



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

JULIANNE RIBEIRO DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SOLDAGEM MULTIPASSE NA RESISTÊNCIA A
CORROSÃO DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32760
SOLDADAS PELO PROCESSO MIG/MAG**

Fortaleza – Ce

2013

JULIANNE RIBEIRO DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SOLDAGEM MULTIPASSE NA RESISTÊNCIA A
CORROSÃO DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32760
SOLDADAS PELO PROCESSO MIG/MAG**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho
Silva

Fortaleza – Ce

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- S235i Santos, Julianne Ribeiro dos.
Influência da energia de soldagem multipasse na resistência a corrosão de juntas de aço inoxidável superduplex UNS S32760 soldadas pelo processo MIG-MAG / Julianne Ribeiro dos Santos. – 2013.
171 f. : il. , enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.
Orientação: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.
1. Ciência dos materiais. 2. Microestruturas. 3. Corrosão. I. Título.



Universidade Federal do Ceará

Centro de Tecnologia

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JULIANNE RIBEIRO DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE SOLDAGEM MULTIPASSE NA RESISTÊNCIA
A CORROSÃO DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS
S32760 SOLDADAS PELO PROCESSO MIG/MAG**

A Comissão de Dissertação composta pelos professores, Cleiton Carvalho Silva, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Jesualdo Pereira Farias, da Universidade Federal do Ceará e Sérgio Souto Maior Tavares, da Universidade Federal Fluminense, considera a candidata:

APROVADA

NÃO APROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 29 de maio de 2013.

Prof. Cleiton Carvalho Silva

Presidente e Orientador

Prof. Jesualdo Pereira Farias

Membro

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares

Membro

À Deus.

Aos meus Pais, Asnaldo e Mauricia.

À minha irmã Jamille.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e oportunidades no decorrer dela, por ser meu principal auxílio em todos os momentos.

Aos meus pais Asnaldo e Maurícia por esquecerem de si, buscando incansavelmente dar-me o melhor sempre.

A minha irmã Jamille pelo amor, preocupação e entusiasmo dedicado.

Aos meus familiares, em especial aos meus tios e a minha amada e saudosa avó Francisca (in memoriam) que com certeza intercede por mim em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva, pela orientação, pelos valorosos ensinamentos, apoio, tranquilidade, paciência e acima de tudo confiança e amizade durante todos os momentos destes anos.

Aos professores Dr. Hélio Cordeiro de Miranda, Dr. Marcelo Ferreira Motta, Dr. Willys Machado Aguiar e Dr. Hosiberto Santana, pelos ensinamentos e por sempre estarem dispostos a ajudar.

Aos engenheiros e amigos Regiane Silva, Daniel Leite, João Felipe Gonçalves, Cristiano Régis, Felipe Sá, Jeann Diniz, e em especial a Filipi Xavier, Kamilla Giló e Caroliny Gomes pela amizade e dedicação que foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Aos mestres Higor Jonas e Everton Barbosa pela ajuda e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

À todos do Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA, pela saudável convivência.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM, pelo apoio e disponibilização dos equipamentos para as análises por microscopia.

Ao Laboratório de Corrosão – LABCOR, pelo apoio e disponibilização dos equipamentos para as análises de corrosão.

Ao Laboratório de Termofluidodinâmica – LTA, pelo apoio e disponibilização dos equipamentos para as análises com as emulsões.

À CAPES e ao CENPES/Petrobrás pelos incentivos fornecidos para realização deste trabalho.

Dos Santos, J.R. Influência da energia de soldagem multipasse na resistência a corrosão de juntas de aço inoxidável superduplex UNS S32760 soldadas pelo processo MIG/MAG. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2013.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da energia de soldagem sobre as transformações microestruturais e a resistência à corrosão na soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32760 pelo processo MIG/MAG. A fim de atingir este objetivo, foram produzidas juntas soldadas variando-se a energia de soldagem nos seguintes níveis: 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm. Os valores de energia foram baseados em registros de qualificação de procedimento de soldagem (RQPS) elaborados e aplicados nas unidades da PETROBRAS, exceto para a condição de 2,0 kJ/mm, a qual foi extrapolada. As soldagens foram realizadas em juntas de tubos com 18 mm de espessura, com geometria em “J” em uma bancada robotizada. Foi realizada uma caracterização microestrutural das regiões da Zona Fundida (ZF) e Zona Afetada pelo Calor (ZAC) pelas de Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Como características de resposta, avaliou-se o teor médio de ferrita por análise de imagens. A resistência à corrosão foi avaliada pelas técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica com soluções de cloreto de sódio em diferentes concentrações (60g/L, 120g/L e 240g/L), polarização eletroquímica com reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL), teste eletroquímico de temperatura crítica de pite seguindo a norma ASTM G150, ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro seguindo a norma ASTM G48 e ensaio de imersão em emulsões de petróleo preparadas com soluções de cloreto de sódio em diferentes concentrações (60g/L, 120g/L e 240g/L) e diferentes razões água/óleo (10%-90%, 30%-70% e 50%-50%). Os resultados indicaram que a energia de soldagem foi o fator que exerceu maior influência sobre o teor médio de ferrita na região da zona fundida da raiz das juntas. Houve precipitações de nitretos de cromo em todas as energias e de fase sigma na energia de 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm. Os resultados do ensaio de EPR, assim como os ensaios de CPT mostraram que a zona fundida da energia de 1,0 kJ/mm se mostrou mais susceptível a corrosão. Os ensaios de imersão seguindo a norma ASTM G48 mostraram que a temperatura onde ocorreu a formação de pites com perda de massa considerável quando as amostras entraram em contato com a solução de cloreto de ferro foi em 50°C para todas as energias. E finalmente os ensaios de imersão em emulsões de petróleo, mostraram novamente que a energia de 1kJ/mm foi a que apresentou uma maior quantidade de pites.

Palavras-chave: Superduplex, Soldagem multipasse, microestrutura, corrosão.

Dos Santos, J.R. Influence of heat input in multipass welding na corrosion resistance of UNS S32760 superduplex stainless steel welded pipe joints by GMAW process. M.Sc. Thesis, Federal University of Ceará, 2013.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effect of heat input in multipass welding on microstructural transformations and corrosion resistance of UNS S32760 superduplex stainless steel welded pipe joints by GMAW process. For this purpose, three levels of heat input (0.5, 1.0 and 2.0 kJ/mm) were used. The heat input values were based on records of welding procedure qualification (RWPQ) drawn up and applied in PETROBRAS units, except for the condition of 2.0 kJ/mm, which was an extrapolation. Weldings had been carried out for pipes with 18 mm thick, with joint geometry of J-groove. All welds were performed using a robotic workbench. The microstructural characterization of the weld regions like Fusion Zone (FZ) and Heat-Affected Zone (HAZ) were the performed by Ligth microscopy (LM) and scanning electron microscopy (SEM). The average ferrite content was determined by image analysis and was considered as a characteristic response. The corrosion resistance was evaluated by electrochemical potentiodynamic polarization in sodium chloride solutions with different concentrations (60 g/L, 120 g/L and 240 g/L) aiming to simulate the concentration of chlorides in water production of oil reservoir of the pre-salt region. The to evaluate the electrochemical potentiokinetic reactivation cyclic of double loop (EPR-DL) corrosion was done to evaluate of susceptibility to corrosion. Electrochemical tests critical temperature for pitting according to ASTM G150, immersion tests in a solution of ferric chloride following the ASTM G48. Immersion tests in oil emulsions prepared with sodium chloride solutions at different concentrations (60 g/L 120 g/L and 240g/L), heated at 60°C and different ratio oil/water (10%-90%, 30%-70% and 50%-50%) were conducted. The results indicated that the welding heat input was the factor that exerted the greatest influence on the average ferrite content in the fusion zone. There were precipitation of chromium nitrides at all heat inputs and sigma phase for the 1.0 kJ/mm and 2.0 kJ/mm. The EPR tests results as well as TCP tests showed that the fusion zone energy of 1.0 kJ/mm was more susceptible to corrosion. The immersion tests according to ASTM G48 showed that the temperature where the formation of pits occurred with considerable mass loss when the samples came in contact with the solution of ferric chloride was 50°C for all heat inputs. And finally, the immersion test in oil emulsions, showed again that the 1.0 kJ/mm test sample showed the greater amounts of pitting.

Keywords: Superduplex, multipass welding, microstructure, corrosion.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	19
1.1 Introdução	19
1.2 Objetivos	21
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	22
2.1 Aços inoxidáveis, Aços inoxidáveis duplex e superduplex.....	22
2.2 Aços inoxidáveis superduplex	23
2.2.1 Microestrutura dos AISD	25
2.2.2 Propriedades físicas	27
2.2.3 Resistência mecânica	28
2.2.4 Resistência à corrosão por pites	29
2.3 Soldagem dos aços inoxidáveis	30
2.3.1 Processos de soldagens	31
2.3.2 Metalurgia da soldagem dos AISD	33
2.3.3 Energia de soldagem	36
2.3.4 Transferência de calor na soldagem	37
2.3.5 Precipitações de fases induzidas pela soldagem	41
2.4 Emulsões	53
2.4.1 Formação das emulsões.....	53
2.4.2 Classificação das emulsões.....	54
2.4.3 Estabilidade das emulsões	54
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	56
3.1 Materiais de Consumo.....	56
3.2 Equipamentos utilizados.....	57
3.2.1 Soldagem dos corpos de prova.....	57
3.2.2 Preparação e caracterização microestrutural de amostras dos corpos de prova	58
3.2.3 Ensaio de corrosão	59
3.3 Metodologia.....	66
3.3.1 ETAPA 1: Testes preliminares	67
3.3.2 ETAPA 2: Soldagem das juntas	67
3.3.3 ETAPA 3: Caracterização microestrutural.....	72
3.3.4 ETAPA 4: Ensaio de corrosão.....	74
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	82
4.1 Caracterização Microestrutural.....	82
4.1.1 Zona Fundida	82

4.1.1.1 Teor de Ferrita	82
4.1.1.2 Precipitação das fases intermetálicas	88
4.1.2 Zona Afetada pelo Calor	103
4.1.2.1 Precipitação das fases intermetálicas	103
4.2 Ensaio de Corrosão	111
4.2.1 Polarização Eletroquímica	111
4.2.2 Polarização Eletroquímica com Reativação Potenciocinética Cíclica	131
4.2.3 Teste eletroquímico de Temperatura Crítica de Pite (ASTM G150).....	137
4.2.4 Imersão em Solução de Cloreto de Ferro (ASTM G48).....	145
4.2.5 Imersão em Emulsão de Petróleo	151
Capítulo 5 – Conclusões.....	160
5.1 Caracterização microestrutural:.....	160
5.2 Ensaio de corrosão:.....	161
Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros	163
Capítulo 7 - Referências bibliográficas.....	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura do AISD UNS S32750 indicando ferrita (fase escura) e austenita (fase clara).....	25
Figura 2 - Seção do diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni para teor de Fe de 70%.....	26
Figura 3 - Diagrama esquemático que mostra as regiões de um AID soldado relacionando ao diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni.....	33
Figura 4 - Diagrama esquemático de um ciclo térmico genérico na ZAC de um AID.....	35
Figura 5 - Representação esquemática da evolução microestrutural na ZAC durante a soldagem. (HEMMER e GRONG, 1999).....	36
Figura 6 - Ciclos térmicos em alguns pontos de uma junta soldada.....	39
Figura 7 - Curva da repartição térmica em uma junta soldada.....	39
Figura 8 - Sucessão de ciclos térmicos para um ponto “A” da ZAC de uma junta soldada com três passes.....	40
Figura 9 - Diagrama TTT esquemático e a influência dos elementos de liga na precipitação de fases secundárias em AID.....	42
Figura 10 - Energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -20°C para um AISD com 25% Cr em relação à fração volumétrica de fase σ	44
Figura 11 – Empobrecimento de Cr na ferrita adjacente à fase σ em um AID UNS S31803 tratado termicamente a 850°C por 10min.....	45
Figura 12 - Representação esquemática da precipitação das fases χ e σ em um aço inoxidável duplex conforme o tempo t na faixa de temperatura de precipitação desta fase.....	46
Figura 13 - Diagrama TTT do início de formação de fase α' em um aço inoxidável superduplex 2507.....	47
Figura 14 - Solubilidade do nitrogênio na ferrita e austenita.....	50
Figura 15 - Diagrama esquemático mostrando a evolução microestrutural da precipitação lamelar de austenita secundária e carbonetos $M_{23}C_6$	51
Figura 16 - Precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ no formato de larva na interface α/γ e o crescimento de γ_2	51
Figura 17 - Representação esquemática do mecanismo de precipitação cooperativa de nitretos e γ_2 na interface α/γ_1	52
Figura 18 - Precipitação de austenita secundária a partir da austenita primária em um AID 2205.....	53
Figura 19 – Equipamentos utilizados na bancada de soldagem.....	57
Figura 20 – Potenciostato Ivium e célula eletroquímica.....	59

Figura 21 - Conjunto Potenciostato/célula.....	60
Figura 22 - Célula eletroquímica portátil.....	61
Figura 23 – Sistema para realização de ensaio ASTM G150.....	62
Figura 24 – Detalhe da célula utilizada no ensaio.....	62
Figura 25 – Banho ultratermostático utilizado para realização de ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro segundo a norma ASTM G48.....	63
Figura 26 – Tubos de ensaio imersos no banho termostático de um evaporador rotativo. .	64
Figura 27 – Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.....	66
Figura 28 – Geometria do corpo de prova.....	68
Figura 29 – Corpos de prova após a usinagem.....	68
Figura 30 – Suporte para alinhar o tubo antes da soldagem.....	69
Figura 31 - Detalhe da montagem dos tubos na bancada de soldagem.....	69
Figura 32 - Posicionamento da mesa no momento da soldagem.....	70
Figura 33 – Desenho esquemático dos passes de raiz realizados para as energias selecionadas. a) Passe de raiz e enchimento da junta realizado com energia de 0,5 kJ/mm, b) Passe de raiz realizado com energia de 0,5 kJ/mm e enchimento da junta realizado com energia de 1,0 kJ/mm e c) Passe de raiz e os dois primeiros cordões de solda realizados com energia de 0,5 kJ/mm e enchimento da junta realizado com energia de 2,0 kJ/mm. .	71
Figura 34 – Posicionamento da tocha para o passe de raiz.....	72
Figura 35 – Amostras resultantes da soldagem multipasse pelo processo MIG/MAG. Separadas pelo pontilhado em amarelo as regiões retiradas para serem submetidas aos ensaios de corrosão. Em pontilhado vermelho os passes resultantes de cada energia utilizada. a) Soldagem com energia de 0,5 kJ/mm, b) Soldagem com energia de 1,0 kJ/mm e c) Soldagem com energia de 2,0 kJ/mm.	76
Figura 36 – Regiões das amostras soldadas pela soldagem multipasse pelo processo MIG/MAG submetidas aos ensaios de imersão em emulsões de petróleo.....	80
Figura 37 - Exemplos de imagens obtidas por microscopia ótica da zona fundida da amostra soldada pelo processo MIG/MAG com energia de 0,5 kJ/mm e sua respectiva imagem segmentada para quantificação. (a) e (b) Passe de raiz; (c) e (d) Passe de enchimento; (e) e (f) Passe de acabamento. Ataque: Behara. Aumento: 500x.	83
Figura 38 - Exemplos de imagens obtidas por microscopia ótica da zona fundida da amostra soldada pelo processo MIG/MAG com energia de 1,0 kJ/mm e sua respectiva imagem segmentada para quantificação. (a) e (b) Passe de raiz; (c) e (d) Passe de enchimento; (e) e (f) Passe de acabamento. Ataque: Behara. Aumento: 500x.	84
Figura 39 - Exemplos de imagens obtidas por microscopia ótica da zona fundida da amostra soldada pelo processo MIG/MAG com energia de 2,0 kJ/mm e sua respectiva	

imagem segmentada para quantificação. (a) e (b) Passe de raiz; (c) e (d) Passe de enchimento; (e) e (f) Passe de acabamento. Ataque: Behara. Aumento: 500x.	85
Figura 40 - Análise de variância aplicada na avaliação do efeito da energia de soldagem sobre o percentual de ferrita na zona fundida de tubos de parede grossa (18 mm) soldados pelo processo MIG/MAG.....	86
Figura 41 - Percentual médio de ferrita e desvio padrão para o passe de enchimento das amostras soldadas pelo processo MIG/MAG.	87
Figura 42 - (a) Microestrutura da zona fundida na interface entre o passe de raiz e o 2º indicando um aparente aumento da fração de austenita (fase clara) em relação à ferrita (fase escura). (c) e (d) Microestruturas típicas para a zona fundida do passe de raiz, apresentando austenita alotriomórfica de contorno de grão, austenita de Widmanstätten, austenita intragranular, e ilhas de austenita secundária. Ataque: Solução de 40% HNO ₃ ..	89
Figura 43 - (a) Microestrutura típica da zona fundida da região do passe de enchimento (meia espessura) de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S32760 (Zeron 100) soldado com metal de adição AWS ER2594 (MIG/MAG). (b) Micrografia indicando a formação de ilhas de austenita secundária. (c) Detalhes da ilhas de austenita secundária (γ_2) precipitadas intragranularmente na matriz ferrítica. A reduzida dimensão de muitos dos precipitados indica que o ciclo de aquecimento e resfriamento não favoreceu o completo crescimento de austenita secundária (γ_2). Ataque: Solução de 40% HNO ₃	90
Figura 44 - (a) Idem anterior mostrando região com maior presença de ilhas de austenita secundária (γ_2). (b) Micrografia indicando a formação de ilhas de austenita secundária (círculos pontilhados). (c) Detalhes de uma ilha de austenita secundária (γ_2) intragranular. Ataque: Solução de 40% HNO ₃	91
Figura 45 - (a) e (b) Microestrutura típica da zona fundida do passe de acabamento. (c) Partículas com morfologia cúbica precipitadas no interior do grão ferrítico. (d) Detalhe ampliado das partículas cúbicas. Prováveis nitretos de cromo (Cr ₂ N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas (retângulos pontilhados). Ataque: Solução de 40% HNO ₃	92
Figura 46 - Imagem de MEV obtida no modo BSE evidenciando regiões claras por contraste de número atômico (contraste Z). Zonas brilhantes correspondem à precipitação de fase σ , a qual nucleia a partir da interface α/γ e cresce para o interior do grão ferrítico. Fases observadas nos passes de raiz e enchimento. Quantidade de precipitados incipiente. Sem ataque.	94
Figura 47 - (a) Microestrutura típica para a zona fundida do passe de raiz, apresentando austenita alotriomórfica de contorno de grão, austenita de Widmanstätten, austenita intragranular, e ilhas de austenita secundária. (b) Detalhe de ilha de austenita secundária. Ataque: Solução de 40% HNO ₃	95

Figura 48 - (a) Microestrutura típica da zona fundida da região do passe de enchimento (meia espessura). (c) Ilha de austenita secundária (γ_2) precipitadas intragranularmente na matriz ferrítica. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .	96
Figura 49 - (a) e (b) Microestrutura típica da zona fundida do passe de acabamento. (c) Partículas com morfologia cúbica precipitadas no interior do grão ferrítico. (d) Detalhe ampliado das partículas cúbicas. Prováveis nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas (retângulos pontilhados). Ataque: Solução de 40% HNO_3 .	97
Figura 50 - (a) Microestrutura da zona fundida do passe de raiz indicando um aumento da fração de austenita (fase clara) em relação à ferrita (fase escura). (b) Detalhe de ilhas de austenita secundária. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .	99
Figura 51 - (a) Microestrutura típica da zona fundida da região do passe de enchimento (meia espessura). (b) Ilha de austenita secundária em estágio final de crescimento. (c) Detalhes de ilha de austenita secundária (γ_2) precipitadas intragranularmente na matriz ferrítica. A reduzida dimensão de muitos dos precipitados indica que o ciclo de aquecimento e resfriamento não favoreceu o completo crescimento de austenita secundária (γ_2). (d) Detalhe ampliado das partículas de γ_2 nucleadas ao redor de inclusões não-metálicas. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .	100
Figura 52 - Imagem de MEV obtida no modo BSE evidenciando regiões claras por contraste de número atômico (contraste Z). Zonas brilhantes correspondem à precipitação de fase σ , a qual nucleia a partir da interface α/γ e cresce para o interior do grão ferrítico. Precipitação observada a partir do 2º e 3º passes, não sendo observada a precipitação de fase σ no passe de raiz. Sem ataque.	101
Figura 53 - (a) e (b) Microestruturas típicas da zona fundida do passe de acabamento. (c) Partículas com morfologia cúbica precipitadas no interior do grão ferrítico. (d) Detalhe ampliado das partículas cúbicas. Prováveis nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas (retângulos pontilhados). Ataque: Solução de 40% HNO_3 .	102
Figura 54 - (a) e (c) Microestruturas típicas do passe de raiz da amostra soldada com 0,5 kJ/mm. (b) e (d) Precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) no interior da ferrita e alguma austenita secundária (γ_2) intergranular. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .	104
Figura 55 - (a) Microestrutura típica do passe de acabamento da amostra soldada com 0,5 kJ/mm. (b) e (c) Precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) no interior da ferrita e nos contornos de grão. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .	105
Figura 56 - (a) Microestrutura típica do passe de raiz. (b) Precipitação de austenita secundária (γ_2) intragranular.	106
Figura 57 - (a) Microestrutura típica do passe de acabamento da amostra soldada com 1,0 kJ/mm. (b) Leve precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) no interior da ferrita.	107

Figura 58 - (a) Microestrutura da ZAC do passe de raiz. (b) Precipitação intergranular de austenita secundária e intragranular de nitretos de cromo. (c) Contorno de grão de ferrita decorado com austenita secundária (γ_2) e nitretos Cr_2N . Crescimento de austenita secundária (γ_2) a partir de austenita primária (γ) e pequenos precipitados de Cr_2N na interface α/γ_2	108
Figura 59 - Imagem de MEV obtida no modo BSE da ZAC da amostra soldada com 2,0 kJ/mm. Por contraste de número atômico é possível identificar a presença de fase σ	109
Figura 60 - (a) Microestrutura típica da ZAC da região do topo da junta (região de acabamento). (b) Precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) intragranular. (c) Observa-se ainda austenita secundária (γ_2) e nitretos Cr_2N nos contornos de grão ferríticos. (d) No detalhe, a precipitação de austenita secundária (γ_2) no contorno de grão e a presença Cr_2N no interior da austenita, indicando o provável crescimento da γ_2 a partir do Cr_2N , e ainda a precipitação de Cr_2N na interface α/γ_2	110
Figura 61 – Curvas de polarização da Zona Fundida da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 60 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.	113
Figura 62 - Curvas de polarização da Zona Afetada pelo Calor da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 60 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.....	114
Figura 63 – ANOVA realizada para o potencial de corrosão (E_c) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.....	116
Figura 64 - ANOVA realizada para o potencial de passivação (E_p) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.....	117
Figura 65 - ANOVA realizada para o potencial de quebra (E_q) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.....	118
Figura 66 - Curvas de polarização da Zona Fundida da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 120 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.....	119
Figura 67 - Curvas de polarização da Zona Afetada pelo Calor da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 120 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.....	120
Figura 68 - ANOVA realizada para o potencial de corrosão (E_c) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10,71%) de NaCl.....	122
Figura 69 - ANOVA realizada para o potencial de passivação (E_p) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10,71%) de NaCl.....	123

Figura 70 - ANOVA realizada para o potencial de quebra (E_q) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10,71%) de NaCl.....	124
Figura 71 - Curvas de polarização da Zona Fundida da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 240 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.....	125
Figura 72 - Curvas de polarização da Zona Afetada pelo Calor da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 240 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.....	126
Figura 73 - ANOVA realizada para o potencial de corrosão (E_c) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.....	128
Figura 74 - ANOVA realizada para o potencial de passivação (E_p) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.....	129
Figura 75 - ANOVA realizada para o potencial de quebra (E_q) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.....	130
Figura 76 – Ensaio de EPR-DL realizado na ZF do Passe de Raiz da Junta com Energia de 0,5 kJ/mm.	131
Figura 77 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZF do Passe de Raiz da Junta com Energia de 1,0 kJ/mm.....	132
Figura 78 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZF do Passe de Raiz da Junta com Energia de 2,0 kJ/mm.	132
Figura 79 – Efeito da Energia de Soldagem sobre Ir/Ia da ZF do Passe de Raiz da Junta.	134
Figura 80 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZAC do Passe de Raiz da Junta com Energia de 0,5 kJ/mm.	135
Figura 81 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZAC do Passe de Raiz da Junta com Energia de 1,0 kJ/mm.	135
Figura 82 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZAC do Passe de Raiz da Junta com Energia de 2,0 kJ/mm.	136
Figura 83 - Efeito da Energia de Soldagem sobre Ir/Ia da ZAC do Passe de Raiz da Junta.	137
Figura 84 – Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZF da região da raiz da solda realizada com a energia de 0,5 kJ/mm.	138
Figura 85 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZF da região da raiz da solda realizada com a energia de 1,0 kJ/mm.	139
Figura 86 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZF da região da raiz da solda realizada com a energia de 2,0 kJ/mm.	139

