}, respectivamente. Estes valores encontrados, no presente trabalho, estão de acordo com a literatura [11, 14, 42]. Comparando as curvas de polarização destas condições, nota-se que a amostra como soldada (Figura 3.12 (a)) manifestou, pela histerese do ciclo, a presença de pites metaestáveis. A curva da amostra solubilizada (Figura 3.12 (b)) denota que após a reversão da polaridade de anódica para catódica, no retorno da curva, os valores de ida são muito próximos aos valores da volta, ou seja, pode-se dizer que praticamente não há histerese. Isso indica que, de fato, não houve a formação de pites. Dessa forma, diz-se que a histerese foi positiva. Entende-se assim que durante a polarização reversa houve a repassivação do material, ou seja, a possível formação de uma nova camada passiva de melhor qualidade [43].

Analisando o resultado apresentado na condição de somente envelhecido à 475°C, verifica-se que o metal de solda, comparado as outras condições avaliadas, é o que apresenta o menor E_{PITE} (0,268V_{SCE}), assim como o menor intervalo de passivação. Entretanto, o metal de solda que foi previamente solubilizado, em relação ao metal de solda envelhecido sem este tratamento prévio, apresenta um aumento de 120% no E_{PITE}, o mesmo comportamento é observado no intervalo de passivação. Comparando as curvas de polarização destas condições, é possível notar que a curva do metal de solda somente envelhecido apresenta maior histerese (Figura 3.12 (c)) do que o metal de solda sob solubilização prévia (Figura 3.12(d)), indicando a maior estabilidade dos pites formados [43]. Tal fato pode ser corroborado com a morfologia dos pites formados nestas condições (Figuras 3.14 (a) e (b)), após os ensaios de polarização cíclica é possível observar um maior crescimento dos pites no metal de solda somente envelhecido. É importante salientar que os resultados da análise microestrutural por MEV e bem como da permeabilidade magnética convergem com o comportamento verificado nos ensaios de corrosão, indicando a maior redução do teor de ferrita (δ) no MS somente envelhecido, ocasionada pelo aumento da precipitação de fases secundárias, acarretando o

empobrecimento de Cr e Mo em regiões próximas a estas fases, favorecendo, desta forma, a propagação e crescimento de pites nestas regiões [44, 45].

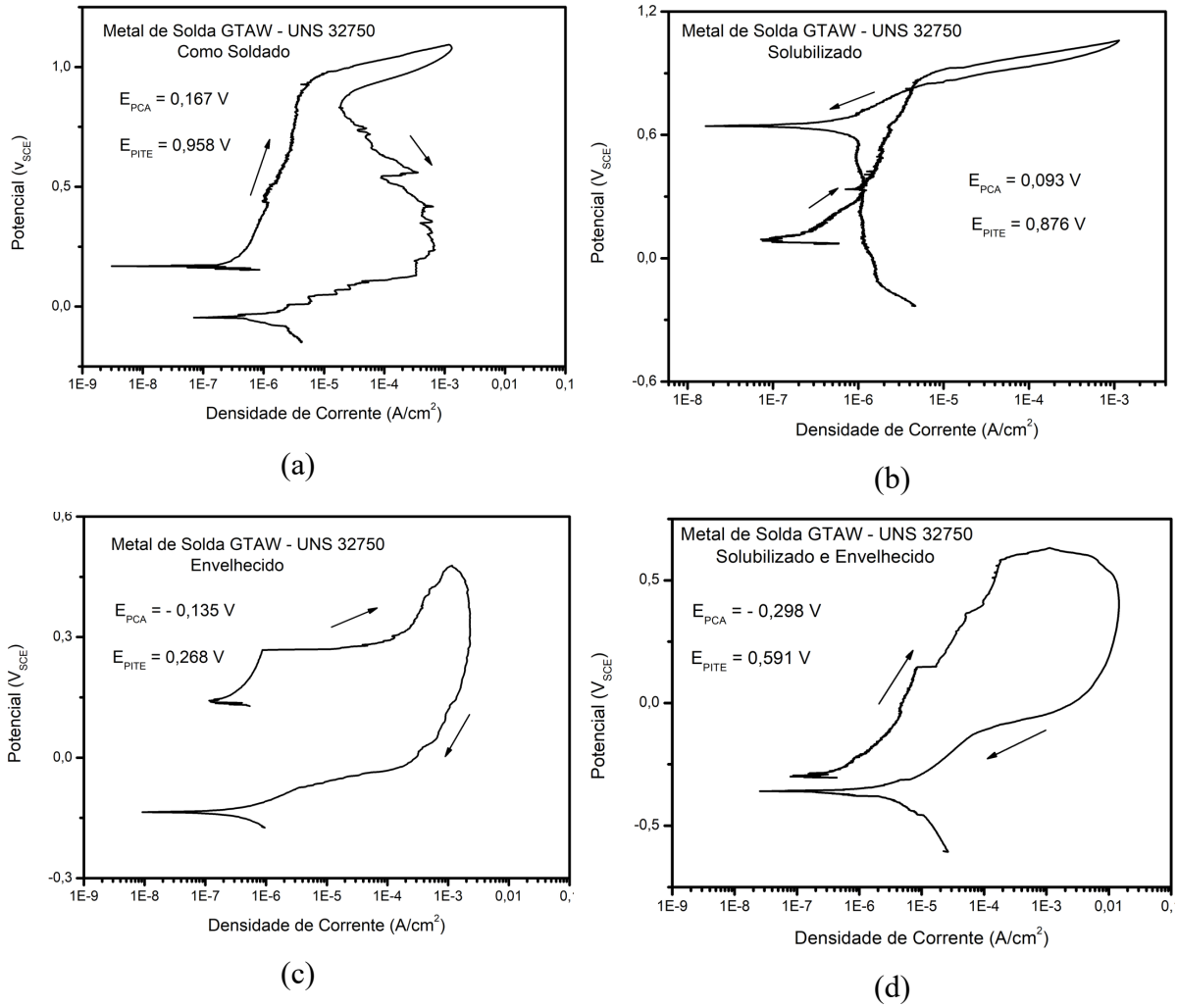


Figura 3.12 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica de cada condição avaliada no metal de solda GTAW, levantadas mediante ensaios em solução aquosa 3,5% de NaCl.

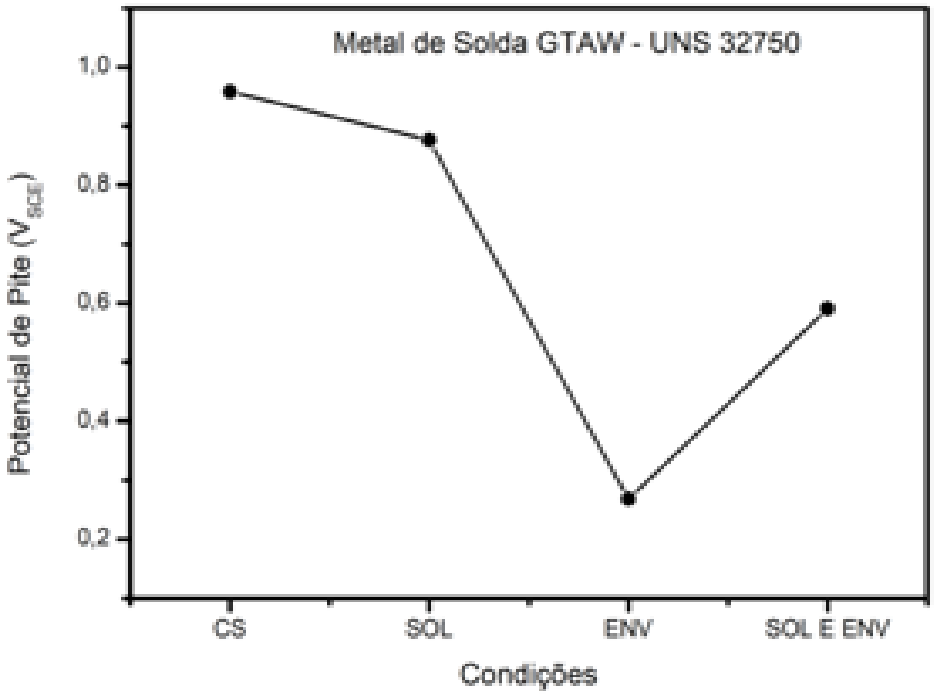
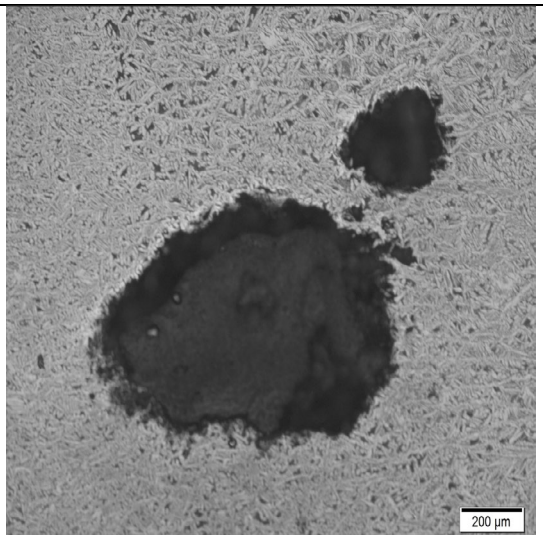


Figura 3.13 - Comparativo dos resultados do ensaio de corrosão.