Figura 87 - Efeito da Energia de Soldagem sobre a Temperatura crítica de pite da ZF do Passe de Raiz da Junta.	141
Figura 88 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZAC da região da raiz da solda realizada com a energia de 0,5 kJ/mm.	142
Figura 89 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZAC da região da raiz da solda realizada com a energia de 1,0 kJ/mm.	142
Figura 90 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZAC da região da raiz da solda realizada com a energia de 2,0 kJ/mm.	143
Figura 91 - Efeito da Energia de Soldagem sobre a Temperatura crítica de pite da ZAC do Passe de Raiz da Junta.	144
Figura 92 – Base montada a fim de promover um maior contato da amostra com a solução. a) Vista superior da base com placas de vidro, b) Vista frontal da base montada, c) Vista superior do béquer com a amostra e a solução de cloreto de ferro e d) Vista frontal do béquer com a amostra e a solução de cloreto de ferro.	146
Figura 93 – Ensaio realizado no banho ultratermostático. a) Béqueres cobertos com pires a fim de evitar tanto a evaporação da solução de cloreto de ferro quanto a entrada da água no interior do béquer e b) Banho fechado a fim de evitar a evaporação da água utilizada para o aquecimento.	147
Figura 94 – Resultado do ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro para as amostras soldadas com 0,5 kJ/mm. a) Amostra antes do ensaio, b) Face 1 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C e c) Face 2 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C.	148
Figura 95 - Resultado do ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro para as amostras soldadas com 1,0 kJ/mm. a) Amostra antes do ensaio, b) Face 1 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C e c) Face 2 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C.	149
Figura 96 - Resultado do ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro para as amostras soldadas com 2,0 kJ/mm. a) Amostra antes do ensaio, b) Face 1 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C e c) Face 2 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C.	150
Figura 97 – Diagramas de fase para emulsões obtidas com o Petróleo A e a) Solução salina com 60g/L de NaCl, b) Solução salina com 120g/L de NaCl e c) Solução salina com 240g/L de NaCl.	152
Figura 98 – Peças imersas nas emulsões de petróleo.	153
Figura 99 – Detalhe dos tubos de ensaio imersos em óleo, dentro do banho ultra termostático, a fim de evitar a evaporação e manter a temperatura uniforme.	153

Figura 100 – Microscopia dos pites encontrados na amostra soldada com a energia de 0,5kJ/mm submetida ao ensaio de imersão em emulsão preparada com solução salina de 240g/L e razão água/óleo de 10/90 (Condição E3 do Taguchi).....	154
Figura 101 - Microscopia dos pites encontrados na amostra soldada com a energia de 1,0kJ/mm submetida ao ensaio de imersão em emulsão preparada com solução salina de 120g/L e razão água/óleo de 50/50 (Condição E5 do Taguchi).....	155
Figura 102 - Microscopia dos pites encontrados na amostra soldada com a energia de 2,0kJ/mm submetida ao ensaio de imersão em emulsão preparada com solução salina de 60g/L e razão água/óleo de 50/50 (Condição E7 do Taguchi).....	156
Figura 103 – Microscopia dos pites nas amostras após o preparo metalográfico e ataque com solução de 40% de HNO ₃ realizado após os ensaios de imersão.	157
Figura 104 – Taguchi dos resultados de ensaio de imersão segundo o método menor melhor.	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de alguns aços inoxidáveis duplex laminados.....	24
Tabela 2 - Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis medidas a temperatura de 20 °C.	27
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de algumas ligas de AID e AISD.....	28
Tabela 4 - Fórmula química e faixa de precipitação de fases secundárias em AID.	43
Tabela 5 - Composição química do aço.	56
Tabela 6 - Variáveis utilizadas para planejamento experimental da Polarização Eletroquímica.	75
Tabela 7 - Variáveis utilizadas para os Ensaios de Imersão.	80
Tabela 8 - Taguchi que será realizado nos ensaios de imersão.	81
Tabela 11 - Média e desvio-padrão dos valores de E_c , E_p e E_q da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.	115
Tabela 12 - Média e desvio-padrão dos valores de E_c , E_p e E_q da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10, 71%) de NaCl.	121
Tabela 13 - Média e desvio-padrão dos valores de E_c , E_p e E_q da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.	127
Tabela 14 – Valores médios e de desvio padrão de I_r/I_a , em função da energia de soldagem para a região da ZF do passe de raiz da junta.	134
Tabela 15 - Valores médios e de desvio padrão de I_r/I_a , em função da energia de soldagem para a região da ZAC do passe de raiz da junta.....	137
Tabela 16 - Valores médios e de desvio padrão de Temperatura crítica de pite, em função da energia de soldagem para a região da ZF do passe de raiz da junta. ...	141
Tabela 17 - Valores médios e de desvio padrão de Temperatura crítica de pite, em função da energia de soldagem para a região da ZAC do passe de raiz da junta.	144

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

O petróleo possui grande importância para a sociedade moderna, pois além de ser a principal fonte de energia, é também uma indispensável fonte de matéria-prima para diversas indústrias. É de extremo interesse o conhecimento do comportamento de juntas de aços inoxidáveis utilizados no transporte e processo do petróleo por estas indústrias.

Recentemente houve a descoberta de grandes reservatórios de petróleo em uma região denominada de camada pré-sal, e apesar de não se ter ainda informações completas sobre o volume de petróleo total desta região, estimativas da Petrobras apontam para reservas que totalizam 12 bilhões de barris de petróleo e gás nas bacias de Santos e Campos. No Espírito Santo existe ainda outra reserva com mais 2 bilhões de barris. Tais descobertas podem dobrar as reservas de petróleo e gás do Brasil e elevar o patamar do Brasil frente aos demais países produtores de petróleo. Embora em alguns casos os petróleos encontrados sejam de boa qualidade, muitos campos apresentam forte grau de corrosividade devido a grande quantidade de CO₂ presente no interior do reservatório. Além disso, a Petrobras conta ainda com inúmeros reservatórios contendo petróleo pesado com elevados teores de impurezas que tornam o meio extremamente agressivo aos materiais dos dutos e equipamentos de processos utilizados nas unidades produtoras e de refino da Petrobras.

Devido a tais fatores, a Petrobras tem preferido à utilização de aços inoxidáveis duplex e superduplex na fabricação de equipamentos e tubulações do *topside* das plataformas de petróleo que serão usadas na produção do petróleo do pré-sal, por apresentarem excelentes combinações entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, para suportar a alta agressividade dos fluidos nas mais diversas etapas da produção, do processamento e do transporte do petróleo e seus derivados. Todavia, aspectos de fabricação podem alterar as características originais destes materiais e afetar significativamente o desempenho dos mesmos. Neste sentido, a soldagem tem papel de destaque, pois é o principal método de

fabricação empregado. O processo de soldagem utilizado para união destes aços interfere diretamente nas propriedades dos mesmos, logo, estes materiais muitas vezes apresentam vida útil abaixo do que é esperado, o que pode representar relevantes prejuízos devido ao custo de fabricação do componente ou equipamento e, principalmente, devido ao custo associado ao tempo de parada da unidade.

Em virtude da importância das informações associadas aos procedimentos de fabricação e de reparo por soldagem de aços inoxidáveis duplex e superduplex, é de extrema necessidade o conhecimento sobre o comportamento das juntas soldadas destes materiais quando expostas ao contato com meios corrosivos contendo elevadas concentrações de cloreto, característicos do pré-sal. Com base nas informações expostas, propõe-se a realização deste estudo, com o objetivo de produzir informações sobre o comportamento do aço inoxidável superduplex UNS S32760 em condições mais realistas e próximas dos problemas que deverão ser enfrentados pelas plataformas em operação.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é investigar os efeitos da soldagem multipasse pelo processo MIG/MAG em juntas de topo em tubos de diâmetro de 200 mm e espessura de parede de 18 mm de aços inoxidáveis superduplex sobre as características microestruturais e comportamento de resistência à corrosão em emulsões à base de petróleo. Especificamente, os objetivos deste trabalho são:

- ✓ Avaliar o efeito da energia de soldagem e do número de passes sobre a resistência à corrosão das juntas soldadas.
- ✓ Investigar o efeito da razão entre as proporções de água e óleo das emulsões sobre o comportamento corrosivo do meio em relação às juntas soldadas.
- ✓ Avaliar o efeito das concentrações de sais, especialmente em relação aos íons cloretos, sobre a susceptibilidade à corrosão das soldas.
- ✓ Determinar a temperatura crítica de pite para a zona fundida e zona afetada pelo calor da região da raiz da solda.
- ✓ Identificar os pontos críticos de susceptibilidade à corrosão ao longo das diversas regiões das soldas.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Aços inoxidáveis, Aços inoxidáveis duplex e superduplex

Os aços inoxidáveis são definidos como ligas ferrosas com teor de carbono controlado e com teor de Cromo igual ou superior a 12% (em peso). Dos aperfeiçoamentos realizados, talvez o mais importante, ocorreu no início do século XX, quando o problema, até então sem solução, da baixa resistência à corrosão que os objetos de ferro e aço apresentavam foi solucionado. Esta solução foi devido à presença do cromo, que confere a estes materiais uma alta resistência à corrosão, pois, quando submetidos à presença de oxigênio há formação de uma camada muito fina, aderente e protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3). A este mecanismo de proteção do aço inoxidável pela formação da camada de óxido denomina-se passivação. Os elementos molibdênio, níquel e nitrogênio, dissolvidos em solução sólida, expandem a faixa de passividade e tornam estes aços mais resistentes à corrosão. Porém, é um grande erro afirmar que os aços inoxidáveis são imunes a todos os tipos de corrosão, pois, sob condições onde há alta temperatura, meios agressivos e tensões, o filme passivador pode ser dissolvido, devido a precipitação de novas fases, ou se romper localmente, e assim, não mais se reconstruir.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) foram descritos primeiramente por Bain e Griffiths em 1926, mas se tornaram comercialmente disponíveis em 1930. Apesar de terem sido descobertos a mais de 80 anos, os AID ainda continuam em desenvolvimento. Estes aços são ligas bifásicas que apresentam a temperatura ambiente uma microestrutura formada por austenita (γ) e ferrita (α). Essas ligas possuem tipicamente em sua composição química: 18,5 a 29% de Cr, 5 a 10% de Ni; 0,3 a 3,2% de Mo e menos que 0,03% de C e são baseadas no sistema Fe-Cr-Ni, podendo ainda possuir pequenas adições de nitrogênio, tungstênio e cobre (NILSSON, 2007). A microestrutura resultante deste material é obtida devido à composição química e processamento termo-mecânico ao qual o mesmo é submetido durante seu processo de fabricação, logo em condições brutas de fabricação, o aço inoxidável duplex é composto por ferrita e austenita e em proporções, aproximadamente iguais (NILSSON, 2007).

2.2 Aços inoxidáveis superduplex

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD), surgiram devido o crescente interesse em aprimorar as propriedades dos aços inoxidáveis duplex (AID). Estes aços são conhecidos como uma variação dos AID, o que os diferenciam é o fato de possuírem o índice de resistência à corrosão por pites (PRE) acima de 40. Um maior detalhamento sobre o índice de resistência à corrosão será mostrado na seção 2.2.4. A Tabela 1 apresenta a composição química característica e o índice PRE de algumas ligas de AID e AISD.

Os AISD possuem maiores teores de Cr, Mo e N com uma composição típica de 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,3%N. Esta composição resulta em uma excelente combinação de propriedades como alta resistência mecânica e à corrosão, em especial à corrosão sob tensão em ambientes contendo H₂S (TABAN, 2008). Em indústrias de papel, petroquímicas, óleo e gás e em aplicações *off-shore*, nas quais essas propriedades e ainda a resistência à corrosão por pites são relevantes, estes aços estão ganhando espaço em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos (NILSSON, 2007; TABAN, 2008; RAMIREZ-LODÑO, 2001). Porém, os aços inoxidáveis duplex são menos apropriados que os austeníticos em aplicações em temperaturas acima de 250°C e abaixo de -50°C, devido ao comportamento frágil associado à fase ferrítica nessas temperaturas. Em baixas temperaturas esta fase pode absorver pouca energia na fratura devido à transição dúctil-frágil e em altas temperaturas ocorrem precipitações de fases deletérias que fragilizam e reduzem a resistência à corrosão.

Tabela 1 – Composição química de alguns aços inoxidáveis duplex laminados.

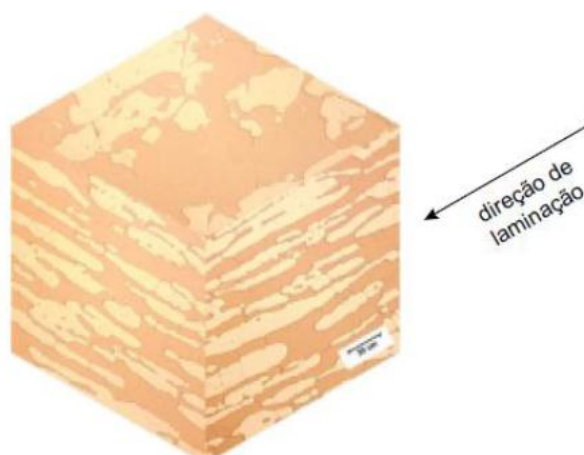
Designação			Composição química típica em peso (%)						PRE
UNS	DIN	Comercial	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	
S32304	1.4362	SAF 2304, UR 35N	23	4	0,1	0,1	-	-	24
S31803	1.4462	SAF 2205, UR 45N	22	5	2,8	0,15	-	-	32/33
S32205	1.4462	SAF 2205, UR 45N+	22, 8	6	3,3	0,18	-	-	35/36
S32550	1.4507	UR 52N, Ferralium	25	6,5	3	0,22	1,5	-	38/39
S31200	-	255 UR 47N	25	6,5	3	0,22	-	-	38/39
S31260	-	DP3	27	7	3	0,16	0,5	0,3	37
S32520	1.4507	UR 52N+	25	7	3,5	0,25	1,5	-	41
S32750	1.4410	SAF2507, UR 47N+	25	7	3,8	0,28	-	-	41
S32974	-	DP3W	25	7	3	0,27	-	2	39
S32760	1.4501	Zeron 100, UR 76N	25	7	3,5	0,24	0,7	0,7	40
-	-	DTS 25.7 NW	27	7,5	3,8	0,27	0,7	0,7	44
-	-	DTS 25.7 NW Cu	25	7,5	4	0,27	1,7	1	42,5

Fonte: KARLSSON, 1999.

2.2.1 Microestrutura dos AISD

Os AISD laminados são caracterizados por uma microestrutura composta por proporções aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ) dispostos como lamelas alternadas, conforme mostra a Figura 1.

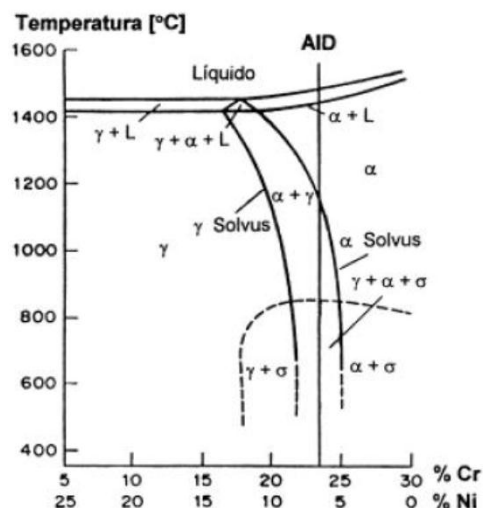
Figura 1 - Microestrutura do AISD UNS S32750 indicando ferrita (fase escura) e austenita (fase clara).



Fonte: Ramirez, 2001

Em geral, as ligas com microestrutura duplex são constituídas por uma maior razão de elementos ferritizantes em relação aos elementos austenitizantes, resultando assim, em uma solidificação completamente ferrítica, como mostra o diagrama pseudobinário na Figura 2. A partir da observação deste diagrama, pode-se perceber que os AID permanecem completamente ferríticos em altas temperaturas (acima da linha *solvus* da ferrita), com a nucleação e crescimento de austenita ocorrendo com o resfriamento da liga (abaixo da linha *solvus* da ferrita) resultando em uma estrutura bifásica ferrita/austenita a temperatura ambiente. (NILSSON,1992; KARLSSON, 1999; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Figura 2 - Seção do diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni para teor de Fe de 70%.



Fonte: Menezes, 2005.

A decomposição de ferrita em austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$) em uma estrutura duplex ocorre em grande parte por um processo difusional de nucleação e crescimento em temperaturas elevadas (650 - 1200°C). Porém, evidências de transformação martensítica são encontradas quando este processo ocorre a baixas temperaturas (300 - 650°C). (SOUTHWICK e HONEYCOMBE, 1991).

O balanço de fases encontrado em um AID, ou seja, a proporção de ferrita e austenita é dependente da composição química e do processamento termomecânico ao qual esta liga foi submetida. Logo, para obter uma microestrutura balanceada em um AID laminado, o processo de laminação é realizado no campo bifásico seguido de um tratamento térmico de solubilização que varia na faixa de temperatura de 1050 a 1150°C, e um resfriamento rápido até a temperatura ambiente a fim de evitar a formação de fases secundárias. Assim, considerando que a composição química da liga foi previamente ajustada, inclusive pelo incremento de elementos estabilizadores da austenita, tem-se uma microestrutura bifásica em que a fração volumétrica de ferrita varia entre 45 e 50%. (MENEZES, 2005; MUTHUPANDI *et al.*, 2005).

Recentemente, tem sido realizado o desenvolvimento de ligas superduplex com alta concentração de Mn e N, que são elementos austenizantes,

em detrimento da concentração de Ni. Tal relação baseia-se na redução dos altos custos relacionados ao Ni. XIAO *et al.*,(2009), concluíram que um AISD de composição 25% Cr – 2% Ni – 3% Mo – 10% Mn – 0,5% N apresenta melhor resistência mecânica e resistência à corrosão que o UNS S32750, além de possuir um menor custo de produção.

2.2.2 Propriedades físicas

Devido à presença de ferrita, os AID e os AISD são ferromagnéticos, apresentam coeficiente de expansão térmica próximo aos dos aços inoxidáveis ferríticos e possuem maior condutividade térmica que os aços inoxidáveis austeníticos, que em conjunto com baixa expansão térmica, os tornam bons candidatos à utilização em trocadores de calor. Contudo, podem ser aplicados em diversas situações, como por exemplo, em vasos de pressão, onde devem ser utilizados juntamente com aço carbono (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Tabela 2 - Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis medidas a temperatura de 20 °C.

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

Fonte: Lippold e Kotecki, 2005.

2.2.3 Resistência mecânica

Os AISD possuem uma resistência ao escoamento significativamente maior que os aços inoxidáveis austeníticos. A Tabela 3 mostra as propriedades mecânicas de algumas ligas AID e AISD. A maioria dos AID atuais possuem uma boa tenacidade e ductilidade, mas sofrem uma transição dúctil-frágil quando submetidos a baixas temperaturas, tornando-os inapropriados para aplicações em temperaturas criogênicas (KARLSSON, 1999).

As boas propriedades destas ligas são dependentes do balanço microestrutural entre ferrita/austenita. Por ser uma fase muito dúctil, um acréscimo na quantidade de austenita reduz o limite de resistência ao escoamento e aumenta o limite de resistência à tração e tenacidade (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; ESTEBAN, IZA-MENDIA e GUTIERREZ, 2007).

Tabela 3 - Propriedades mecânicas mínimas especificadas de algumas ligas de AID e AISD.

Classificação UNS	Limite de resistência ao Escoamento (σ_Y) [MPa]	Limite de resistência à tração (σ_r) [MPa]	Alongamento [%]	Dureza [HB]
S31200	450	690	25	280
S31500	440	630	30	290
S31803	450	620	25	290
S32304	400	600	25	290
S32550	550	760	15	297
S32750	550	800	15	310
S32760	550	750	25	270
S32900	485	620	20	271
S32950	485	690	20	290
S31200	450	690	25	280

Fonte: Esteban, Iza-Mendia e Gutierrez, 2007.

2.2.4 Resistência à corrosão por pites

A principal diferença entre os AID e os AISD são as concentrações de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio que essas ligas apresentam, sendo que alguns destes elementos interferem diretamente na resistência à corrosão por pites, que é uma forma de ataque corrosivo em ambientes contendo íon cloreto (Cl^-). A resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis dependerá fortemente dos teores de Cr, Mo e N. O “Pitting Corrosion Equivalent”, conhecido como PRE, representa um número empírico utilizado para caracterizar a resistência à corrosão por pites em ambientes contendo cloretos.

Nesses aços, os elementos de liga atuam da seguinte forma: O cromo e o níquel são os elementos fundamentais no sentido de conferir a resistência à corrosão; O molibdênio, entre 2,0 - 5,0% melhora a resistência à corrosão localizada (por pites), a corrosão generalizada e a corrosão em frestas; O nitrogênio, entre 0,1 e 0,4%, melhora a resistência à corrosão localizada, além de aumentar a resistência mecânica; O cobre, acima de 2%, melhora a resistência à corrosão e favorece o endurecimento por precipitação; O tungstênio, até 3%, também melhora a resistência à corrosão; O manganês, até 2%, aumenta a resistência à corrosão e a resistência ao desgaste abrasivo; O silício, até 1%, além de melhorar a resistência à corrosão, melhora também a resistência ao calor e ao desgaste; O carbono, até 0,08%, aumenta a resistência mecânica e a resistência ao desgaste.

Outros elementos, como o cobalto, o nióbio, o titânio e o alumínio podem ser adicionados: o cobalto melhora a soldabilidade e a resistência ao desgaste; o nióbio melhora a resistência à corrosão e ao desgaste; o titânio e o alumínio favorecem o endurecimento por precipitação.

O grau de resistência à corrosão por pites (PRE) é apresentado de acordo com a composição química das ligas e é calculado através da Equação 1 (GREGORI e NILSSON, 2002):

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + (3,3 \times \% \text{Mo}) + (16 \times \% \text{N})$$

Equação 1

Porém, com o desenvolvimento de pesquisas com estes materiais outros elementos passaram a ser considerados neste cálculo. Alguns autores consideraram uma nova abordagem como PREW, (MUÑOZ e ODRIOZOLA, 2008):

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + \frac{1}{2} \times \%W) + (16 \times \%N) \quad \text{Equação 2}$$

Assim, os AID cujos valores do PREN forem da ordem de 35 a 40, constituem a família dos aços inoxidáveis duplex e aqueles cujos PREN forem superiores a 40, constituem a família dos inoxidáveis superduplex.

Nos AID a resistência à corrosão por pites é afetada pela precipitação de fases deletérias, que são ricas em cromo e molibdênio e causam empobrecimento desses elementos nas regiões vizinhas, favorecendo a formação de pites de corrosão nessas regiões (KARLSSON, 1999).

2.3 Soldagem dos aços inoxidáveis

Devido à grande utilização dos AID e dos AISD em diversos setores industriais, a soldagem destas ligas é muitas vezes necessária. Devido às transformações causadas por processos termomecânicos, as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destas ligas podem ser comprometidas. Por este motivo a soldabilidade dos AID tem sido objeto de ampla investigação. Desta forma, os AID modernos têm sido desenvolvidos para terem uma excelente soldabilidade. No entanto, existem alguns cuidados que devem ser tomados durante a soldagem, para manter as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão que estes materiais possuem (LONDOÑO, 2001). Problemas relacionados às trincas a quente (como trincas de solidificação e trincas por liquação, por exemplo) e a frio (como as trincas por hidrogênio) não são comuns na soldagem destas ligas. Porém, as propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão dos AISD após a soldagem são dependentes das transformações de fases ocorridas e da microestrutura resultante, principalmente devido ao aporte térmico empregado.

O aporte térmico influenciará na possibilidade de precipitação de fases intermetálicas, devido à velocidade de resfriamento da região submetida ao calor. Quanto maior o aporte térmico, menor será a velocidade de resfriamento e mais tempo haverá para a precipitação de algumas fases deletérias, exceto para os nitretos de cromo que normalmente precipitam quando ocorre o resfriamento rápido. Estas fases tendem a prejudicar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. Porém, o aporte térmico também não pode ser muito baixo, ou seja, ele deve ser alto o suficiente para promover o balanço microestrutural adequado entre as fases ferrita e austenita na zona fundida. Assim, os procedimentos de soldagem devem ser seguidos de forma a não prejudicar as propriedades destas ligas.

2.3.1 Processos de soldagens

Os AID e AISD geralmente têm boa soldabilidade e podem ser soldados utilizando a maioria dos processos de soldagem (IMOA, 2009):

- ✓ (SMAW) Shielded Metal Arc Welding - Soldagem a arco com eletrodos revestido;
- ✓ (GTAW) Gas Tungsten Arc Welding – Soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa;
- ✓ (GMAW) Gas Metal Arc Welding – Soldagem a arco com proteção gasosa;
- ✓ (FCAW) Flux Cored Arc Welding – Soldagem a arco com arame tubular;
- ✓ (PAW) Plasma Arc Welding - Soldagem a plasma;
- ✓ (SAW) Submerged Arc Welding - Soldagem a arco submerso;
- ✓ Outros, laser, solda por resistência, solda de alta frequência.

Visto que no presente trabalho o processo de soldagem utilizado para união dos tubos de AISD foi o MIG/MAG, um melhor detalhamento deste processo será apresentado a seguir.

2.3.1.1 Soldagem MIG/MAG

O processo utilizado neste trabalho foi o MIG/MAG, que é um processo da soldagem cuja a fonte de calor é um arco elétrico mantido entre a extremidade de um arame nu consumível, alimentado continuamente, e a peça a soldar. A proteção da região da solda é feita por atmosfera protetora de gás inerte ou ativo ou mistura deles. A nomenclatura MIG/MAG é um acrograma advindo do inglês, onde MIG significa *Metal Inert Gas* (proteção por um gás, ou mistura de gases, inerte) e MAG representa *Metal Active Gas* (que pode ser um único gás ativo ou uma mistura de gases ativos com gases inertes). Por ser esta nomenclatura algumas vezes inconsistente, normalmente se referencia o processo como MIG/MAG ou por outra sigla adotada pela *American Welding Society*, a saber, GMAW, que significa Gas Metal Arc Welding. Estas duas nomenclaturas abrangem qualquer tipo de gás de proteção (SCOTTI, 2008).

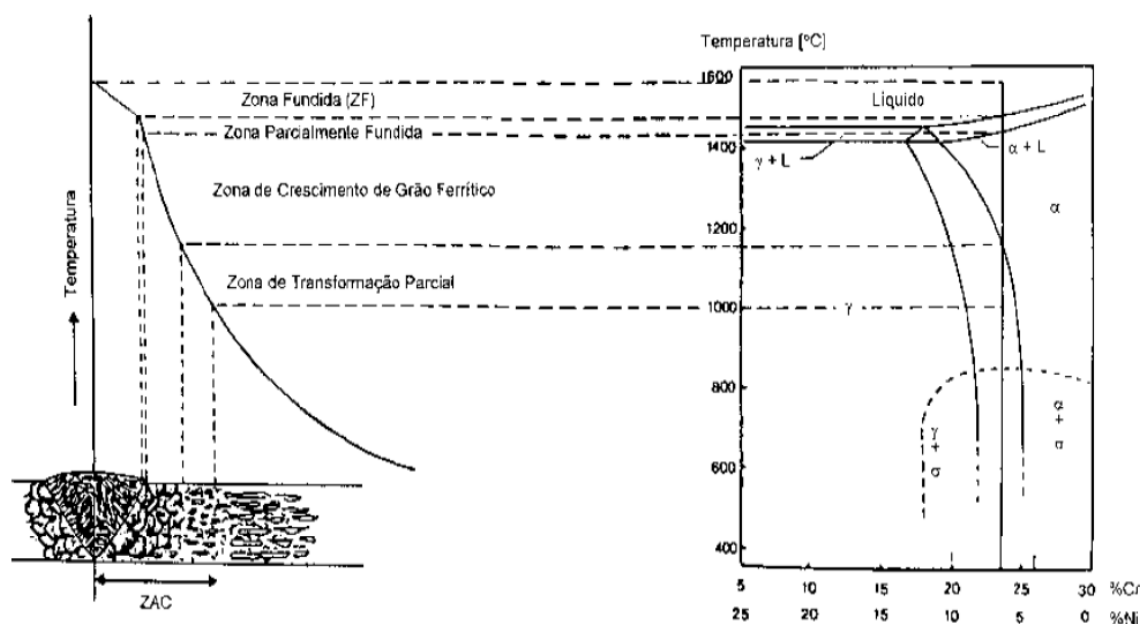
A função do gás de proteção é evitar a contaminação do arame, das gotas de metal fundido em transferência e da poça de fusão pelos gases da atmosfera. Outra função importante do gás de proteção é de ser o meio ionizante, proporcionando propriedades na estabilidade do arco e controlando a transferência metálica, consumo do eletrodo e fusão do metal de base (SCOTTI, 2008).

É possível soldar com o processo MIG/MAG em todas as posições, de forma automática ou semiautomática. Os consumíveis utilizados são basicamente, o arame eletrodo e o gás de proteção. O arame eletrodo empregado, geralmente, apresenta composição química próxima à do metal de base. Uma das principais necessidades deste processo, para garantir a boa qualidade da solda, é de manter o comprimento do arco constante, e para tanto é necessário que sejam estabelecidos parâmetros de soldagem adequados que garantam um equilíbrio entre taxa de fusão e velocidade de alimentação do arame eletrodo.

2.3.2 Metalurgia da soldagem dos AISD

Quando o aço passa por um processo de soldagem, ocorre a formação de regiões bem características devido ao ciclo térmico e a repartição térmica decorrente da soldagem nestes materiais, como apresentado no diagrama esquemático da Figura 3.

Figura 3 - Diagrama esquemático que mostra as regiões de um AID soldado relacionando ao diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni.



Fonte: Atamert e King, 1992.

Analisando a Figura 3, podemos observar que há uma região onde a máxima temperatura é alcançada, nesta região o aço atinge o estado líquido e depois ocorre a solidificação, esta região é chamada de zona fundida (ZF). Adjacente a esta região, há uma zona muito pequena onde ocorre a fusão somente dos precipitados existentes que possuem um menor ponto de fusão do que o aço, chamada zona parcialmente fundida. Em seguida, há uma região que alcançou temperaturas que foram suficientes para a ocorrência de transformações metalúrgicas consideráveis, chamada de zona afetada pelo calor (ZAC), que na

figura está subdividida em duas zonas: zona de crescimento de grão ferrítico e zona de transformação parcial. As principais zonas de transformação serão descritas a seguir.

2.3.2.1 Zona Fundida

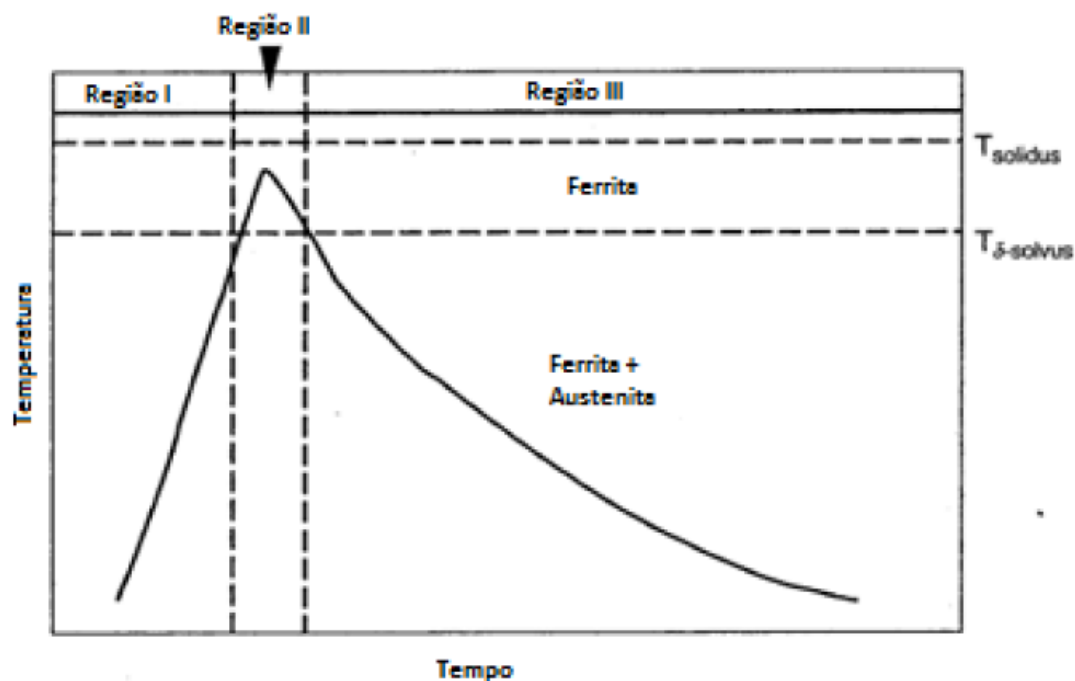
Uma das principais características desta região é a alta velocidade de resfriamento, logo a maior preocupação relacionada a esta região é o balanço microestrutural austenita/ferrita. A composição química do metal de adição e a energia de soldagem são os principais fatores que determinam o balanço microestrutural da ZF (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; MUTHUPANDI *et al.*, 2003).

A solidificação dos grãos na ZF ocorre de forma epitaxial e progride de uma condição de boa mistura dos elementos de liga para uma condição onde a microestrutura é controlada pela difusão (KARLSSON,1999). A microestrutura resultante consiste de uma matriz ferrítica com grãos de austenita precipitados em diferentes morfologias. MUTHUPANDI *et al.*, (2003) descrevem três morfologias da austenita na ZF: alotriomórfica de contorno de grão, placas laterais de Widmanstätten e austenita intragranular. Tais morfologias ocorrem devido às altas taxas de resfriamento.

2.3.2.2 Zona afetada pelo Calor

A ZAC é a região adjacente a ZF, onde as transformações metalúrgicas ocorrem no estado sólido. Estas transformações consistem, geralmente, no crescimento de grão ferrítico e na precipitação de fases secundárias, podendo ser explicadas com a ajuda do diagrama esquemático de um ciclo genérico na ZAC apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama esquemático de um ciclo térmico genérico na ZAC de um AID.



Fonte: Lippold e Kotecki, 2005.

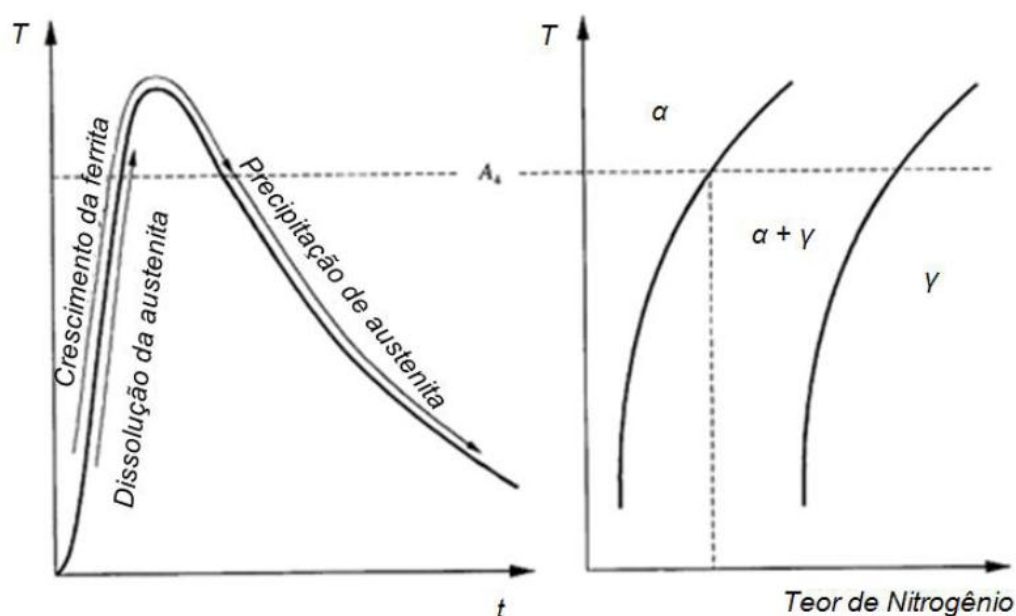
Durante o aquecimento, na região 1, o metal de base é aquecido à temperaturas que se aproximam da linha *solvus* da ferrita. Nesta faixa de temperatura a austenita começa a se transformar em ferrita através do processo de crescimento do grão ferrítico controlado pela difusão, até que a estrutura se torne completamente ferrítica. Nesta temperatura há também o início da dissolução de precipitados presentes na estrutura. (NILSSON, CHAI e KIVISÄKK, 2007; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; ATAMERT e KING, 1992).

Na região 2, acima da linha *solvus*, há o crescimento de grão ferrítico, similarmente ao rápido crescimento de grão observado em aços inoxidáveis ferríticos (KARLSSON,1999). Este crescimento é controlado pela composição química do AID, já que esta determina a temperatura da linha *solvus* da ferrita. Abaixo desta linha, na região 3, durante o resfriamento há a nucleação e crescimento de austenita e a precipitação de fases secundárias. A quantidade de austenita e precipitados dependerão da taxa de resfriamento (ATAMERT e KING, 1992).

A adição de nitrogênio exerce grande influência na microestrutura da ZAC, já que eleva a temperatura *solvus* da ferrita. Assim, como as ligas

superduplex possuem maiores teores de nitrogênio em relação às duplex, pode não haver uma ferritização completa da microestrutura durante o ciclo térmico de soldagem (Figura 6), dependendo da composição da liga, como indicado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática da evolução microestrutural na ZAC durante a soldagem. (HEMMER e GRONG, 1999).



Fonte: Hemmer e Grong, 1999.

2.3.3 Energia de soldagem

Um dos principais fatores que determinam o tempo de exposição à faixa de temperatura crítica na soldagem dos AID é a energia de soldagem. O termo energia de soldagem é definido pela Equação 3, sendo esta, a razão entre potência dissipada no arco elétrico que é dada pelo produto da tensão (U) e corrente de soldagem (I), e a velocidade de soldagem (V_{sold}). Assim, a energia de soldagem representa o calor gerado por unidade de comprimento (KOU, 2003).

$$E = \frac{U \times I}{V_{sol}} \quad (\text{kJ/mm}) \quad \text{Equação 3}$$

A utilização de uma energia de soldagem alta fará com que a ZF e a ZAC resfriem mais lentamente, favorecendo a precipitação de austenita, resultando em uma microestrutura mais balanceada. Porém, esta menor velocidade de resfriamento favorece a precipitação de fases intermetálicas. A utilização de uma energia de soldagem menor, conseqüentemente, resulta em uma velocidade de resfriamento maior, desfavorecendo a precipitação de austenita e, assim, resultando em uma microestrutura da ZF mais rica em ferrita (RAMIREZ, LIPPOLD e BRANDI, 2003). Em relação à precipitação de nitretos, LIAO (2001) observou uma maior densidade de Cr_2N na ZAC de um AID quando maiores velocidades de resfriamento foram utilizadas. Um limite prático para a soldagem dos AISD é a utilização da energia de soldagem na faixa de 0,5 – 1,5 kJ/mm. (RAMIREZ, LIPPOLD e BRANDI, 2003)

2.3.4 Transferência de calor na soldagem

Nesta seção não serão apresentados modelos matemáticos para os fenômenos de transferência de calor na soldagem, sendo apenas abordados aspectos necessários para o entendimento do processo e de suas conseqüências sobre os metais de um modo geral.

Nos processos de soldagem a arco elétrico, o calor necessário para fundir tanto o metal de base quanto o metal de adição é gerado pela potência do arco. Para uma determinada espessura do material de base, esta energia determina não só o volume da poça de fusão, mas também a velocidade de resfriamento e a temperatura máxima atingida na junta soldada. Como podemos observar pela Equação 3, pode-se aumentar a energia de soldagem, mantendo a tensão praticamente constante, de duas maneiras: aumentando a corrente de soldagem (I) ou pode-se ainda reduzir a velocidade de soldagem (V_{sold}).

Porém, nem toda a energia gerada pelo arco elétrico é transmitida para o metal de base. Neste processo há perdas, como por radiação e convecção para o meio circundante. Por este motivo, define-se a eficiência térmica do processo de

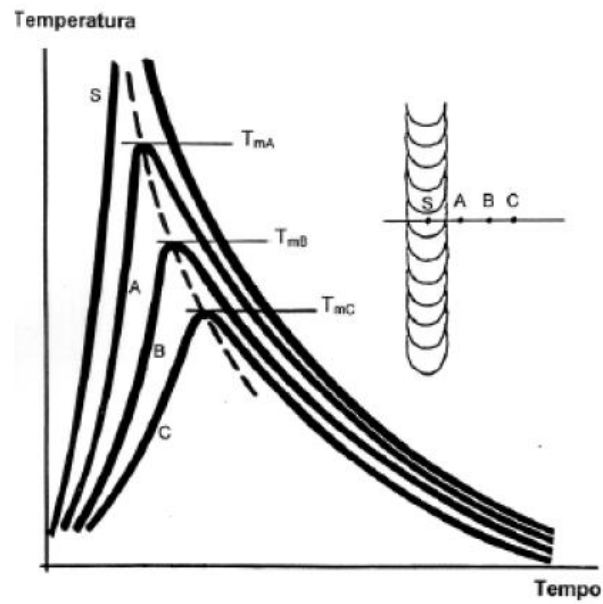
soldagem (η) como sendo a razão entre a energia efetivamente transmitida para o metal de base (E_p) e a energia gerada pelo arco elétrico (E), como representado na Equação 4 (KOU, 2003; EASTERLING, 1992).

$$\eta = \frac{E_p}{E} \quad \text{Equação 4}$$

O histórico térmico pelo qual uma junta soldada foi submetida, é composto pelos ciclos térmicos e pela repartição térmica. Este é determinado pelas propriedades físicas do material, pela geometria da junta, pela temperatura inicial do metal de base, pelo formato da fonte de calor, pela energia de soldagem líquida e etc.

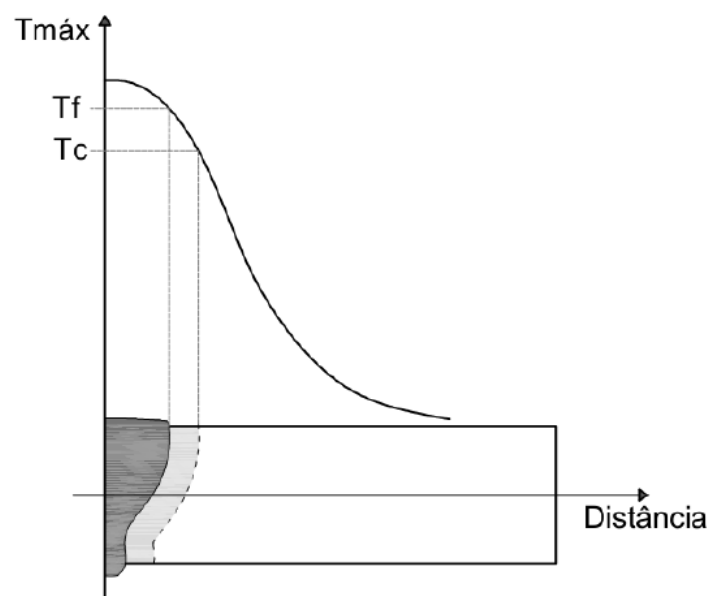
A Figura 6 mostra a representação gráfica de um ciclo térmico, o qual apresenta a variação da temperatura com o tempo, para determinados pontos da junta soldada. Por repartição térmica entende-se a variação da temperatura máxima dos ciclos térmicos em função da distância ao centro do cordão de solda (Figura 7). Ela determina a extensão da zona fundida (ZF) e da zona afetada pelo calor (ZAC). (RAMIREZ, 2001; KOU, 2003; EASTERLING, 1992).

Figura 6 - Ciclos térmicos em alguns pontos de uma junta soldada.



Fonte: Easterling, 1992.

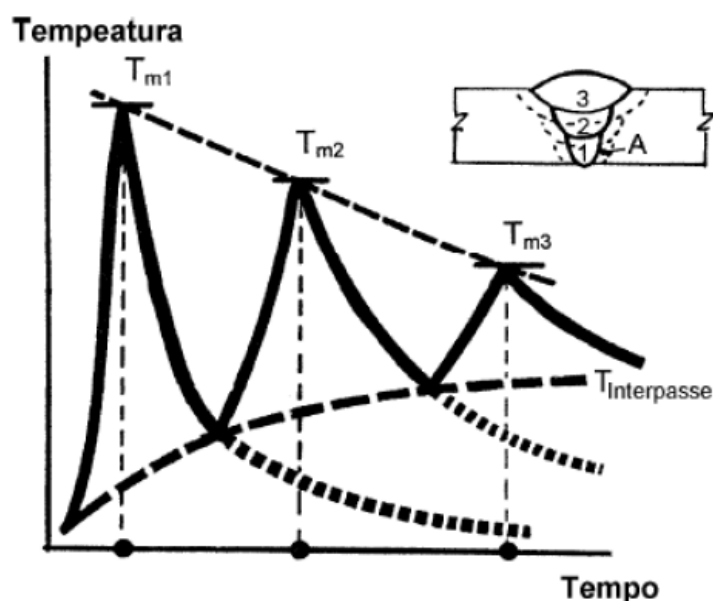
Figura 7 - Curva da repartição térmica em uma junta soldada.



Fonte: Easterling, 1992.

Durante a soldagem multipasse há a imposição de diversos ciclos térmicos. A Figura 8 apresenta, como exemplo, os ciclos térmicos para o ponto “A” na ZAC de uma junta soldada com três passes. Nestes casos, dependendo da liga soldada há o surgimento de um importante parâmetro: a temperatura de interpasse ($T_{\text{interpasse}}$). Esta é definida como a temperatura máxima entre os passes de soldagem, em um determinado ponto da junta. Na soldagem das ligas duplex e superduplex, por exemplo, recomenda-se que a temperatura máxima de interpasse seja de 150°C. (NILSSON, 1992; NILSSON, CHAI e KIVISÄKK, 2007; KARLSSON, 1999; LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Figura 8 - Sucessão de ciclos térmicos para um ponto “A” da ZAC de uma junta soldada com três passes.



Fonte: Easterling, 1992.

Do ponto de vista de fluxo de calor, a região crítica de uma junta soldada é a poça de fusão. Além disso, o fluxo de massa presente nesta região é suficiente para que um fluxo de calor por convecção seja estabelecido. Devido à complexidade dos fenômenos envolvidos no fluxo de calor da poça de fusão, os modelos que visam descrevê-los são bastante elaborados. Já para o estudo da

ZAC, devido à ausência de convecção, geralmente são usados modelos mais simples.

As condições de fluxo de calor na soldagem determinam os ciclos térmicos experimentados pelas diferentes regiões da junta soldada. Dependendo das propriedades físicas do material, espessura e do estado inicial (temperatura), estes ciclos térmicos podem acarretar em transformações microestruturais que podem ser críticas às propriedades do material (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; KOU, 2003; EASTERLING, 1992; GRANJON, 1991; TSAI e TSO, 1993).

2.3.5 Precipitações de fases induzidas pela soldagem

Os aços inoxidáveis duplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada, uma vez que a estrutura estável em altas temperaturas passou a ser metaestável à temperatura ambiente. Assim, para qualquer insumo de energia na forma de calor que receberem, sempre haverá uma forte tendência termodinâmica de buscar uma condição de equilíbrio mais estável, e isso implica em precipitações de fases secundárias.