Tabela 3.12 - Comparativo dos resultados do ensaio de corrosão

CONDIÇÃO	**Resistência à Corrosão por Pite**		
	E_{PCA} (V_{SCE})	**E_{PITE} (V_{SCE})**	**E_{PITE} - E_{PCA} (V_{SCE})**
MS - Como Soldado	0,167	0,958	0,791
MS – Solubilizado	0,093	0,876	0,783
MS – Envelhecido	-0,135	0,268	0,403
MS – Envel.+ Solub.	-0,298	0,591	0,889



(a)



(b)

Figura 3.14 - Formação de Pite na Microestrutura do corpo de solda Envelhecido 100X (a) e corpo de solda Solubilizado e Envelhecido 100X (b)

CAPÍTULO 4
CONCLUSÃO

O presente trabalho, que teve como objetivo a avaliação dos efeitos dos tratamentos de solubilização a 1100°C por 40 minutos e envelhecimento térmico a 475 ºC por 100 horas na microestrutura, nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão por pite de juntas soldadas em tubulação de aço UNS S32750, produzido pelo processo *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW), permite as seguintes conclusões:

1. A microestrutura do metal de solda como soldado (CS) apresenta maior proporção de austenita precipitada, que pode ser decorrente de aportes de calor e temperaturas interpasse no limite superior da faixa estabelecida para os AISD.
2. A exposição do metal de solda à temperatura de 475°C desencadeou uma progressiva precipitação de fases secundárias no interior da ferrita (δ). Os teores elevados de Cr e Mo, obtidos pela análise de *EDS*, sugerem que podem corresponder às fases sigma (σ), chi (χ) ou R.
3. A redução do percentual da ferrita (δ), observado nas amostras que foram submetidas ao envelhecimento térmico, possivelmente é decorrente da precipitação de fases intermetálicas secundárias. Quando comparada a amostra somente envelhecida, amostra previamente solubilizada teve uma menor redução deste teor.
4. A amostra de que foi submetida somente ao envelhecimento térmico a 475 °C possui maior dureza quando comparada as outras amostras, tal comportamento pode ser atribuído a um provável aumento da precipitação de fases secundárias ricas em Mo.
5. Tanto a amostra somente envelhecida, como a amostra solubilizada e envelhecida apresentaram uma drástica redução da tenacidade ao impacto, com valores insatisfatórios, ficando abaixo do valor mínimo recomendado pela Norma Norsok M-601:2016.
6. O metal de solda somente envelhecido, comparado as outras condições avaliadas, apresentou o menor E_{PITE} (0,268V_{SCE}), verificando que o metal de solda que foi previamente solubilizado, em relação ao metal de solda envelhecido, sem este tratamento prévio, apresentou um aumento de 120% no $E_{PITE,}$ melhorando, desta forma, a resistência à corrosão

CAPÍTULO 5
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar estudos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizando análises específicas por difração de elétrons retroespalhados (*Electron backscattered scanning diffraction – EBSD*), para melhor caracterização das fases secundárias precipitadas.
2. Realizar caracterizações não destrutivas por ultrassom nas condições deste trabalho, de modo a avaliar a formação de fases deletérias.
3. Estudar, através de ensaios de polarização anódica e CPT, o potencial e a temperatura crítica na formação de pites, sob as condições de envelhecimento térmico deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PETROBRAS. **Pré-sal: Mergulhe nessa jornada ultraprofunda**. Petrobras, 2023. Disponível em: https://www.petrobras.com.br/pre-sal. Acesso em 08/10/2023

2. PETROBRAS. **Exploração e Produção: Vamos a fundo para inovar**. Petrobras, 2022. Disponível em: https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/. Acesso em: 23/04/2022.

3. GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications.** England: Abington Publishing, 2003.

4. CHARLER, J.; BERNHARDSSON, S. **Duplex Stainless Steels**. Beaune Bourgogne, France : Les Ulis, 1991. Vol. II.

5. PARDAL, J. M.. **Efeitos dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex.** UFF - Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2009. p. 414.