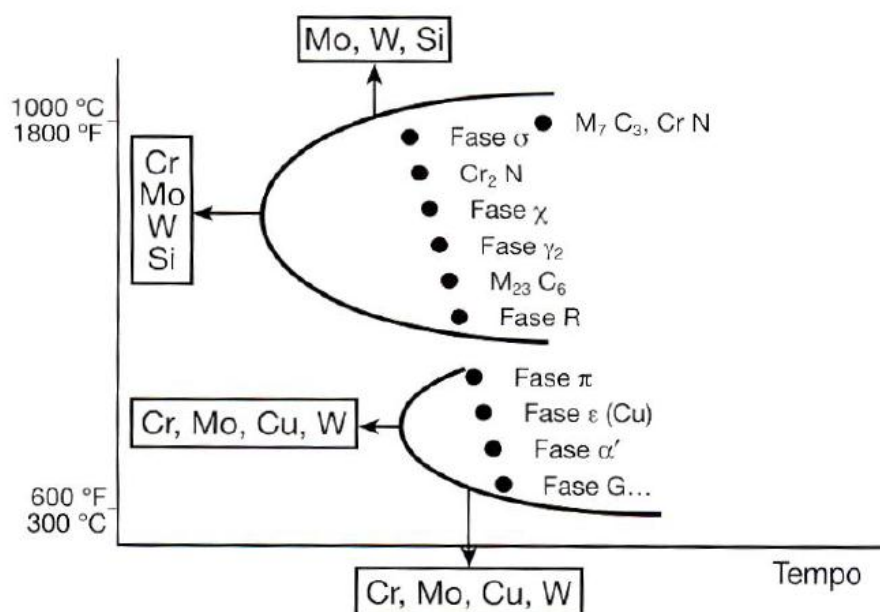
Algumas fases secundárias podem ser formadas em AID expostos a temperaturas na faixa de 300 - 1100°C em operações como tratamentos térmicos ou soldagem, por exemplo. Na soldagem, a zona afetada pelo calor (ZAC) e o reaquecimento da zona fundida (ZF) terão, invariavelmente, regiões que sofrerão exposição à temperaturas nas faixas em que ocorre a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N), fase σ , fase Chi e outras fases intermetálicas. A tendência de precipitação é fortemente afetada pela concentração de elementos de liga, podendo então variar significativamente entre diferentes ligas.

O diagrama esquemático Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) na Figura 9 mostra as faixas de temperatura de precipitação de fases secundárias. Este diagrama também mostra a influência de diferentes elementos de liga, como Cr, Mo, W, Cu e Si, ilustrando a maior susceptibilidade à formação de fases secundárias em AISD, já que possuem estes elementos de liga em maior quantidade. Nos AID que contém 22%Cr, a formação de fases intermetálicas após a soldagem é normalmente insignificante (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; FOURIE e ROBINSON, 1990). Porém, nos AISD, que contém 25%Cr ou mais, a formação de

fases intermetálicas é mais rápida e a ausência total de fases intermetálicas na ZAC devido à soldagem é improvável. (NILSSON 1992; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; FOURI e ROBINSON 1990)

A precipitação de fases durante a soldagem, tanto no metal de base quanto na zona fundida, tende a ser mais rápida que a prevista em tratamentos isotérmicos, porque além do processo de aquecimento e resfriamento produzido, a soldagem introduz tensões internas significantes no metal de base que podem acelerar a precipitação de fases (KARLSSON, 1999).

Figura 9 - Diagrama TTT esquemático e a influência dos elementos de liga na precipitação de fases secundárias em AID.



Fonte: Colpaert, 2008.

A precipitação de fases intermetálicas produz, geralmente, efeitos adversos nas propriedades dos AID. A maior preocupação relacionada a este fato reside na perda de tenacidade e de resistência à corrosão por pites, principalmente

nos AISD, já que estes são destinados a aplicações mais críticas (KARLSSON, 1999).

Tabela 4 - Fórmula química e faixa de precipitação de fases secundárias em AID.

Fase secundária	Fórmula química nominal	Faixa de temperatura
α'	-	300 - 550
σ	Fe-Cr-Mo	600 - 1000
Nitreto de Cromo	Cr_2N	700 - 900
Nitreto de Cromo	CrN	? - 1100
χ	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$	700 - 900
R	Fe-Cr-Mo	550 - 800
π	$\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$	550 - 600
T	-	55 - 650
M_7C_3	-	950 - 1050
M_{23}C_6	-	700 - 950

Fonte: Karlsson, 1999.

2.3.5.1 Fase sigma (σ)

A fase sigma provavelmente é a fase intermetálica mais indesejada e consequentemente a mais estudada que pode ocorrer nos AID. Caracteriza-se pela alta dureza, aproximadamente 940 HV ou 68 HRC, fragilidade e o alto teor de elementos como Cr, Mo, Si e W. Pode ser formada em sistemas binários, terciários e quaternários como: Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni-Mo, (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). A composição típica da fase σ nos AIDs se situa na faixa de 29-34% Cr, 3-5% Ni, 3-9% Mo e 0-7% W, dependendo da composição do aço e da temperatura de formação (KARLSSON, 1999; UME *et al.*, 1987, POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2005). A estrutura cristalina da fase sigma apresenta 30 átomos por célula unitária num arranjo tetragonal de corpo centrado complexo, de relação (c/a) próxima a 0,52.

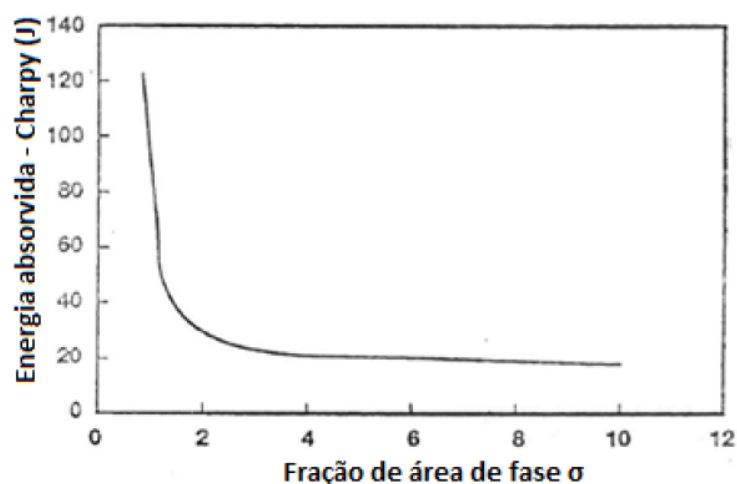
A precipitação de fase σ se dá tipicamente na faixa de temperatura entre 600 a 1000 °C preferencialmente nos contornos de grão ferrita/austenita. O mecanismo de precipitação é dado por uma transformação eutetóide: $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$

(LI, MIODOWNNIK e SAUNDERS, 2002). Por possuir uma composição parecida com a da ferrita, a precipitação de fase σ é acelerada, em geral, por elementos estabilizadores de ferrita como Cr e Mo, (LI, MIODOWNNIK e SAUNDERS, 2002).

Na soldagem dos AISD, a precipitação desta fase exige um tempo mais longo que os nitretos, por exemplo. Assim, a fase σ pode estar presente em regiões da ZAC e da ZF após o emprego de energias de soldagem elevadas, devido à menor velocidade de resfriamento nestas condições. NISHIMOTO, SAIDA e KATSUYAMA (2006) mostraram que, na soldagem multipasse, a fase σ se precipita preferencialmente nos contornos de grão austenita secundária/ferrita em regiões da ZF que foram reaquecidas.

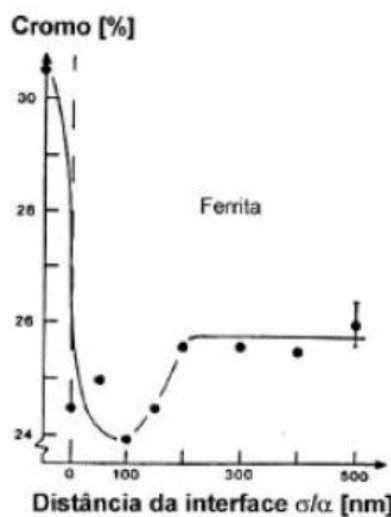
Como relatado anteriormente, a fase σ é uma fase muito dura e sua precipitação tem efeito significativo na redução da tenacidade. Pode-se observar na Figura 10 um gráfico que mostra a energia absorvida por um AISD com 25% Cr em relação à fração volumétrica de fase σ em um ensaio Charpy. A redução do limite de escoamento também é atribuída à precipitação de fase σ . A redução na resistência à corrosão provocada pela presença de fase σ ocorre devido a um mecanismo de empobrecimento de elementos passivadores, principalmente Cr e Mo, análogo ao da formação de nitretos (Figura 11) (KARLSSON *et al.*, 1992; LI *et al.*, 2009).

Figura 10 - Energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -20°C para um AISD com 25% Cr em relação à fração volumétrica de fase σ .



Fonte: Karlsson, 1999.

Figura 11 – Empobrecimento de Cr na ferrita adjacente à fase σ em um AID UNS S31803 tratado termicamente a 850°C por 10min.

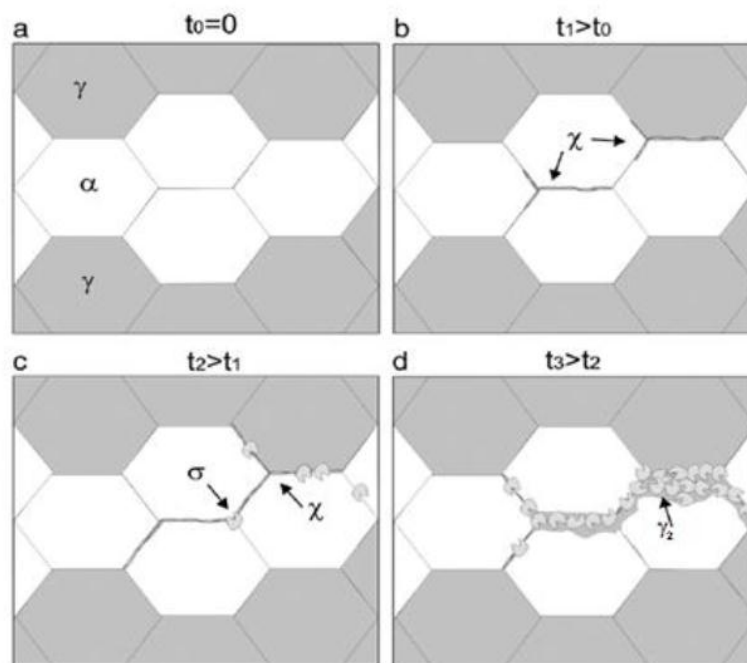


Fonte: Karlsson, 1999.

2.3.5.2 Fase Chi (χ)

A fase Chi é semelhante a fase sigma, por ser uma fase frágil e indesejável, devido ao fato desta comprometer tanto a resistência à corrosão, quanto a tenacidade em um AID. Possui estrutura cúbica ordenada, é rica em Mo, sendo frequentemente encontrada nos AID quando estes são expostos à temperaturas na faixa de 700-900°C. As composições para a fase Chi variam de 20-28% Cr, 3-5% Ni e 9-22% Mo em aços que não possuem W em sua composição, e 4-17% Mo e 3-16% W nos AID que possuem até 4,3% W (ESCRIBA *et al.*, 2009). Diferentemente da fase σ , a fase Chi é termodinamicamente instável, sendo substituída pela fase σ após tratamentos térmicos prolongados. Assim, esta fase pode funcionar como um sítio de nucleação para a fase σ . Apesar disto, este mecanismo não foi observado na soldagem de um AISD com 29% Cr (MUÑOZ, *et al.*, 2008). A Figura 12 representa esquematicamente a precipitação de fase Chi em um AID.

Figura 12 - Representação esquemática da precipitação das fases χ e σ em um aço inoxidável duplex conforme o tempo t na faixa de temperatura de precipitação desta fase.



Fonte: Gregori e Nilsson, 2002.

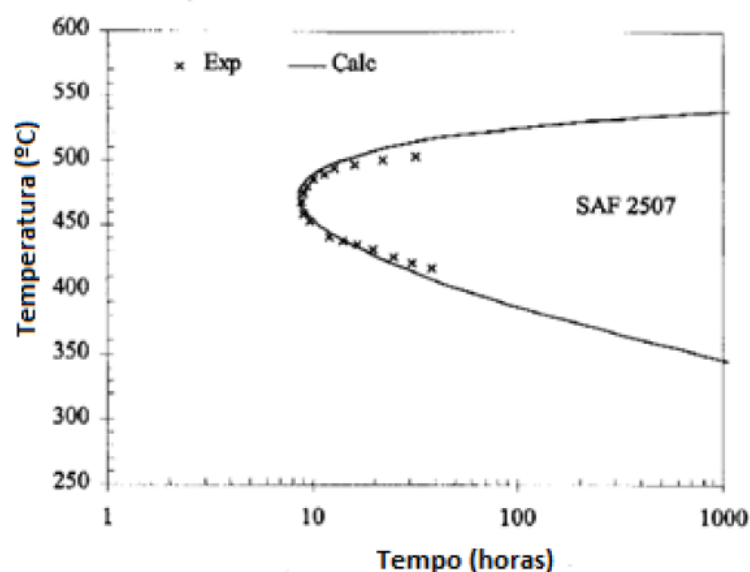
Apesar do efeito da precipitação desta fase ser dificilmente estudado separadamente, devido à sua coexistência com a fase σ , CALLIARI *et al.*, (2006) notaram que uma pequena quantidade de χ , em torno de 0,5-1,0%, é responsável por uma queda drástica na tenacidade de um AID UNS S38103.

2.3.5.3 Fase α'

Em ligas do sistema Fe-Cr a ferrita pode ser decomposta nas fases CCC rica em ferro (fase α), e ricas em cromo (fase α'). Esta decomposição ocorre de forma *spinodal* ou por nucleação e crescimento da fase α' quando há a exposição à faixa de temperatura de 300-550°C. A precipitação desta fase reduz significativamente a tenacidade dos AID. O fenômeno relatado como “fragilização a 475°C” é provocado pela precipitação de α' (KARLSSON 1999; WENG, CHEN e YAN, 2004). Assim, a limitação da temperatura máxima em serviço dos AID,

geralmente em 300°C, é recomendada para se evitar a formação desta fase (KARLSSON, 1999). A Figura 13 mostra o diagrama TTT da formação de fase α' no AISD SAF 2507.

Figura 13 - Diagrama TTT do início de formação de fase α' em um aço inoxidável superduplex 2507.



Apesar de ser bastante conhecido que a ferrita dos aços inoxidáveis ferríticos e duplex sofrem decomposição spinoidal, MILLER *et al.*, (1995) mostraram que a ferrita dos AID se decompõem através deste mecanismo mais rapidamente.

2.3.5.4 Fase R

A fase R, também conhecida como Laves, é rica em Mo e se precipita na faixa de temperatura de 550-800°C. Esta precipitação ocorre na ferrita e pode ocasionar uma rápida e significativa perda na tenacidade da liga (KARLSSON, 1999). A fase R geralmente tem uma composição de 16-30% Cr, 3-5% Ni e 25-40% Mo. As informações sobre esta fase são escassas e contraditórias. Alguns estudos reportam que a fase R se precipita após exposições prolongadas a temperaturas

na sua faixa de precipitação (KOBAYASHI, NAKAI e OHMORI, 2001; HUHTALA *et al.*, 1994). Porém, CUI *et al.*, (2001) observaram a precipitação desta fase antecedendo a precipitação de fase σ . KARLSSON *et al.*, (1992) observaram que a fase R foi a primeira fase intermetálica a se precipitar no metal de solda de um AID de composição 22%Cr-9%Ni-3%Mo-0,15%N após tratamentos térmicos a 800°C, sendo substituída por fase σ após exposições prolongadas.

2.3.5.5 Austenita secundária

Em condições onde há o resfriamento rápido nos AID, a formação de austenita tende a ser prejudicada e, conseqüentemente o balanço microestrutural ferrita/austenita tende a ser maior que na condição de equilíbrio para uma dada composição. Como resultado, o reaquecimento deste aço permite que uma difusão adicional ocorra como tentativa de se atingir o equilíbrio, isto pode resultar em um crescimento da austenita existente, denominada de γ_2 intergranular. Este tipo de austenita normalmente é formado nas interfaces α/γ (Figura) e Ramirez (2001) propôs que a formação de γ_2 intergranular está associada à dissolução de nitretos de cromo anteriormente presentes na interface, resultando em um processo de precipitação cooperativa. A outra denominação de austenita é devido a nucleação de uma “nova” austenita, denominada γ_2 intragranular (LIPPOLD e KOTECKI, 2005), que encontra-se no interior dos grãos de ferrita com uma morfologia agulhada (Widmanstätten). A precipitação γ_2 intragranular ocorre em forma de grãos com menor tamanho (quando comparado com os grãos de γ primária) e se apresentam como aglomerados no interior dos grãos de α , formando o que neste trabalho será identificado como “ilhas de γ_2 ”. Diversos estudos comprovam que a precipitação de austenita secundária está intimamente ligada à precipitação de outras fases intermetálicas, como nitretos de cromo (Cr_2N) e carbonetos (M_{23}C_6).

2.3.5.6 Carbonetos de Cromo

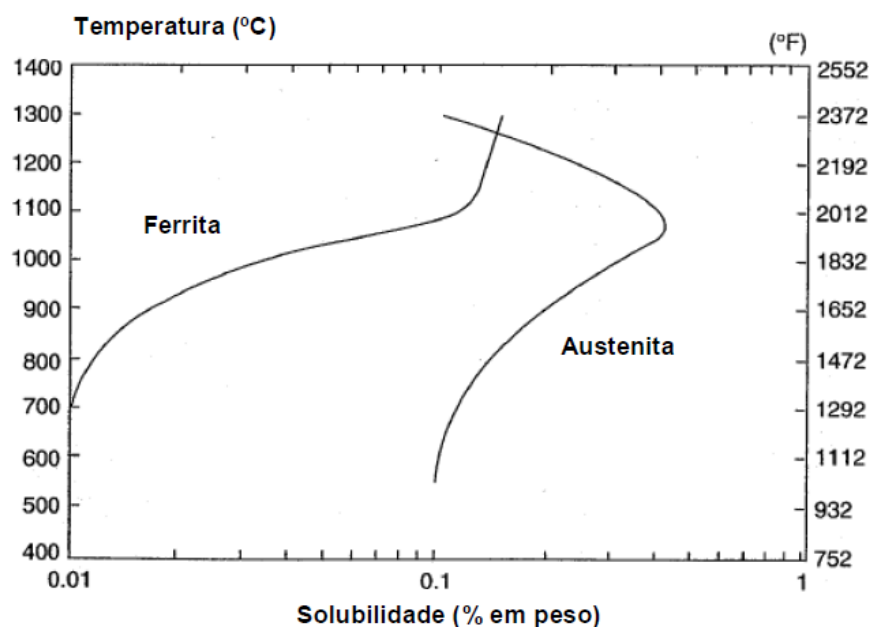
A precipitação de carbonetos tem pouca influência nos aços inoxidáveis modernos devido à baixa composição de C, geralmente 0,03% no máximo. Porém, a precipitação dos carbonetos M_{23}C_6 e M_7C_3 tem sido observada em muitos AISD. Os carbonetos M_{23}C_6 se precipitam rapidamente em temperaturas abaixo de

950°C, enquanto que os carbonetos M_7C_3 são formados entre 950°C a 1050°C (KARLSSON, 1999). Semelhante ao que ocorre com os aços inoxidáveis austeníticos, os precipitados de carbonetos de cromo nos contornos de grão de um AID provocam um empobrecimento de elementos passivadores nas suas vizinhanças, tornando estas regiões suscetíveis à corrosão.

2.3.5.7 Nitretos de Cromo

Na composição dos AID geralmente podemos encontrar teores de N de até 0,3%. Na condição solubilizada, estas ligas retêm quase todo o nitrogênio em solução sólida dentro da austenita, devido à maior solubilidade do N na austenita em relação à ferrita. A Figura 14 mostra que a diferença na solubilidade é consideravelmente grande a baixas temperaturas. Assim, à medida que a microestrutura parcialmente ou totalmente ferrítica resfria rapidamente a partir de temperaturas acima 1100 °C, a ferrita se torna supersaturada em nitrogênio, resultando em uma competição entre a precipitação de nitretos de cromo e austenita. Logo, a composição química, principalmente a concentração de N, a taxa de resfriamento que está relacionada a energia de soldagem e o tamanho de grão da ferrita que é a fase onde há menor solubilidade do N, são fatores determinantes para a precipitação de um sobre o outro. (RAMIREZ, LIPPOLD e BRANDI, 2003)

Figura 14 - Solubilidade do nitrogênio na ferrita e austenita.

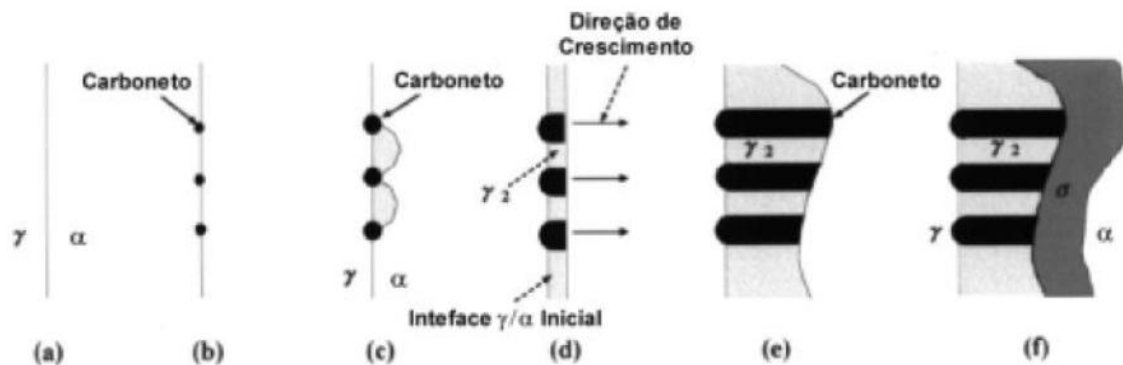


Fonte: Lippold e Kotecki, 2005.

2.3.5.8 Precipitação cooperativa de Austenita secundária e Carbonetos de Cromo

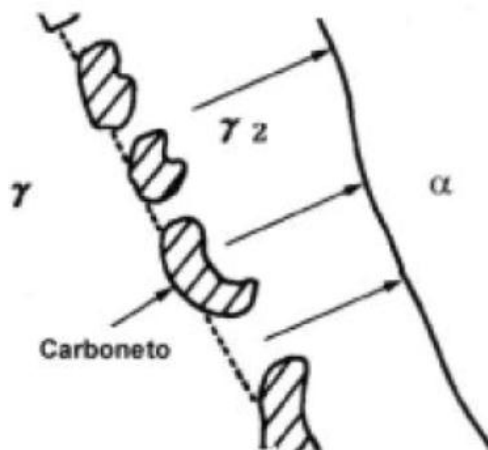
Em tratamentos térmicos de um AID SAF 2205, (LEE, CHO e CHOI, 1999) observaram a precipitação cooperativa de carbonetos e austenita secundária em duas morfologias. Na morfologia lamelar (Figura 15) foi notado que os carbonetos precipitados na interface α/γ têm uma alta composição de Cr, o que leva ao empobrecimento de Cr na vizinhança do contorno dentro da ferrita, levando à nucleação de austenita secundária. Por sua vez, a austenita secundária “rejeita” o excesso de Cr para a vizinhança, levando assim à precipitação de carbonetos. Assim, tem-se origem à reação eutetóide $\alpha \rightarrow \gamma_2 + M_{23}C_6$. A outra morfologia observada é a de carbonetos no formato de larva, com o crescimento de austenita secundária, como mostra a Figura 16.

Figura 15 - Diagrama esquemático mostrando a evolução microestrutural da precipitação lamelar de austenita secundária e carbonetos $M_{23}C_6$.



Fonte: Lee, Cho e Choi, 1999.

Figura 16 - Precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ no formato de larva na interface α/γ e o crescimento de γ_2 .

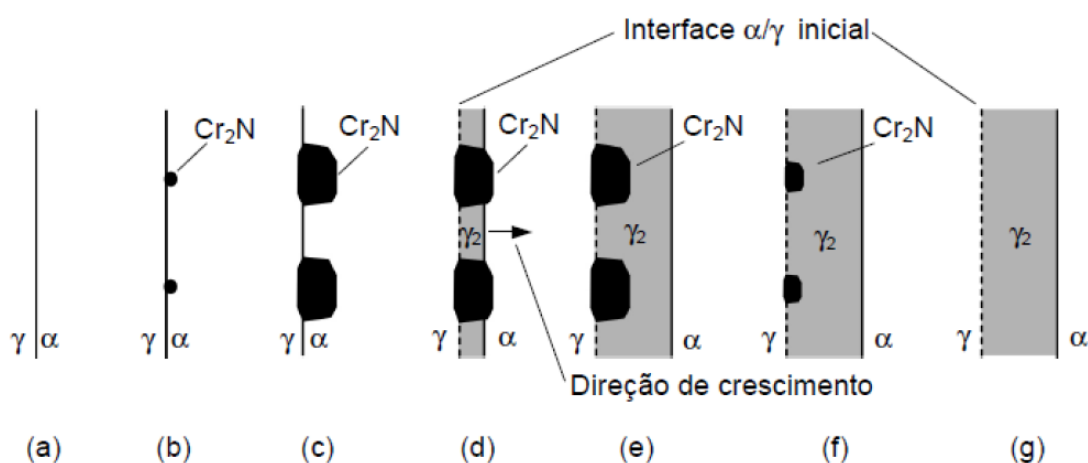


Fonte: Lee, Cho e Choi, 1999.

2.3.5.9 Precipitação cooperativa de Austenita secundária e Nitretos de Cromo

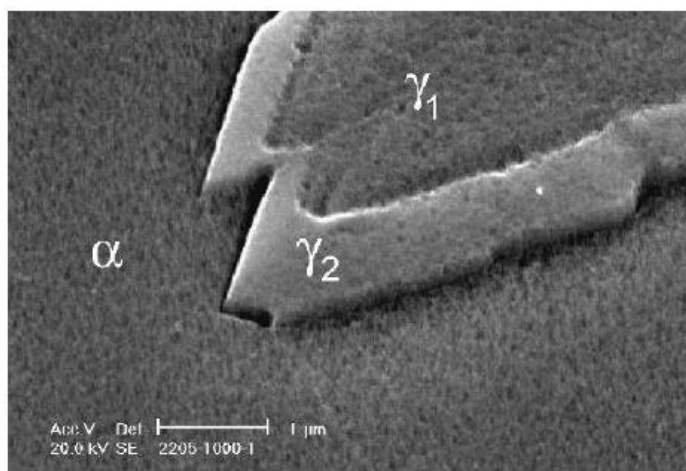
O fenômeno de precipitação cooperativa de austenita secundária e nitretos de cromo foi estudada por RAMIREZ-LONDÑO, (2001); RAMIREZ, LIPPOLD e BRANDI (2003) em ligas de AID e AISD. O diagrama esquemático do mecanismo de precipitação cooperativa proposto é apresentado na Figura 17. De acordo com este mecanismo, Cr_2N nucleia inicialmente na interface γ/α , resultando em um empobrecimento local dos elementos ferritizantes Cr e Mo. Esta diminuição da concentração de tais elementos local leva então à nucleação e crescimento de γ_2 na interface. O Cr_2N original é então isolado da ferrita e dissolvido. Resultando na γ_2 com morfologia mostrada na micrografia da Figura 18.

Figura 17 - Representação esquemática do mecanismo de precipitação cooperativa de nitretos e γ_2 na interface α/γ_1 .



Fonte: Ramirez-Londño, 2001.

Figura 18 - Precipitação de austenita secundária a partir da austenita primária em um AID 2205.



Fonte: Ramirez-Londõno, 2001.

2.4 Emulsões

2.4.1 Formação das emulsões

Emulsões são definidas como sistemas compostos por dois líquidos totalmente ou parcialmente imiscíveis em contato. Sua formação acontece quando um líquido se dispersa no outro em forma de gotículas devido à presença de um agente emulsificante, normalmente conhecidos como surfactantes ou tensoativos, e de energia suficiente para que ocorra a dispersão, como agitação e ultra-som. (SCHRAMM, 1992)

O petróleo, em particular, é composto por tensoativos naturais, dentre eles os asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, capazes de estabilizar as emulsões devido à capacidade de migração à interface água-óleo desses tensoativos. (RAMALHO e OLIVEIRA, 1999; SANTOS, HEREDIA e MELO, 2006)

A composição química e as características físicas do petróleo estão diretamente relacionadas com a formação de emulsões. Sob o ponto de vista físico, as causas para a formação de emulsões são a passagem vigorosa dos fluidos pelos dutos, flanges estranguladores e válvulas, devido à existência de uma intensa mistura de óleo e água, e a despressurização do óleo da coluna, do reservatório à cabeça do poço. E do ponto de vista químico, estudos indicam o

asfalteno como o principal responsável pela formação das emulsões. (FINGAS e FIELDHOUSE, 2009)

2.4.2 Classificação das emulsões

Nos reservatórios de petróleo a água é produzida juntamente com o óleo, sendo esta proveniente do aquífero localizado em uma zona inferior a formação produtora, ou então, pelo mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. O cisalhamento da água e do óleo nas bombas e válvulas resulta na formação de emulsões de petróleo. Estas emulsões são geralmente classificadas como:

- Água em óleo (A/O): são as emulsões normais, onde as gotas de água estão dispersas em uma fase contínua de óleo.
- Óleo em Água (O/A): são as emulsões denominadas inversas, onde as gotas de óleo estão dispersas em uma fase contínua de água.
- Múltiplas ou Complexas: são as emulsões em que as gotas de óleo dispersas em água são grande o suficiente para abrigar gotículas de água em seu interior (A/O/A). Assim como, são aquelas em que gotas de água dispersas em óleo também são suficientemente grandes e suportam abrigar gotículas de óleo em seu interior (O/A/O). (SCHRAMM, 2005)

2.4.3 Estabilidade das emulsões

As emulsões formadas a partir do petróleo podem apresentar comportamento estável ou não. Essa variação depende das propriedades que previnem a coalescência, ou seja, a união das gotículas de água dos sistemas emulsionados. (LEE, 1999)

A composição do petróleo é um fator que influencia o comportamento da estabilidade da emulsão, em que dependendo da natureza do produto, os componentes presentes no óleo podem contribuir para uma maior ou menor estabilidade das emulsões.

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e tendem a se desfazer para diminuir a área superficial entre o óleo e a fase aquosa. (NOVALES *et al.*, 2003). Entretanto, a desestabilização da emulsão pode ser demorada ou

mesmo não ser possível sem a ação de um agente externo, físico ou químico. (ASKE, 2002)

As emulsões podem ser classificadas como estáveis, instáveis, meso-estáveis e suspensão (pseudo-emulsão), em que cada uma apresenta propriedades físicas definidas. (FINGAS e FIELDHOUSE, 2009)

Na exploração de poços de petróleo, a retirada, armazenagem e processamento são realizados com equipamentos fabricados com aços inoxidáveis superduplex que ficam em contato direto com as emulsões. Desta forma, é muito importante que saibamos o comportamento destes materiais quando estão em contato com tais emulsões.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 Materiais de Consumo

Para a realização do presente estudo foi utilizado o aço inoxidável superduplex do tipo UNS S32760 (Zeron 100), cuja composição é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do aço.

Item	Composição química (% em peso)										
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	W	Cu	N	P	S
UNS S32760	0,03	26,3	7,0	3,9	0,46	0,65	0,8	0,5	0,32	0,02	0,003
AWS ER2594-NL*	0,02	25	9,5	4,0	0,4	0,3	-	-	0,32	0,02	0,015

A composição do metal de base (tubos) foi obtida por espectroscopia de emissão óptica utilizando o equipamento Shimadzu PDA 7000 do LACAM-UFC, exceto para o Nitrogênio que foi determinado por um analisador de Nitrogênio por combustão direta, através de um equipamento ELTRA, do Departamento de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha do Brasil. Para realização das soldagens pelo processo MIG/MAG foi utilizado o Arame eletrodo AWS E2594-NL de 1,2 mm de diâmetro e o gás de proteção com 60% Ar + 38% He + 2% CO₂. A escolha pela mistura ternária foi devido a adição de He promover uma poça de fusão mais fluida e com uma maior área fundida. Tais características são apreciadas para a diminuição de descontinuidades em soldagens multipasses.

3.2 Equipamentos utilizados

3.2.1 Soldagem dos corpos de prova

Foi utilizada uma bancada robotizada para soldagem MIG/MAG. Como está detalhada na Figura 19.

Figura 19 – Equipamentos utilizados na bancada de soldagem.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A bancada é composta por:

- ✓ Robô industrial para o acionamento e deslocamento automático da tocha durante a soldagem (1);
- ✓ Fonte eletrônica multiprocessado com capacidade para 450 A equipada com interface de comunicação com o robô (2);
- ✓ Tocha de soldagem MIG/MAG e alimentador de arame (3);

- ✓ Sistema de aquisição de dados para a obtenção das características dinâmicas do arco (tensão e corrente de soldagem) operando em frequência de 9600 Hz (4).

3.2.2 Preparação e caracterização microestrutural de amostras dos corpos de prova

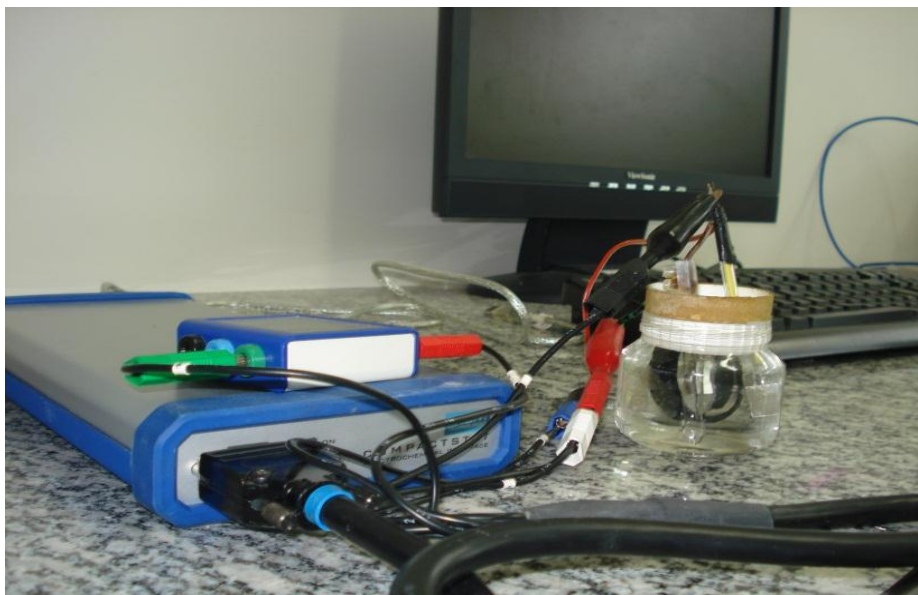
Os equipamentos utilizados para a preparação microestrutural das amostras foram:

- ✓ Serra de fita;
- ✓ Lixadeira rotativa;
- ✓ Politriz;
- ✓ Soprador térmico;
- ✓ Máquina fotográfica digital;
- ✓ Fonte de corrente contínua para ataque eletrolítico;
- ✓ Microscópio ótico (MO);
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com dispositivo para microanálise química por espectroscopia por dispersão de energia raios-X (EDS).

3.2.3 Ensaio de corrosão

3.2.3.1 Polarização eletroquímica

Figura 20 – Potenciostato Ivium e célula eletroquímica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os equipamentos e materiais de consumo utilizados para realização dos ensaios de polarização eletroquímica foram:

- ✓ Eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl);
- ✓ Contra eletrodo (CE) de platina;
- ✓ Eletrodo de trabalho (ET) – Amostras;
- ✓ Solução de Cloreto de Sódio (NaCl) em diferentes concentrações (60g/L; 120g/L e 240g/L).

3.2.3.2 Polarização eletroquímica com reativação potencioquinética cíclica

Figura 21 - Conjunto Potenciostato/célula.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 22 - Célula eletroquímica portátil.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os equipamentos utilizados para realização dos ensaios de polarização eletroquímica com reativação potencioquinética cíclica foram:

- ✓ Potenciostato portátil PALMSENS;
- ✓ Célula Portátil.

3.2.3.3 Teste Eletroquímico de Temperatura Crítica Pitting (ASTM G150)

Figura 23 – Sistema para realização de ensaio ASTM G150.



Fonte: Próprio autor

Figura 24 – Detalhe da célula utilizada no ensaio.



Fonte: Próprio autor.

Os equipamentos e materiais de consumo utilizados para realização dos ensaios de determinação da temperatura crítica de pite segundo a norma ASTM G150, realizados no LABCOR da Universidade Federal do Ceará foram:

- ✓ Autolab (1) (Figura 23);
- ✓ Banho Ultratermostático (2) (Figura 23);
- ✓ Agitador Magnético (3) (Figura 24);
- ✓ Eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl);
- ✓ Contra eletrodo (CE) de platina;
- ✓ Sensor de temperatura;
- ✓ Eletrodo de Trabalho;
- ✓ Solução de NaCl 1M.

3.2.3.4 Imersão em Solução de Cloreto de Ferro (ASTM G48)

Figura 25 – Banho ultratermostático utilizado para realização de ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro segundo a norma ASTM G48.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os equipamentos utilizados para realização dos ensaios segundo a norma ASTM G48 foram:

- ✓ Banho ultratermostático;
- ✓ Cloreto de Ferro;
- ✓ Ácido clorídrico;
- ✓ Béquer;
- ✓ Placas de vidro.

3.2.3.5 Imersão em Emulsão de Petróleo

Figura 26 – Tubos de ensaio imersos no banho termostático de um evaporador rotativo.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

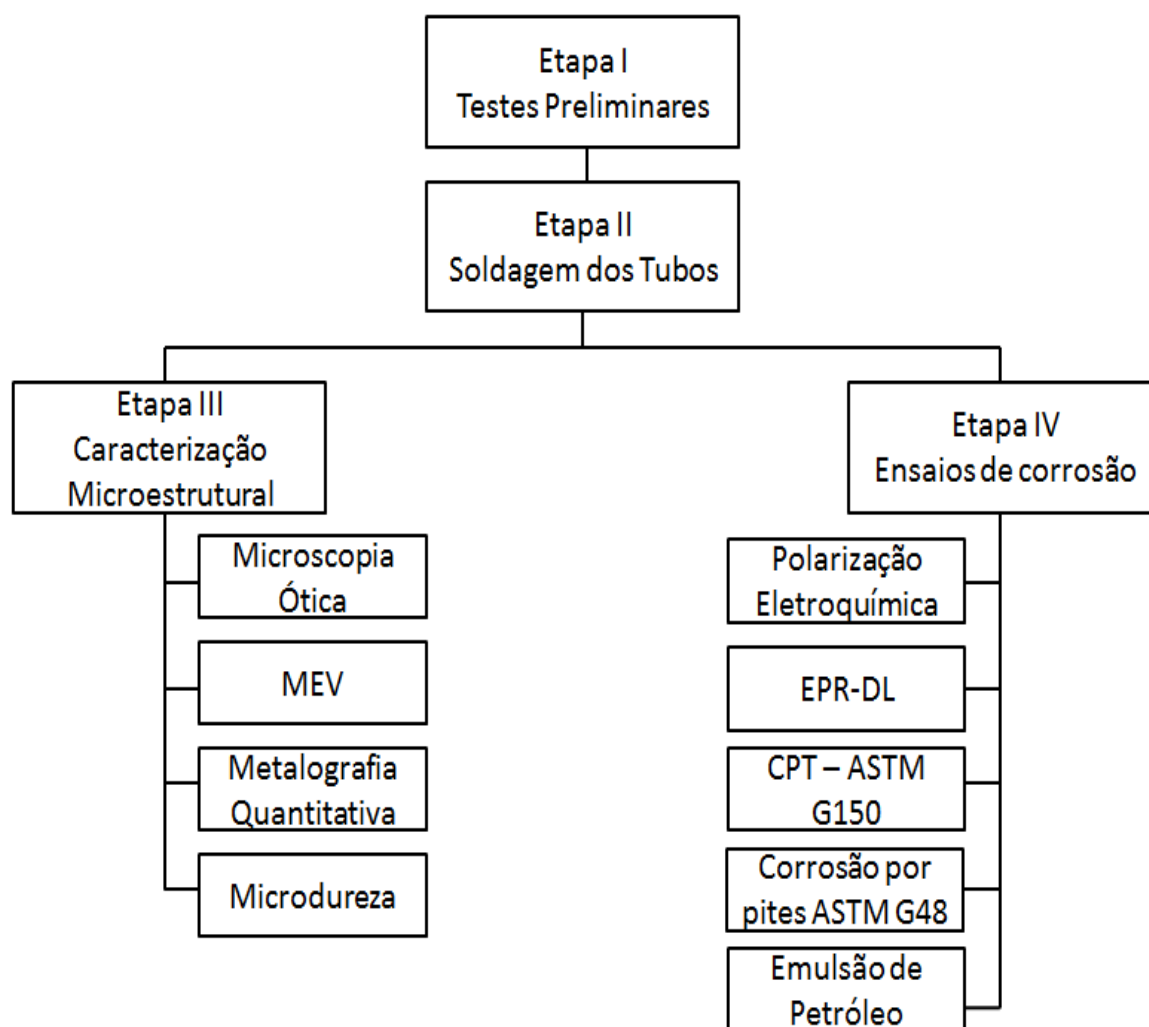
Os equipamentos e materiais de consumo utilizados para realização dos ensaios de imersão em emulsões de petróleo, realizados no laboratório de Termofluidodinâmica da Universidade Federal do Ceará foram:

- ✓ Banho ultratermostático;
- ✓ Petróleo;
- ✓ Solução de NaCl em diferentes concentrações (60g/L, 120g/L e 240g/L);
- ✓ Agitador Ultraturrax.

3.3 Metodologia

A metodologia consistiu da realização de quatro etapas principais: testes preliminares, soldagem das juntas, caracterização microestrutural e ensaios de resistência à corrosão. Detalhes da sequência e dos procedimentos realizados em cada etapa estão ilustrados no fluxograma da Figura 27.

Figura 27 – Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

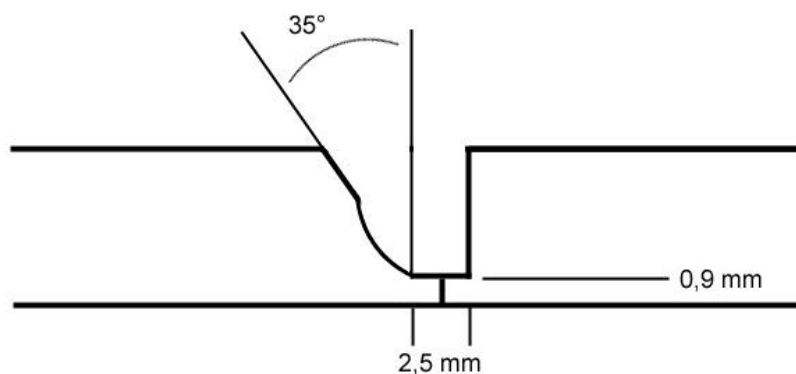
3.3.1 ETAPA 1: Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares com o objetivo de avaliar a faixa de parâmetros de soldagem estabelecida em registro de qualificação de procedimentos de soldagem (RQPS), elaborado e aplicado nas unidades da PETROBRAS. Este documento foi desenvolvido para a soldagem de aços do tipo superduplex, a exemplo do UNS S32760. Os parâmetros selecionados foram baseados nos valores designados na RQPS e os fatores de controles avaliados foram os níveis de energia de soldagem.

3.3.2 ETAPA 2: Soldagem das juntas

Após a realização dos testes preliminares para verificar a faixa operacional do processo, foram selecionados as energias de soldagem a serem aplicadas, visando atender ao objetivo de estudar o efeito deste fator de controle sobre as características metalúrgicas da solda. Assim, pela variação da corrente de soldagem, foram escolhidos três níveis de energia: 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, para estudar a mudança das características avaliadas com a alteração da energia de soldagem. Antes do início da soldagem, as juntas foram usinadas com o chanfro mostrado na Figura 28 e o resultado da usinagem é mostrado na Figura 29.

Figura 28 – Geometria do corpo de prova.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 29 – Corpos de prova após a usinagem.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para que a junta ficasse bem alinhada, a fim de evitar defeitos devido ao desalinhamento dos tubos, foi utilizado um suporte para alinhar os tubos apresentado na Figura 30, para que inicialmente a junta seja pontuada e em seguida a soldagem seja iniciada. Após esta etapa, é realizada a montagem da junta na bancada de soldagem mostrada na Figura 31, onde a mesa é posicionada para que a soldagem seja iniciada (Figura 32). Durante a soldagem o tubo vai se movimentando de tal forma que a soldagem seja realizada na posição plana.

Figura 30 – Suporte para alinhar o tubo antes da soldagem.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 31 - Detalhe da montagem dos tubos na bancada de soldagem.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 32 - Posicionamento da mesa no momento da soldagem.



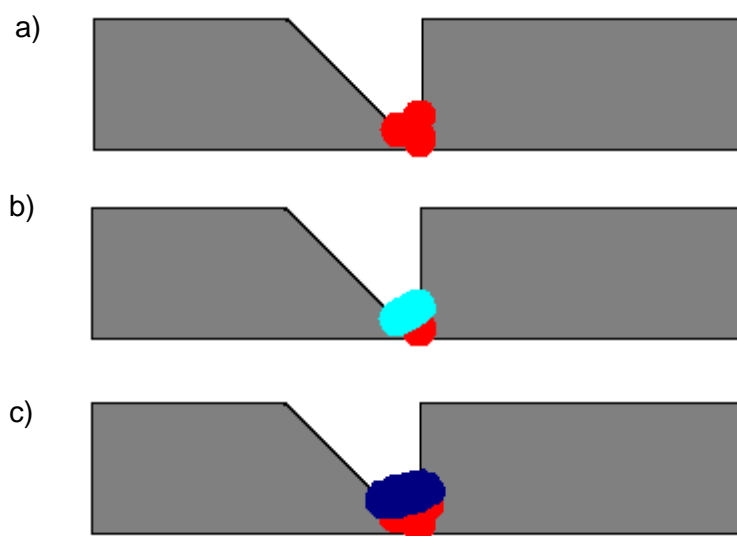
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Conforme destacado anteriormente, a seleção dos parâmetros de soldagem foi baseada em RQPS interna da PETROBRAS. A proposta foi avaliar se as condições especificadas, especialmente quanto ao aporte térmico, estão adequadas sob o ponto de vista de microestrutura, tenacidade e resistência a corrosão. Na presente dissertação são apresentadas os resultados referentes a microestrutura e corrosão. Além disso, buscou-se extrapolar o limite máximo de energia aplicada de forma a avaliar o efeito de um maior aporte térmico, bem como avaliar a relação entre a energia de soldagem e o número de passes depositados e, conseqüentemente, de ciclos de reaquecimentos sobre o comportamento da resistência a corrosão, especialmente do passe de raiz. Isto porque quanto maior a energia, maior o volume de metal de adição será depositado e conseqüentemente, menos passes serão necessários para o preenchimento da junta.

De acordo como RQPS, é recomendada a aplicação de uma baixa energia de soldagem no passe de raiz. A energia selecionada nos testes preliminares foi de 0,5 kJ/mm, tendo sido aplicada na execução dos passes de raiz

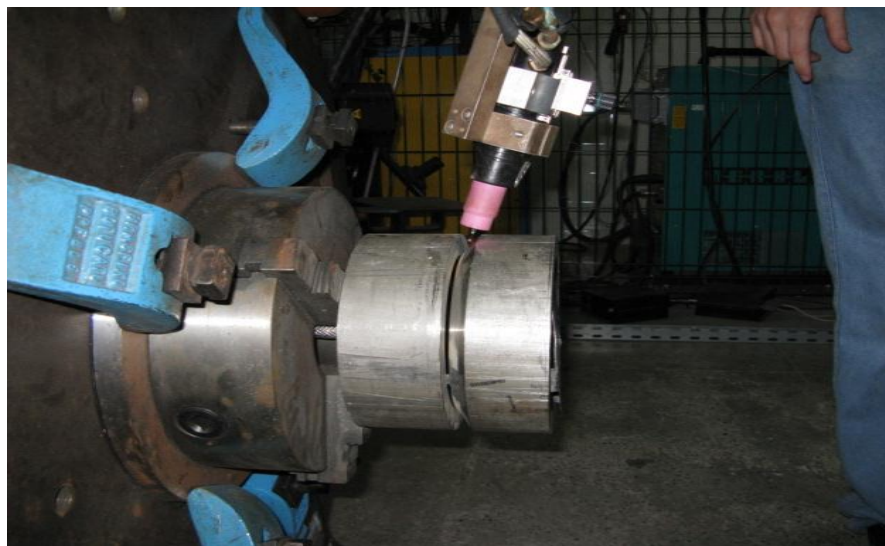
de todas as condições. Contudo, para a realização da soldagem com energia de 2,0 kJ/mm o volume de metal de adição depositado pelo passe de raiz de 0,5 kJ/mm não foi suficiente para resistir a uma energia tão elevada. Por este motivo, foi necessária a deposição de outros dois passes com a energia de 0,5 kJ/mm sobre a raiz, com o objetivo de aumentar o volume de metal de adição, de forma a resistir ao maior aporte térmico adicionado a junta.

Figura 33 – Desenho esquemático dos passes de raiz realizados para as energias selecionadas. a) Passe de raiz e enchimento da junta realizado com energia de 0,5 kJ/mm, b) Passe de raiz realizado com energia de 0,5 kJ/mm e enchimento da junta realizado com energia de 1,0 kJ/mm e c) Passe de raiz e os dois primeiros cordões de solda realizados com energia de 0,5 kJ/mm e enchimento da junta realizado com energia de 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 34 – Posicionamento da tocha para o passe de raiz.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.3.3 ETAPA 3: Caracterização microestrutural

3.3.3.1 Preparação das amostras

O tubo foi cortado em uma serra-fita de grande porte com fluido para refrigeração de corte e em seguida, amostras da seção transversal e longitudinal das juntas soldadas foram extraídas por uma máquina de corte metalográfico também com fluido de corte, estas passaram por um procedimento metalográfico comum com lixas de granulometria de 80 a 1200 e polimento com pastas de diamante de 6 até 1 μ m.