6. IMOA, International Molybdenium Association**. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. London, UK, 2014.

7. PETROBRAS**. N-133: Soldagem Rev**. N. Petrobras. 2017. p. 114.

8. ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. ISTE, 2009.

9. OUTOKUMPU STAINLESS**. Handbook of Stainless Steel**. Sweden : Sandvikens Tryckeri AB, 2013.

10. LIPPOLD, J. C**. Welding Metallurgy and Weldability**. New Jersey - Canada : Wiley, 2015.

11. LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallugy and Weldability of Stainless Steels.** Hoboken, EUA : John Wiley &Sons, Inc, 2005.

12. MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis**. SENAI. Osasco – SP, 2001.

13. LAKE, F**.** A new constitution diagram for predicting ferrite content of stainless steel weld metals. **Materials & Design**. 1993, Vol. 14, pp. 345 - 348.

14. LONDONO, A. J. R. **Precipitação de Fases Intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis Duplex**. Tese de Doutorado, Escola de Politécnica da Universidade de São Paulo. 2001.

15. OTÁROLA, T.; HOLLNER, S.; BONNEFOIS, B.; MATEO, A.; ANGLADA, M.; COUDREUSE, L. Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550 - 700 ºC. 14 de December de 2005, Elsevier - **Engineering Failure Analysis**, p. 12. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.12.022

16. LEE, K. M.; CHO, H. S.; CHOI, D. C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. Elsevier - **Journal of Alloys and Compounds**, pp. 156 - 161. 1999. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00014-6

17. SILVA, A. L. V. da C. e MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo : Blucher, 2008.

18. BRANDI**,** S. D.; WAINER, E.; MELLO, F. D. H**. Soldagem - Processos e Metalurgia**. São Paulo : Edgard Blucher LTDA, 1992.

19. ESAB. **Melhores práticas para soldagem de materiais finos.** Disponível em: https://esab.com/br/sam_pt/esab-university/articles/best-practices-for-welding-thin-materials/. Acesso em: 28/06/2023

20. ASME - THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS**. B.36.19M - Stainless Steel Pipe**, 2004.

21. AWS - AMERICAN WELDING SOCIETY**. C5.5-80: Recommended Practices for Gas Tungsten Arc Welding**, 1985.

22. HELMUT FISHER**. Measurement of the ferrite content in austenitic and duplex steel.** 03 de Janeiro de 2023. https://www.helmut-fischer.com/pt/tecnicas/determinando-o-teor-de-ferrita.

23. ASTM – INTERNATIONAL**. E 23 – 16b: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.** 2016.

24. NORSOK Standard**.** M-601: Welding and inspection of piping, 2016.

25. ASTM INTERNATIONAL**. G 61: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**, 2009.

26. FARNEZE, H. N. **Efeitos do Envelhecimento Térmico nas Propriedades Mecânicas e na resistência à Corrosão de Metais de Solda de Aço AISI 317L pelos Processos GTAW e FSW.** Tese de Doutorado**,** Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

27. SOARES, H. F.; MONÇORES, R. S. **Análise Comparativa da Resistência à Corrosão por Pites e Tenacidade do Aço AISI 304L Soldado por GTAW Convencional e Pulsado**. Trabalho de Conclusão de Curso, CEFET/RJ, 2017.

28. ASTM INTERNATIONAL**. A790 / A790M - Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe**, 2018.

29. BASYIGIT, A. B.; KURT, A. The Effects of Nitrogen Gas on Microstructural and Mechanical Properties of TIG Welded S32205 Duplex Stainless Steel**.** 226, s.l. : **Metals**, 2018, Vol. 8. https://doi.org/10.3390/met8040226.

30. ANDRÉ R., DINIZ, M. G.; SOLÓRZANO-NARANJO, I. G. Nitrogen Addition to the Shielding Gas for Welding Hyper-duplex Stainless Steel. **Soldagem & Inspeção**, 2020. https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI25.12.

31. SOUZA, G. C. . Avaliação da proporção de fases em juntas soldadas de tubulações de aço inoxidável duplex mediante aplicação de ensaios não destrutivos**. Soldagem & Inspeção**, 2013, Vol. 18. https://doi.org/10.1590/S0104-92242013000200009**.**

32. ARUN, D.; RAMKUMAR, K. D.; VIMALA, R. Multi-pass arc welding techniques of 12 mm thick super-duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, 2019.. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.03.031.