3.3.3.2 Quantificação de fases

Para a quantificação do balanço de fases e das possíveis fases deletérias foram realizados diversos ataques. Inicialmente realizou-se um ataque eletrolítico com HNO₃ (40%), aplicando uma tensão de 0,9 V por 2 minutos e 40

segundos, para que a microestrutura fosse analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia ótica. Ao final de cada análise de microscopia as amostras eram submetidas novamente ao lixamento e polimento para que um novo ataque fosse realizado. Para revelar a fase sigma, foi utilizado o ataque com solução de NaOH (20%). Outro ataque realizado foi com a solução de NaOH (20%), para revelar a fase sigma, e finalmente foi realizado um ataque com a solução Behara, para a quantificação do balanço de fases. Após a preparação citada as amostras foram submetidas a análises microscópicas utilizando a técnica de microscopia ótica e MEV para a observação e quantificação do balanço de fases, precipitados e das inclusões não-metálicas. A microscopia por MEV foi realizada nos modos secondary electron (SE) e no modo backscattering electron (BSE). O modo SE foi utilizado em amostras atacadas com HNO₃ objetivando a observação das fases ferrita e austenita, bem como fases secundárias, como nitretos e austenita secundária. Para observação de fases secundárias como σ e χ foram realizadas análises no modo BSE. Este modo de observação produz contraste pela diferença de concentração de elementos químicos de número atômico elevado entre as fases. Visto que, as fases σ e χ possuem um maior teor de elementos como o Cr e Mo, diferença de intensidade de brilho são produzidas entre as fases, gerando assim o contraste.

Para a quantificação do balanço de fases, as amostras com o ataque com a solução Behara foram submetidas a análise de microscopia ótica onde foram fotografadas cerca de 50 regiões tanto da zona fundida e da zona afetada pelo calor da região da raiz da solda. Estas fotos foram submetidas ao programa de análise de imagens SVRNA SC, onde inicialmente é realizada uma calibração e depois é realizada uma quantificação da ferrita e da austenita para cada foto. O mesmo procedimento é empregado para a quantificação das de precipitados e de inclusões, porém agora as amostras estão com o ataque originado da solução de NaOH (20%).

3.3.4 ETAPA 4: Ensaios de corrosão

3.3.4.1 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica

A avaliação da resistência à corrosão por pites foi realizada através de ensaios de polarização eletroquímica. Este ensaio avalia vários potenciais na amostra, entre eles os mais importantes são: potencial de corrosão, potencial de quebra e potencial de proteção, assim como a área de histerese que indica a formação ou não de pites. Os ensaios de polarização eletroquímica foram realizados seguindo o planejamento experimental fatorial completo de acordo com a combinação das variáveis citadas, que encontram-se na Tabela 6.

Os ensaios foram realizados em triplicata, porém nos resultados obtidos houve um resultado que não seguiu o mesmo comportamento dos demais realizados, o que aumentava o desvio padrão das análises. Devido a este fato, optou-se por omitir tal resultado, fazendo com que a análise estatística fosse realizada somente com a duplicata. Para realização da polarização eletroquímica utilizou-se um potenciostato e uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos em um béquer com capacidade de aproximadamente 250 ml de solução (Figura 20). Foram utilizados um eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), e um contra eletrodo (CE) de platina. O eletrodo de trabalho (ET) foi a própria amostra retirada das juntas soldadas. O ET foi lixado até a granulometria de 600 *mesh*. A área exposta do eletrodo de trabalho foi medida para cada amostra, usando o programa de análise imagens IMAGE pró-Plus. As soluções de trabalho utilizadas nos ensaios foram soluções aquosas com diferentes concentrações de NaCl: 60g/L; 120g/L e 240g/L, mantidas em temperatura ambiente de 25°C. Tais concentrações foram escolhidas devido a quantidade de cloreto encontrada em reservatórios de petróleo na bacia do pré-sal. Devido a utilização do UNS S 32760, em equipamentos *off-shore* de plataformas de exploração de petróleo nas regiões do pré-sal, é de extrema importância a análise do comportamento das regiões da zona fundida e da zona afetada pelo calor da região da raiz da solda, quando estão expostas a soluções com tais concentrações. As regiões citadas são mostradas na Figura 35 e foram escolhidas devido ao fato de serem submetidas ao contato direto com as soluções que possuem as altas concentrações de cloreto. A velocidade de varredura do ensaio foi de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e

como própria função do software, o gráfico foi gerado com área corrigida. Esses ensaios foram realizados para a verificação dos efeitos da energia de soldagem e concentração de sal sobre o comportamento eletroquímico das soldas.

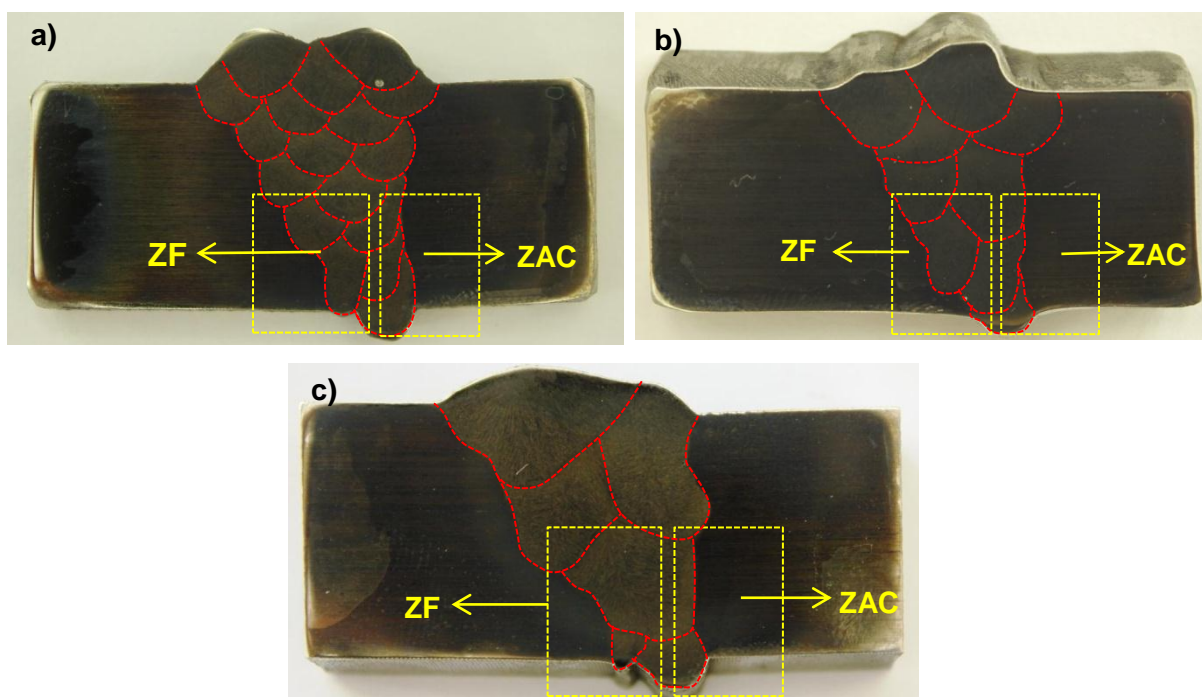
Tabela 6 - Variáveis utilizadas para planejamento experimental da Polarização Eletroquímica.

	Processo	Energia de Soldagem (KJ/mm)	Concentração de NaCl (g/L)
1	MIG/MAG	0,5	60
2	-	1	120
3	-	2	240

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 35 mostra como foram retirada as amostras para serem submetidas aos ensaios de corrosão de cada energia de soldagem que foi utilizada. Um detalhe interessante desta figura é o número de passes resultante de cada energia. Para a menor energia de soldagem utilizada (0,5 kJ/mm) na Figura 35a , observamos um maior número de passes para o enchimento da junta, este fato é resultado de uma menor quantidade de metal de adição que é adicionado a junta, fazendo com que a junta seja submetida a um número maior de ciclos térmicos. Já na energia de soldagem intermediária (1,0 kJ/mm) observamos que há um menor número de passes comparado ao da amostra de menor energia, o que significa que ela foi submetida a um número menor de ciclos térmicos porém a uma energia maior Figura 35b. E, finalmente, observamos a amostra submetida a maior energia de soldagem estudada neste trabalho (Figura 35c), que mostra um menor número de passes que o da amostra de 1,0 kJ/mm devido ao volume de metal de adição depositado resultante da energia utilizada, o que também resultou na menor quantidade de ciclos térmico imposta na amostra.

Figura 35 – Amostras resultantes da soldagem multipasse pelo processo MIG/MAG. Separadas pelo pontilhado em amarelo as regiões retiradas para serem submetidas aos ensaios de corrosão. Em pontilhado vermelho os passes resultantes de cada energia utilizada. a) Soldagem com energia de 0,5 kJ/mm, b) Soldagem com energia de 1,0 kJ/mm e c) Soldagem com energia de 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.3.4.2 Ensaio Polarização eletroquímica de reativação potenciocinética cíclica

Para a avaliação da resistência à corrosão intergranular utilizou-se a técnica de polarização eletroquímica de reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL – Electrochemical Potentiokinetic Reactivation – Dual Looping). O ensaio consiste basicamente na construção de uma pilha eletroquímica que promove uma aceleração do processo corrosivo da amostra. Nesta técnica a amostra é submetida a uma varredura de potencial na direção anódica a partir do potencial de corrosão (varredura de ativação), ao atingir a corrente crítica de passivação, também denominada de corrente de ativação (I_a), a camada passiva presente no

material começará a ser formada novamente. Quando o potencial de passivação é atingido, devido a formação completa da camada passiva, o sentido da varredura é invertido, em direção ao potencial de corrosão, onde novamente ocorrerá a quebra da nova camada passiva, até que uma nova corrente crítica, denominada corrente de reativação (I_r) seja atingida. Após este rompimento da camada passiva, uma nova passivação irá ocorrer, porém somente nos locais onde não houve empobrecimento da concentração de cromo. Neste experimento o índice que mede o grau de corrosão intergranular é a razão entre a corrente máxima obtida durante a varredura de reativação (I_r) e a corrente máxima obtida durante a varredura de ativação (I_a). Os ensaios foram realizados em triplicata, porém nos resultados obtidos houve um resultado que não seguiu o mesmo comportamento dos demais realizados, o que aumentava o desvio padrão das análises. Devido a este fato, optou-se por omitir tal resultado, fazendo com que a análise estatística fosse realizada somente com a duplicata. Utilizou-se uma célula portátil, desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem (Figura 22), e um potenciostato portátil PALMSENS (Figura 21). Como solução de trabalho utilizou-se: 0,01M KSCN + 2M H₂SO₄ + 1M NaCl em todos os ensaios. A velocidade de varredura foi de 3 mV.s⁻¹. A amostra encontrava-se em condição lixada com granulometria de 400 *mesh*.

3.3.4.3 Ensaio eletroquímico de temperatura crítica de pitting (ASTM G150)

A temperatura crítica de pite (CPT) foi obtida através de experimentos segundo a norma ASTM G150, que é uma técnica potenciostática de varredura de temperatura. As amostras lixadas com a granulometria de 400 *mesh* foi exposta a uma solução de 1M de Cloreto de Sódio (NaCl), inicialmente a 22°C. Após um período de estabilização da temperatura, a solução foi aquecida a uma taxa de 1°C/min e o ensaio foi iniciado com a amostra sendo polarizada anodicamente acima de seu potencial de pite, ficando este potencial constante durante todo o ensaio. Comumente utiliza-se 700 mV para aços inoxidáveis. A densidade de corrente varia de acordo com o aumento da temperatura, que é monitorada em função do tempo de ensaio. A CPT é definida como a temperatura na qual a densidade de corrente se torna superior a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por no mínimo 60 segundos.

3.3.4.4 Ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro (ASTM G48)

Outro teste realizado para avaliar a influência da energia de soldagem na resistência à corrosão foi o ensaio de imersão em solução contendo cloreto de ferro. Os corpos de prova foram preparados conforme a norma ASTM G 48 - Método E (Temperatura Crítica de Pites para Aços Inoxidáveis), no entanto a dimensões dos corpos de prova foram reduzidas para que fosse realizada a repetição (ASTM, 2009).

A amostra, que é pesada inicialmente, é imersa na solução de cloreto de ferro (6% FeCl_3 + 1% HCl) por 24 horas em uma temperatura fixa controlada com variação $\pm 1^\circ\text{C}$. Após as 24 horas, é verificado se houve a formação de pites visualmente e com um aumento de 20 vezes no microscópio ótico. Caso não fosse verificado nenhum indício de pites, a temperatura inicial é acrescida em 10°C e repete-se novamente o ensaio em uma nova solução de cloreto de ferro (6% FeCl_3 + 1% HCl), novamente por 24 horas. Esses passos foram repetidos até que o início de formação de pite fosse verificado com um aumento de 20 vezes, a partir desta verificação aumentou-se a temperatura em 5°C e repetiu-se novamente o ensaio em uma nova solução. Finalmente, quando foi observada a formação de pites em um aumento de 20 vezes, a temperatura na qual o ensaio foi realizado é denominada a temperatura crítica de pite. Em seguida realizou-se a limpeza das amostras, a fim de interromper o contato da solução e verificou-se o peso da amostra ao final do ensaio, para que uma comparação com o peso inicial fosse realizada e assim, obter a massa que foi perdida através do ensaio.

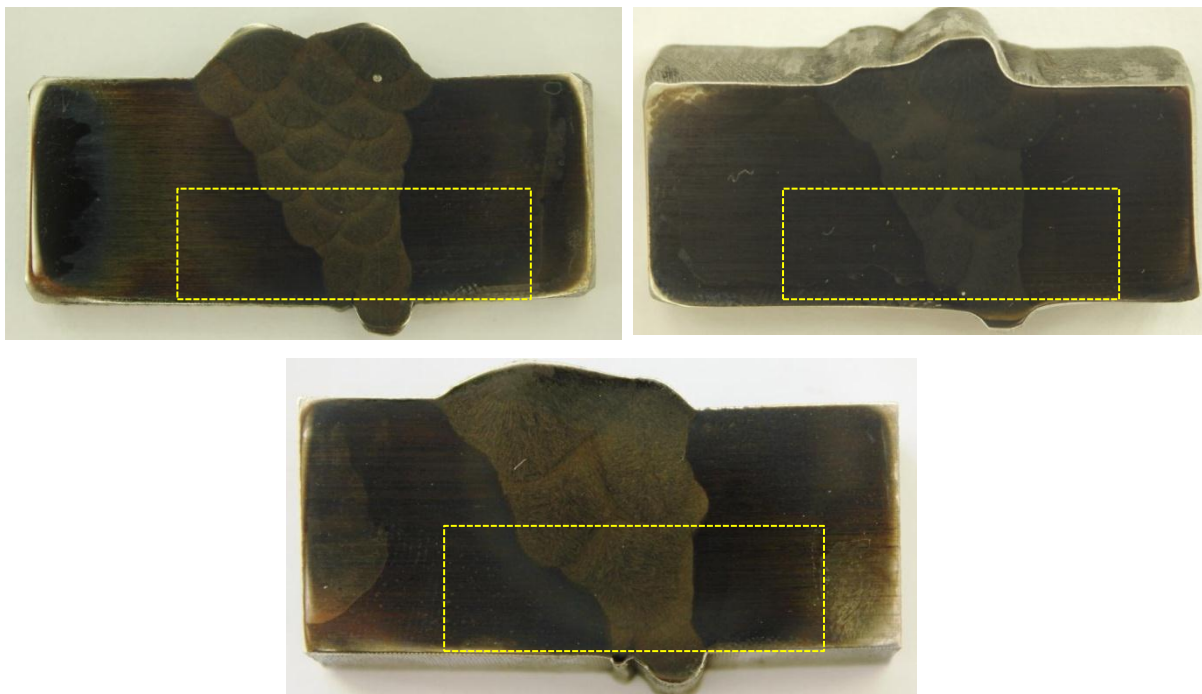
3.3.4.5 Ensaio de imersão em emulsões de água e petróleo

O ensaios de imersão em emulsões de água e petróleo, foi realizado para a avaliação de efeitos associados, como a temperatura do meio, proporção entre água e óleo, concentração de sais, especialmente dos íons cloreto, sobre a susceptibilidade à corrosão, simulando o fluido real no qual estes aços são mantidos em contato diretamente nos poços de petróleo.

Estes ensaios foram executados utilizando-se uma metodologia de planejamento robusto de experimentos. O método escolhido foi o Taguchi, o qual é

baseado em uma matriz ortogonal, que visa permitir a determinação da influência de vários fatores de controle sobre dadas características de qualidade com uma quantidade significativamente reduzida de ensaios a serem realizados. A escolha deste método se deve às dificuldades inerentes da técnica de ensaio de imersão com emulsão de petróleo, especialmente o elevado tempo de ensaio, significativamente superior quando comparado aos demais ensaios realizados. A análise destes resultados foi baseada na resposta menor/melhor, devido o objetivo ser quanto menor a corrosão da junta melhor será a condição analisada. A Tabela 7 mostra a legenda, para melhor compreensão da matriz de experimentos do método Taguchi, a qual é apresentada na Tabela 8. As emulsões foram preparadas manualmente, onde soluções de NaCl com as concentrações de 60 g/L, 120 g/L e 240 g/L previamente preparadas foram misturadas com a quantidade exata de petróleo segundo a Tabela 7 e agitadas em agitador magnético ultraturrax com a velocidade de agitação de 12000 rpm, para que houvesse uma completa dispersão da solução aquosa no petróleo, e assim, a quebra da emulsão, ou seja, a separação das fases fosse dificultada. Cada emulsão foi armazenada em béqueres diferentes. As amostras cortadas como mostra a Figura 36, a raiz foi removida com o esmeril e após isso as amostras foram lixadas até a granulometria de 600 *mesh*. As amostras foram pesadas e colocadas em tubos de ensaio rosqueados, por fim foi acrescentada a emulsão de modo que toda a superfície da amostra estivesse coberta. Os tubos de ensaio foram colocados no banho termostático, onde ficaram imersos em óleo a 60 °C por 1200 horas. A cada 100 horas de ensaio a amostra foi retirada e lavada com tolueno para que todo o petróleo fosse removido. Cada amostra foi pesada novamente, após a pesagem foi realizada uma análise visual e por microscopia ótica para que fosse identificado algum indício de formação de pite, após isto a amostra voltava para um novo tubo de ensaio e uma nova emulsão por mais 100 horas até que o tempo final fosse atingido.

Figura 36 – Regiões das amostras soldadas pela soldagem multipasse pelo processo MIG/MAG submetidas aos ensaios de imersão em emulsões de petróleo.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 7 - Variáveis utilizadas para os Ensaios de Imersão.

Fator de controle	Processo de soldagem	Energia de Soldagem (KJ/mm)	Concentração de NaCl (g/L)	Razão água/óleo
Nível				
1	MIG/MAG	0,5	60	30%-70%
2	-	1	120	50%-50%
3	-	2	240	70%-30%

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 8 - Taguchi que será realizado nos ensaios de imersão.

Ensaio	Processo de Soldagem	Energia (KJ/mm)	Concentração de NaCl (g/L)	Razão água//óleo
E1	1	1	1	1
E2	1	1	2	2
E3	1	1	3	3
E4	1	2	1	2
E5	1	2	2	3
E6	1	2	3	1
E7	1	3	1	3
E8	1	3	2	1
E9	1	3	3	2

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4.1 Caracterização Microestrutural

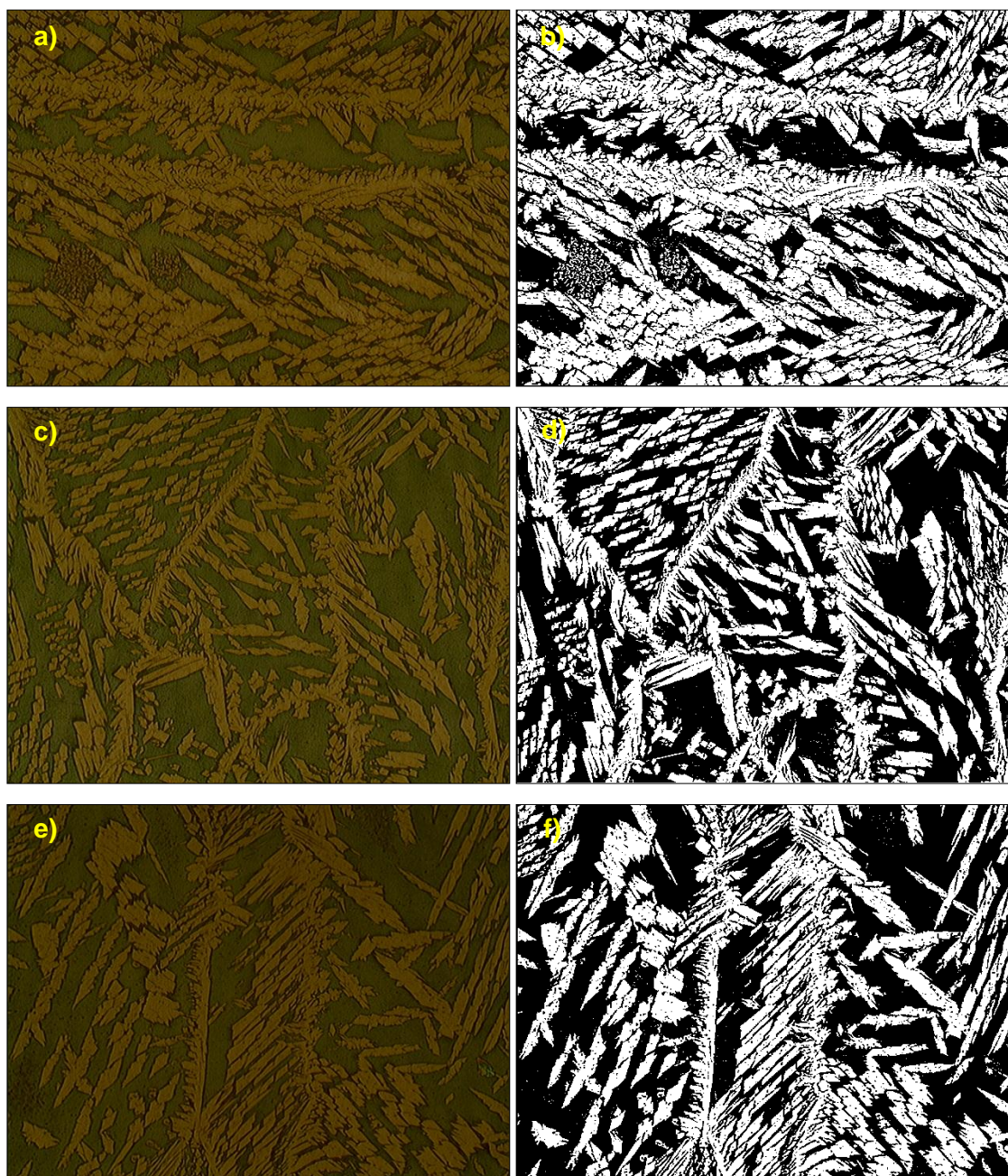
Nas seções seguintes serão apresentados os resultados da caracterização microestrutural das Zonas Fundidas (ZF's) e Zonas Afetadas pelo Calor (ZAC's) das juntas de tubos de parede grossa (18 mm) do aço inoxidável UNS S32760 (ZERON 100) soldadas pelo processo MIG/MAG com arame eletrodo do tipo AWS ER2594-NL (SANDVIK 25.10.4.L). Nesta caracterização buscou-se identificar a microestrutura resultante em cada uma das regiões, além de identificar possíveis alterações microestruturais em função das diferenças de aporte térmico, bem como entre as diversas regiões, especialmente raiz e acabamento.

4.1.1 Zona Fundida

4.1.1.1 Teor de Ferrita

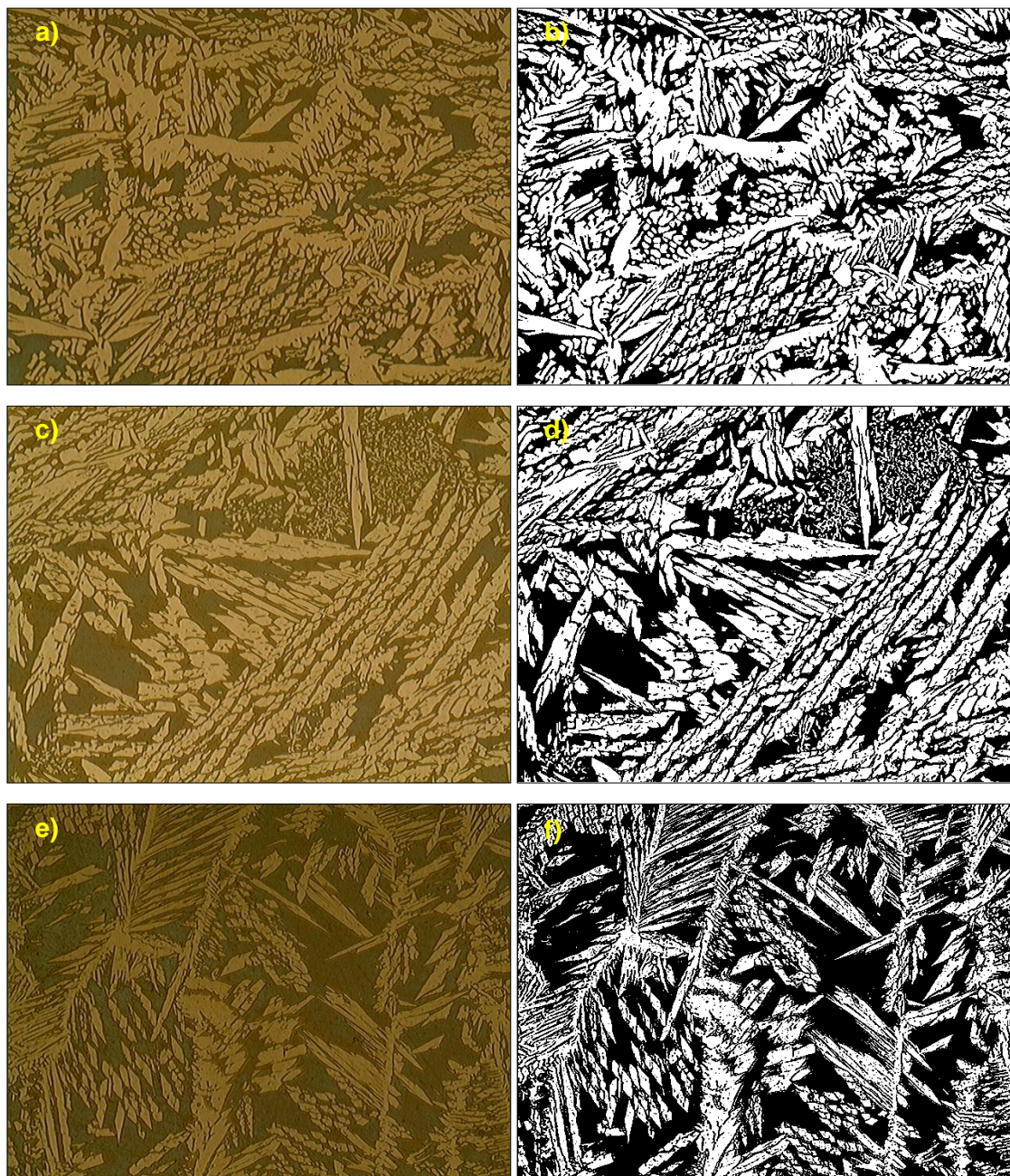
A determinação do balanço de fases foi realizada na zona fundida da junta através das análises de imagens das amostras com o ataque resultante do reagente Behara. A Figura 37, Figura 38 e Figura 39 apresentam exemplos de microestruturas dos passes de raiz, enchimento e acabamento para as amostras soldadas com energia de 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, respectivamente.

Figura 37 - Exemplos de imagens obtidas por microscopia ótica da zona fundida da amostra soldada pelo processo MIG/MAG com energia de 0,5 kJ/mm e sua respectiva imagem segmentada para quantificação. (a) e (b) Passe de raiz; (c) e (d) Passe de enchimento; (e) e (f) Passe de acabamento. Ataque: Behara. Aumento: 500x.



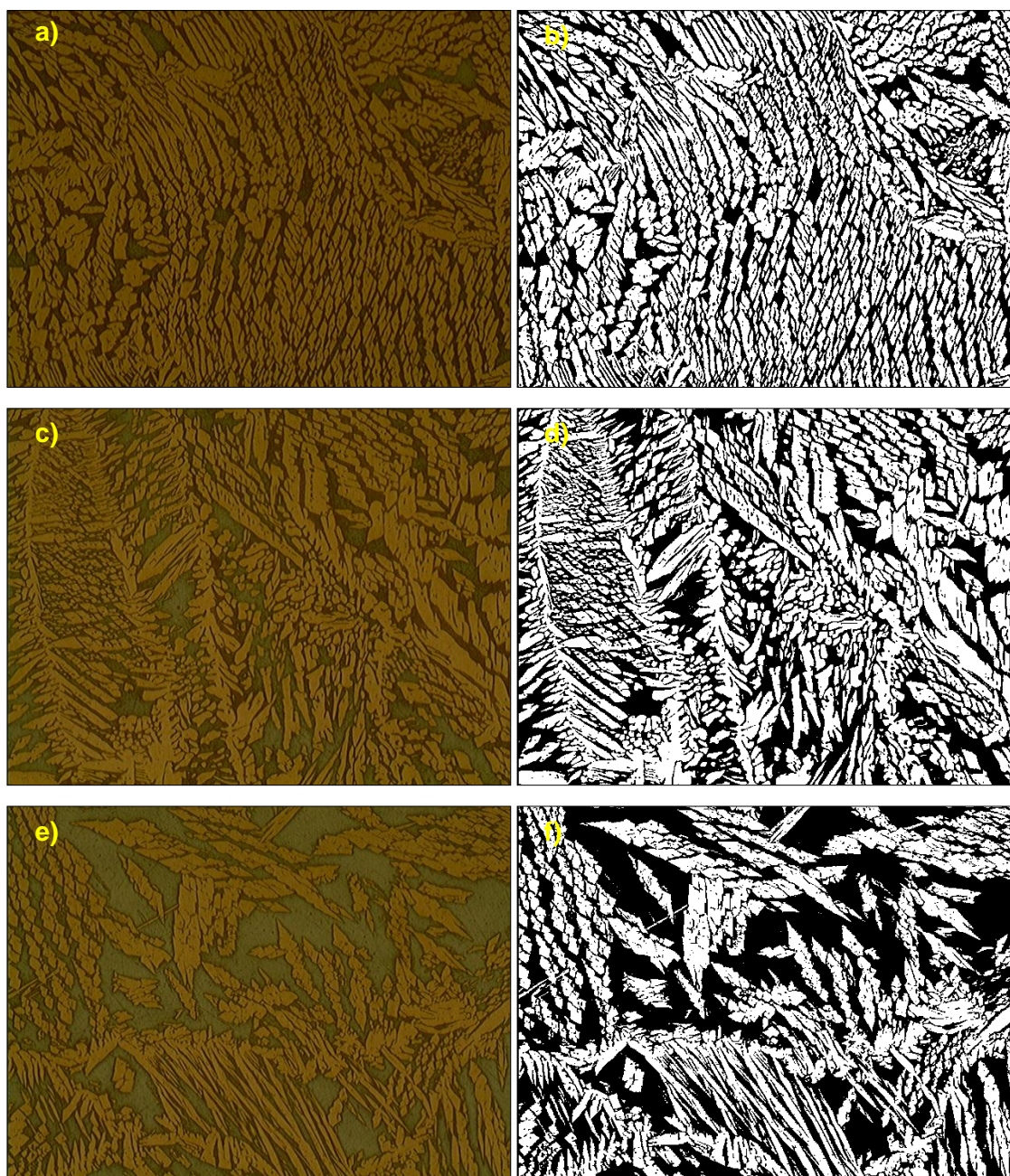
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 38 - Exemplos de imagens obtidas por microscopia ótica da zona fundida da amostra soldada pelo processo MIG/MAG com energia de 1,0 kJ/mm e sua respectiva imagem segmentada para quantificação. (a) e (b) Passe de raiz; (c) e (d) Passe de enchimento; (e) e (f) Passe de acabamento. Ataque: Behara. Aumento: 500x.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

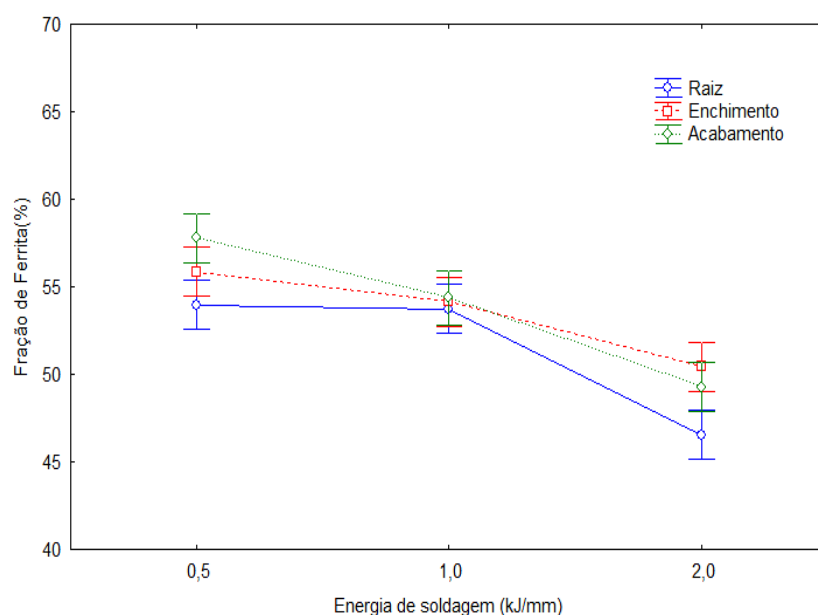
Figura 39 - Exemplos de imagens obtidas por microscopia ótica da zona fundida da amostra soldada pelo processo MIG/MAG com energia de 2,0 kJ/mm e sua respectiva imagem segmentada para quantificação. (a) e (b) Passe de raiz; (c) e (d) Passe de enchimento; (e) e (f) Passe de acabamento. Ataque: Behara. Aumento: 500x.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

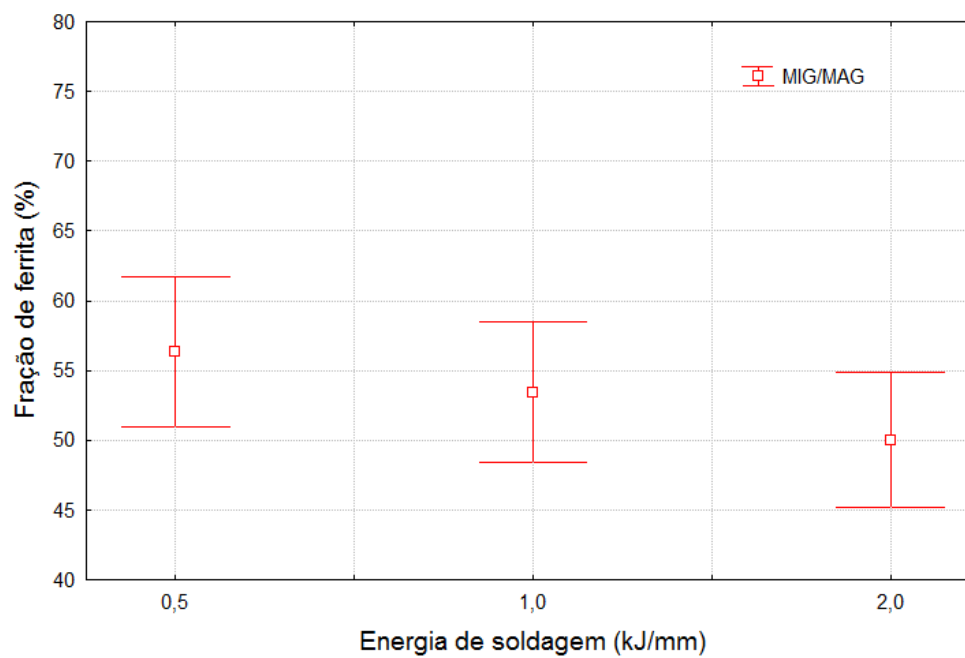
A Figura 40 apresenta o resultado da análise estatística de variância realizada com base nos percentuais de ferrita determinados. É possível afirmar com 95% de confiança que a energia de soldagem afetou o balanço de fases da zona fundida. Verificou-se uma queda na fração de ferrita com o aumento do aporte térmico. Isto se deve às menores velocidades de resfriamento experimentadas pelos passes com mais alto aporte térmico, o que favorece as transformações no estado sólido de ferrita para austenita. Além disso, para os ciclos de reaquecimento, quanto maiores os níveis de energia, maiores serão os tempos de permanência no campo de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, e maiores as extensões das zonas reaquecidas nesta faixa de temperatura de transformação, o que em ambos os casos favorece o aumento da fração de austenita, justificando o comportamento observado na Figura 40. Considerando somente o passe de enchimento, verifica-se um balanço de fases próximo de 50% com uma tendência de queda da fração de ferrita em função do aumento do aporte térmico (Figura 41).

Figura 40 - Análise de variância aplicada na avaliação do efeito da energia de soldagem sobre o percentual de ferrita na zona fundida de tubos de parede grossa (18 mm) soldados pelo processo MIG/MAG.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 41 - Percentual médio de ferrita e desvio padrão para o passe de enchimento das amostras soldadas pelo processo MIG/MAG.



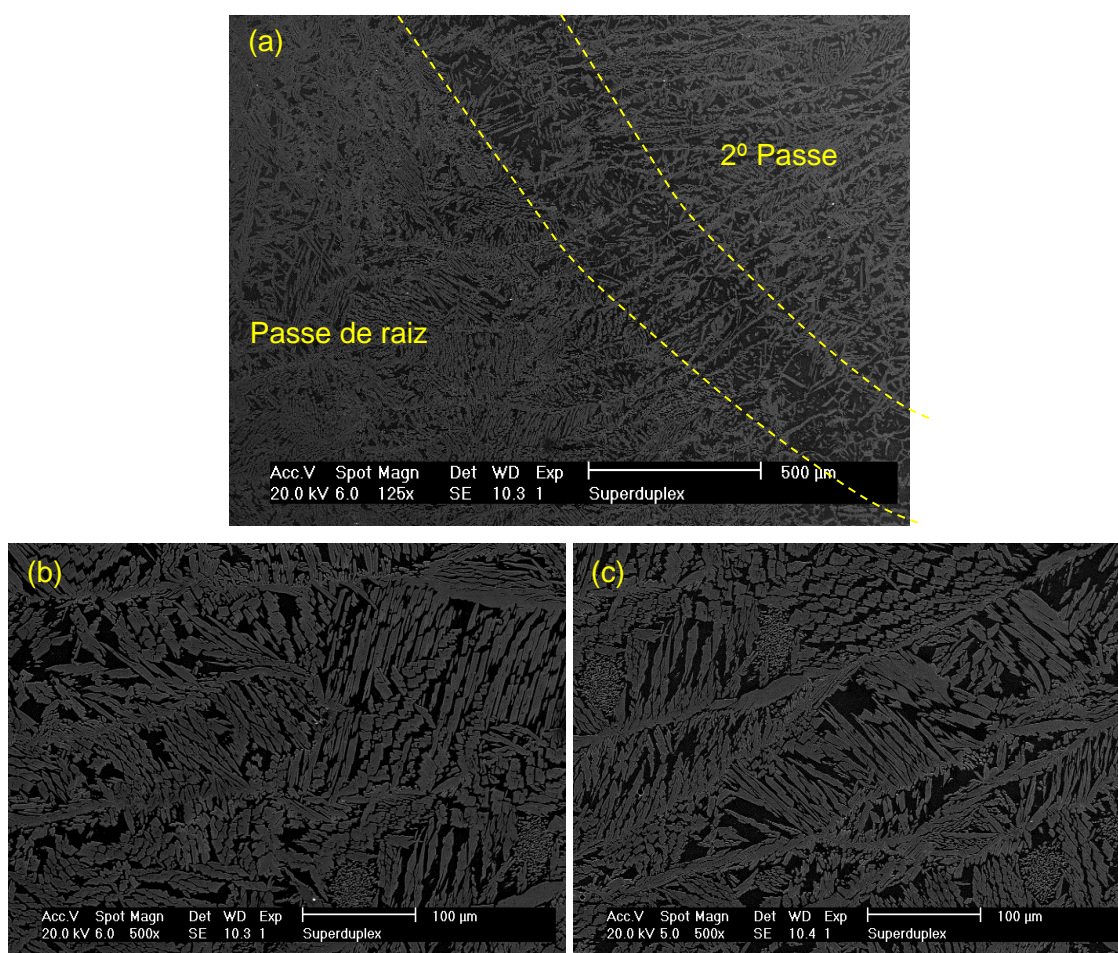
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.1.2 Precipitação das fases intermetálicas

4.1.1.2.1 Microestrutura da ZF da amostra soldada com energia de 0,5 kJ/mm

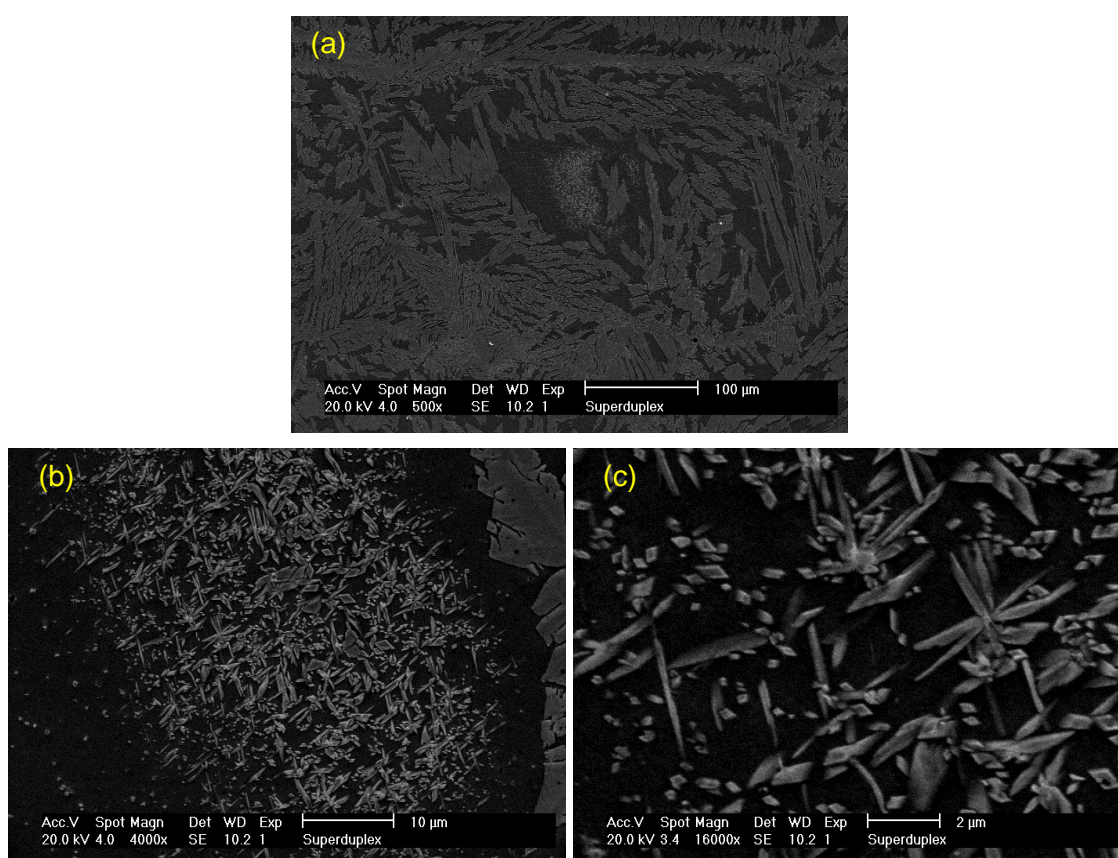
A microestrutura típica da zona fundida encontrada na amostra soldada com 0,5 kJ/mm é apresentada na Figura 42. Pode-se observar na Figura 42a a transição entre o passe de raiz e o 2º passe. Também pode-se notar que há uma zona entre os passes com maior fração de ferrita (entre linhas pontilhadas). A princípio, observamos uma maior quantidade de austenita no passe de raiz, no entanto este comportamento não se mantém uniformemente ao longo do volume da zona fundida do passe de raiz, apresentando variações em termos de fração de ferrita (Figura 42b e c). A microestrutura dos passes de enchimento seguiu um comportamento semelhante, apresentando zonas com percentuais de austenita e ferrita variados, contendo ainda grandes quantidades de ilhas de austenita secundárias, conforme mostrado na Figura 43 e Figura 44. A microestrutura da região do topo da junta corresponde ao passe de acabamento e apresentou uma menor fração de austenita, conforme mostrado na Figura 45. Isto é decorrente da ausência de ciclos de reaquecimento que favorecem o crescimento da austenita e a formação de ilhas de austenita secundária. No interior dos grãos ferríticos foram observados alguns precipitados com morfologia cúbica, provavelmente constituídos de nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas.

Figura 42 - (a) Microestrutura da zona fundida na interface entre o passe de raiz e o 2º indicando um aparente aumento da fração de austenita (fase clara) em relação à ferrita (fase escura). (c) e (d) Microestruturas típicas para a zona fundida do passe de raiz, apresentando austenita alotriomórfica de contorno de grão, austenita de Widmanstätten, austenita intragranular, e ilhas de austenita secundária. Ataque: Solução de 40% HNO₃.