33. SAYYAR, N.; HANSEN, V.; TUCHO, W.M.; MINDE, M.W. Directed laser deposition of super duplex stainless steel: Microstructure, texture evolution, and mechanical properties. **Heliyon,** 2023.

34. SILVA, A. Effect of Solubilization Temperature on the Sigma Phase Precipitation of a Superduplex Stainless Steel. **Materials Science Forum**, 2014, Vol. 805. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.805.305.

35. PINHEIRO, F. W.; SOUZA, L. M.; PEREIRA, E. C.; MONTEIRO, S. N.; AZEVEDO, A.R.G. Effect of solubilization heat treatment on microstructure and corrosion resistance of joints welded with the autogenous TIG process duplex stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.014.

36**.** LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, 2009. https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.03.001.

37. SMUK, O. **Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels.** Doctoral Thesis, Stockholm-Sweden: Royal Institute of Technology, 2004.

38. ZAMPROGNO, E.B.; ROCHA, Y.S.M.; LUZ, T.S. Influência da variação da energia de soldagem na formação da microestrutura do aço UNS S32304. **In:VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 18-21 Agosto 2010.

39. FONSECA, C. S.; PINHEIRO, I.P.; SILVA, S.N. Influência do aporte térmico sobre a morfologia da austenita e na quantidade das fases em chapas soldadas de aço inoxidável duplex SAF2205. **Revista Matéria**, 2016.

40. MATIAS, J. V. S.; TAVARES, A.R.T; TAVARES, S.S.M.; PARDAL, J.M. **Fragilização Provocada Pelo Envelhecimento A 475°C Em Aço Inoxidável Duplex**. 9o Congresso Brasileiro de Pesquisa d Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Anais...2017. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/site_portugues/anais/anais9/repositorio/trabalho/242810170820178438.pdf>.

41. VARGAS, G.G.; RUIZ, A. LÓPEZ, V.H.; MEDINA, A.; KIM, J.Y.; SÁNCHEZ, J.G., Evaluation of 475 °C embrittlement in UNS S32750 super duplex stainless steel using four-point electric conductivity measurements. **Nuclear Engineering and Technology**, 2021.

42. TAVARES, S.S.M.; PARDAL, J.M.; LIMA, L.D.; BASTOS, I.N.; NASCIMENTO, A.M., SOUZA, J.A. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, 2007

43. ESMAILZADEHA, S.; ALIOFKHAZRAEIA, M.; SARLAKB, H. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. **Pleiades Publishing**, 2018

44. PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; SCHMITT, V. M. Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex**. Revista Virtual de Quimica**, 2013

45. YONGQIANG, W.; HAO, S.; NA, L.; YANHAO, X.; HEMIN, J. Effect of Sigma Phase Precipitation on the Pitting Corrosion Mechanism of Duplex Stainless Steels. **Int. J. Electrochem. Sci**., 2018.

ANEXO

Trabalho apresentado no III Congresso Online de Engenharia de Materiais – Edição 2021

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Edição 2021

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NA MICROESTRUTURA E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO METAL DE SOLDA EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

III Congresso Online de Engenharia de Materiais., 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

SILVA; Gustavo Teixeira da [1], FARNEZE; Humberto Nogueira [2], DIAS; Joanes Silva [3], GUIMARÃES; Pedro Ivo [4]

RESUMO

RESUMO

Os aços inoxidáveis Superduplex (AISD) apresentam excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, quando comparados à outras famílias de aços inoxidáveis. Essas características são oriundas principalmente de sua composição química e microestrutura composta de austenita(γ) e ferrita (δ). Neste sentido, o mesmo está sendo especificado para o segmento offshore, para aplicações em serviços com temperaturas elevadas. Porém, o processo de fabricação de soldagem pode provocar mudanças nas principais características desses aços, principalmente na resistência à corrosão. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi analisar os efeitos do envelhecimento térmico na microestrutura e resistência à corrosão do metal de solda em aço UNS 32750, produzido pelo processo Gas Tungsten Arc Welding (GTAW). Para este estudo foram efetuados tratamentos de envelhecimento térmico a 550ºC durante 24 horas e 850ºC durante 1 hora. Nestas condições, foram realizadas caracterizações microestruturais por microscopia ótica (MO) e permeabilidade magnética. A resistência a corrosão foi avaliada por ensaios potenciodinâmicos cíclicos em solução de 3,5% de NaCl. Os resultados obtidos indicaram que o aumento da temperatura de exposição promoveu no metal de solda a formação progressiva de fases intermetálicas, acarretando a queda da resistência à corrosão por pites.