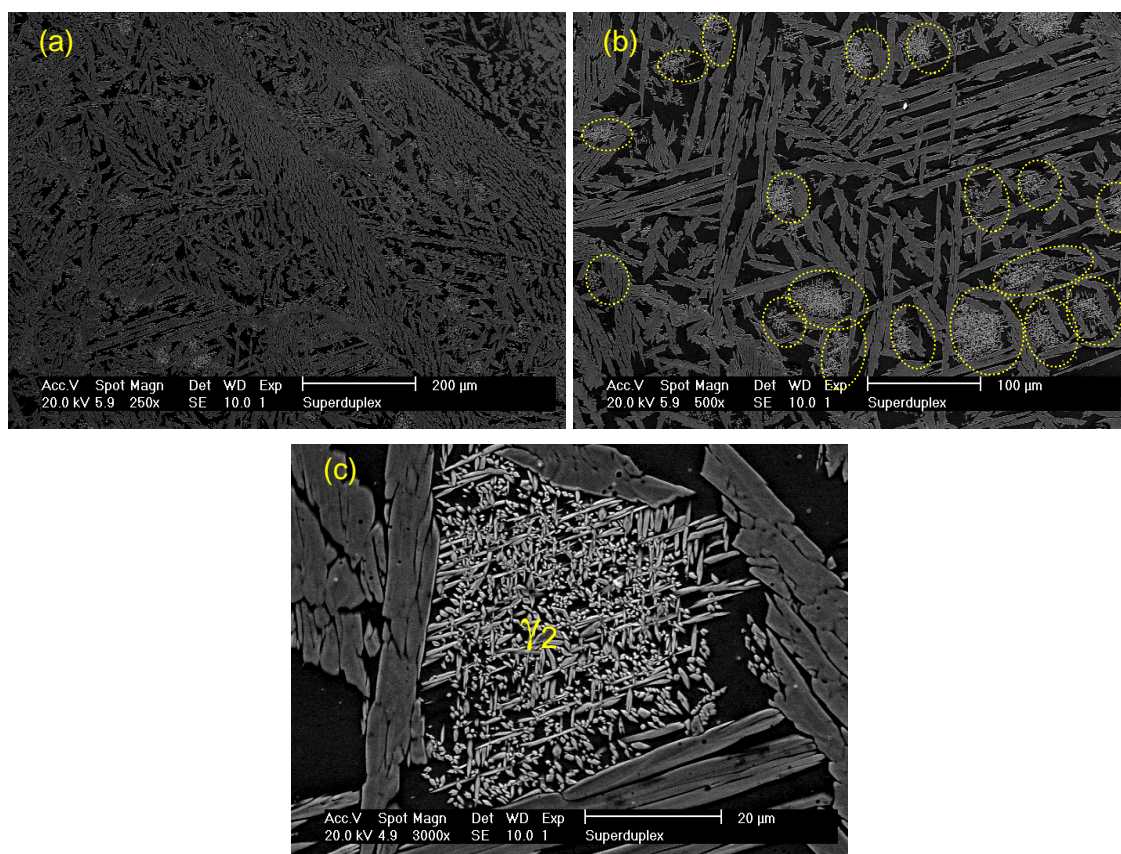
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 43 - (a) Microestrutura típica da zona fundida da região do passe de enchimento (meia espessura) de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S32760 (Zeron 100) soldado com metal de adição AWS ER2594 (MIG/MAG). (b) Micrografia indicando a formação de ilhas de austenita secundária. (c) Detalhes da ilhas de austenita secundária (γ_2) precipitadas intragranularmente na matriz ferrítica. A reduzida dimensão de muitos dos precipitados indica que o ciclo de aquecimento e resfriamento não favoreceu o completo crescimento de austenita secundária (γ_2). Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



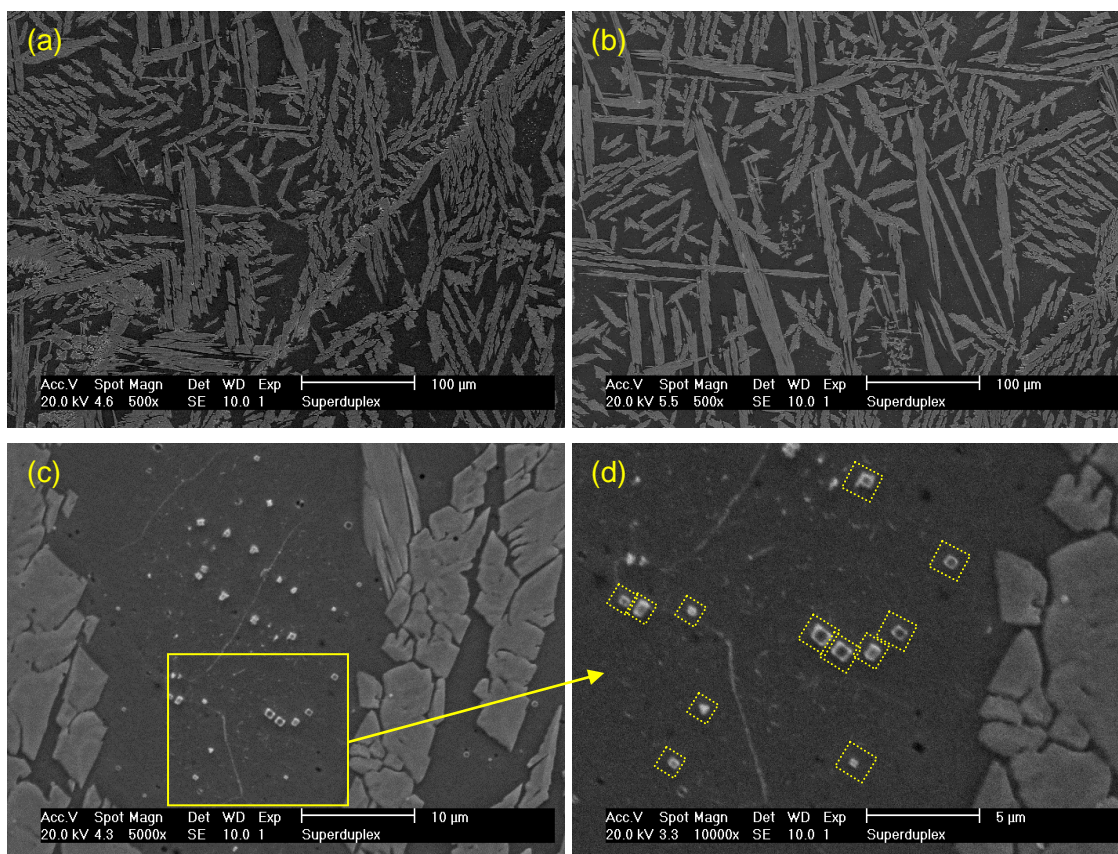
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 44 - (a) Idem anterior mostrando região com maior presença de ilhas de austenita secundária (γ_2). (b) Micrografia indicando a formação de ilhas de austenita secundária (círculos pontilhados). (c) Detalhes de uma ilha de austenita secundária (γ_2) intragranular. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 45 - (a) e (b) Microestrutura típica da zona fundida do passe de acabamento. (c) Partículas com morfologia cúbica precipitadas no interior do grão ferrítico. (d) Detalhe ampliado das partículas cúbicas. Prováveis nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas (retângulos pontilhados). Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.1.2.2 Microestrutura da ZF da amostra soldada com energia de 1,0 kJ/mm

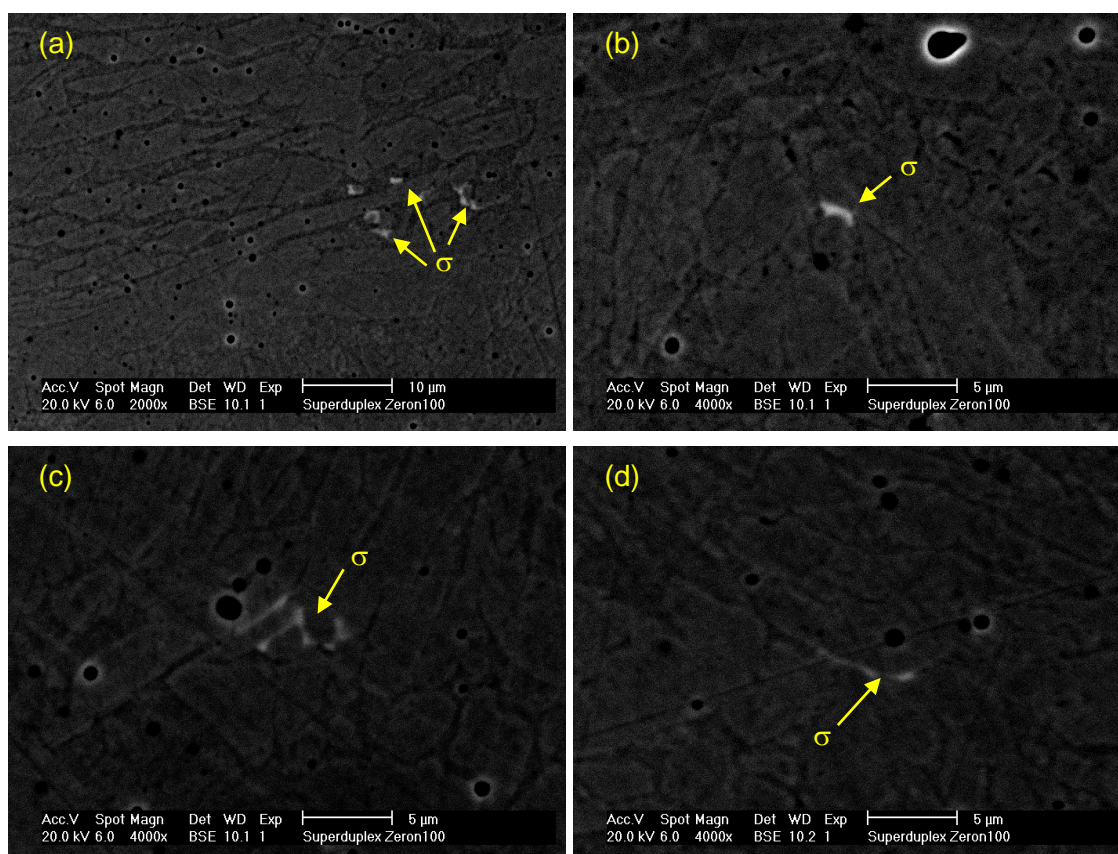
A amostra soldada com 1,0 kJ/mm apresentou a microestrutura da zona fundida do passe de raiz semelhante ao resultado apresentado pela amostra soldada com 0,5 kJ/mm. Esta amostra contém além da matriz ferrítica, austenita alotriomórfica de contorno de grão, austenita de Widmanstätten, austenita intragranular, e ilhas de austenita secundária.

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) operando no modo elétrons retroespalhados (*backscattered electron* - BSE) foi possível identificar a presença de partículas de fase σ por contraste de número atômico (Z). A Figura 46 apresenta imagens evidenciando a presença da fase σ (regiões brilhantes). Embora tenha sido detectada a presença de fase σ no passe de raiz e no passe de enchimento, o tamanho das partículas e a sua quantidade podem ser consideradas desprezíveis quando comparadas com o volume total das demais fases (ferrita e austenita) presentes no metal de solda.

A microestrutura referente aos passes de raiz (Figura 47) mostra a microestrutura típica para a zona fundida do passe de raiz, apresentando austenita alotriomórfica de contorno de grão, austenita de Widmanstätten, austenita intragranular, e ilhas de austenita secundária. Já a microestrutura do enchimento (Figura 48) apresentou de uma forma geral, um bom balanço entre ferrita e austenita, embora possa haver alguma variação em termos de percentuais de fases dependendo da região, conforme reportado anteriormente para a energia de 0,5 kJ/mm, tendo em vista os diversos ciclos de reaquecimento. Além disso, frequentemente encontramos a formação de ilhas de austenita secundária (γ_2) no interior de grãos ferríticos.

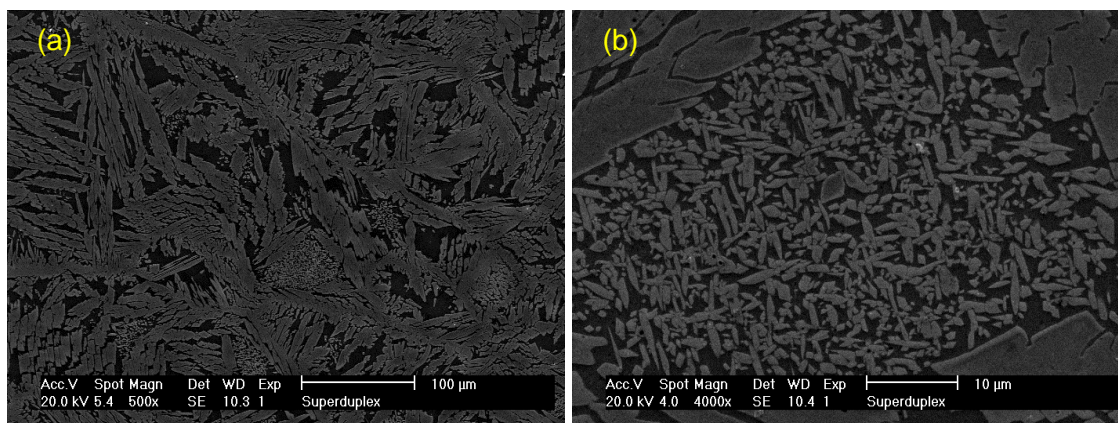
O passe de acabamento apresentou uma microestrutura também balanceada (Figura 49). Assim como para a amostra soldada com 0,5 kJ/mm, foram observadas partículas com morfologia cúbica precipitadas no interior do grão ferrítico, provavelmente constituídas por nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas (retângulos pontilhados).

Figura 46 - Imagem de MEV obtida no modo BSE evidenciando regiões claras por contraste de número atômico (contraste Z). Zonas brilhantes correspondem à precipitação de fase σ , a qual nucleia a partir da interface α/γ e cresce para o interior do grão ferrítico. Fases observadas nos passes de raiz e enchimento. Quantidade de precipitados incipiente. Sem ataque.



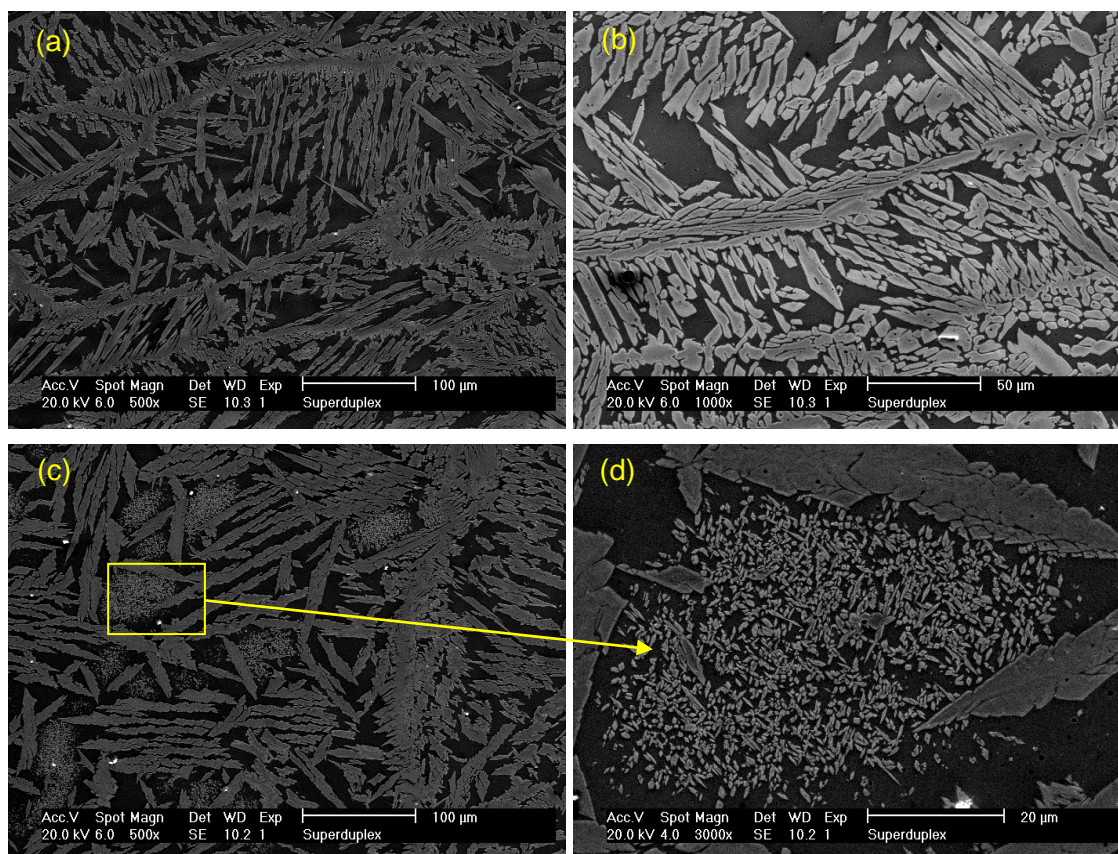
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 47 - (a) Microestrutura típica para a zona fundida do passe de raiz, apresentando austenita alotriomórfica de contorno de grão, austenita de Widmanstätten, austenita intragranular, e ilhas de austenita secundária. (b) Detalhe de ilha de austenita secundária. Ataque: Solução de 40% HNO₃.



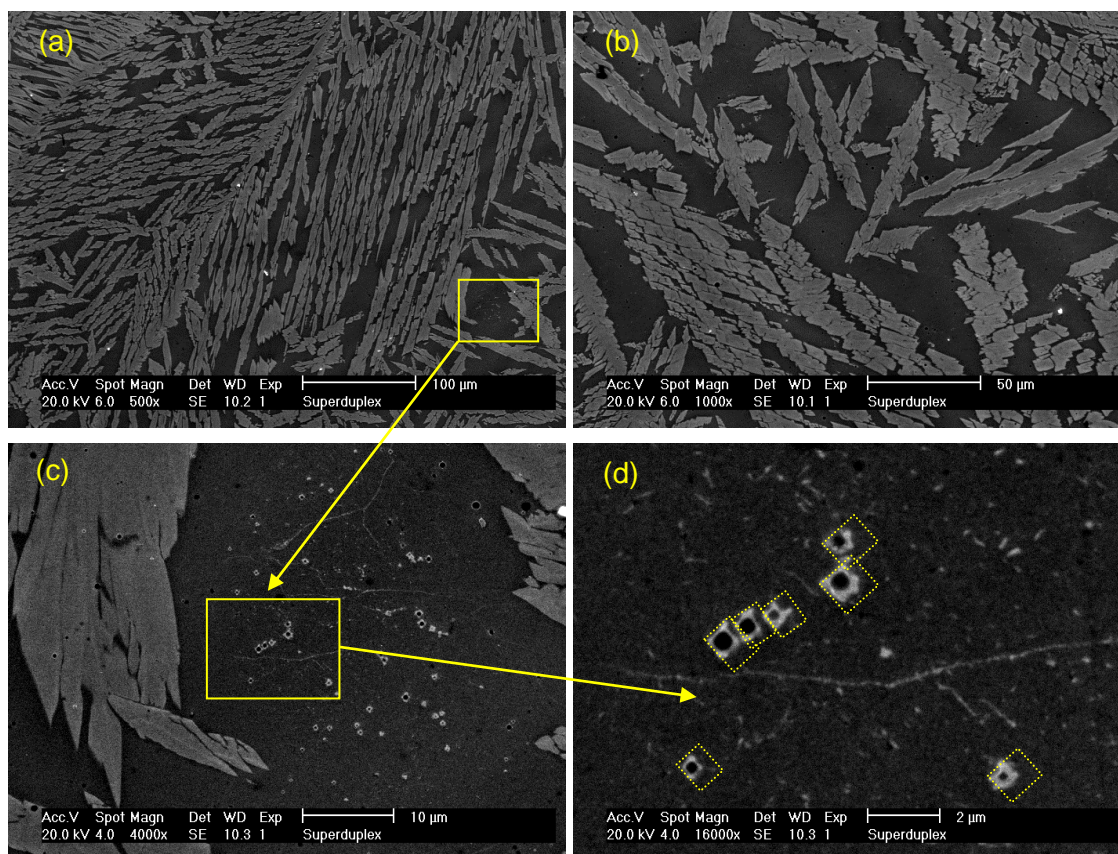
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 48 - (a) Microestrutura típica da zona fundida da região do passe de enchimento (meia espessura). (c) Ilha de austenita secundária (γ_2) precipitadas intragranularmente na matriz ferrítica. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 49 - (a) e (b) Microestrutura típica da zona fundida do passe de acabamento. (c) Partículas com morfologia cúbica precipitadas no interior do grão ferrítico. (d) Detalhe ampliado das partículas cúbicas. Prováveis nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas (retângulos pontilhados). Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

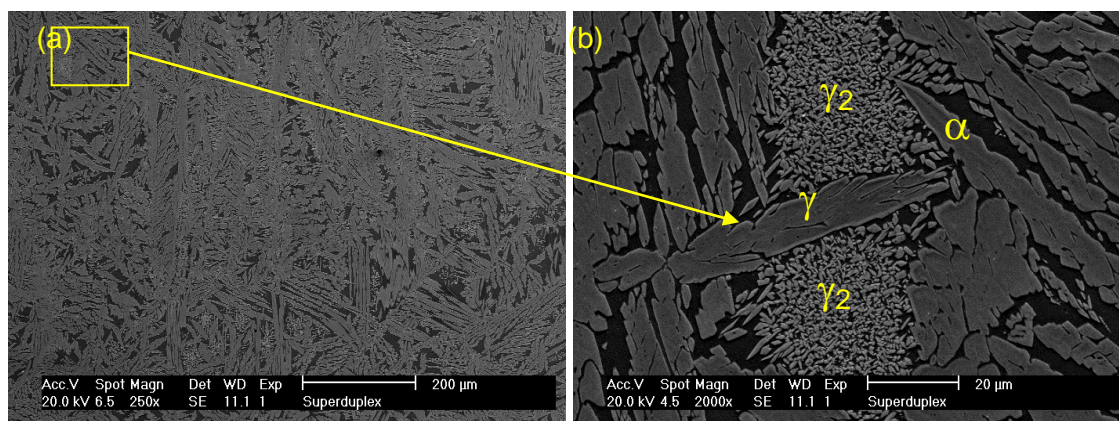
4.1.1.2.3 Microestrutura da ZF da amostra soldada com energia de 2,0 kJ/mm

Devido ao aumento do aporte térmico houve um aumento da extensão da zona onde ocorreu o crescimento da austenita e a formação de ilhas de austenita secundária (γ_2), como mostra a Figura 50. A microestrutura dos passes de enchimento seguiu um comportamento semelhante, apresentando zonas com percentuais de austenita e ferrita variados, contendo maiores extensões de zonas com precipitação de ilhas de austenita secundária (Figura 51).

As análises de MEV conduzidas no modo BSE evidenciaram a presença de regiões brilhantes (fases claras) por contraste de número atômico (contraste Z), as quais correspondem à precipitação de fase σ , que nucleia a partir da interface α/γ e cresce para o interior do grão ferrítico (Figura 52). Vale salientar que esta precipitação, no entanto, foi observada a partir do 2º e 3º passes, não tendo sido observada, a princípio, a precipitação de fase σ no passe de raiz. De qualquer forma, novamente é importante destacar que a presença destas fases não ocorreu de forma contínua ao longo da zona fundida, tendo sido eventualmente encontrada e sendo considerada incipiente, inviabilizando inclusive uma análise quantitativa.

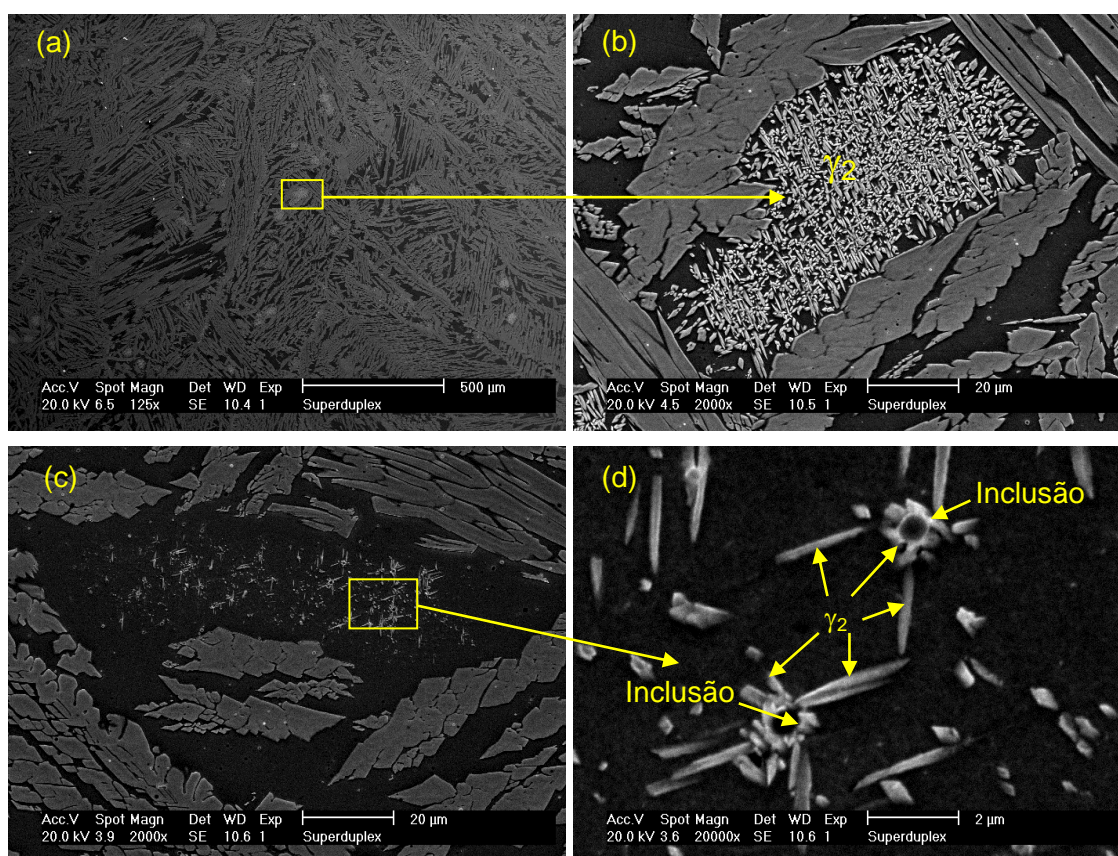
A microestrutura do passe de acabamento seguiu o mesmo comportamento reportado para as amostras anteriores, com presença de partículas cúbicas provavelmente formadas por nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas. De uma forma geral, a presença destas partículas de Cr_2N somente foi observada nos passes de acabamento, enquanto a austenita secundária foi observada nas regiões de enchimento e raiz. Isto se deve ao fato da nucleação da γ_2 ser favorecida pela presença de nitretos, o que ocorre no reaquecimento da estrutura bruta de solidificação, na qual os nitretos agem como nucleadores para a austenita γ_2 . Isto é importante, pois tanto o aumento global da fração de austenita quanto o aumento específico da austenita γ_2 é considerado benéfico para a tenacidade, embora a presença da γ_2 possa ser prejudicial para a resistência à corrosão localizada.

Figura 50 - (a) Microestrutura da zona fundida do passe de raiz indicando um aumento da fração de austenita (fase clara) em relação à ferrita (fase escura). (b) Detalhe de ilhas de austenita secundária. Ataque: Solução de 40% HNO₃.



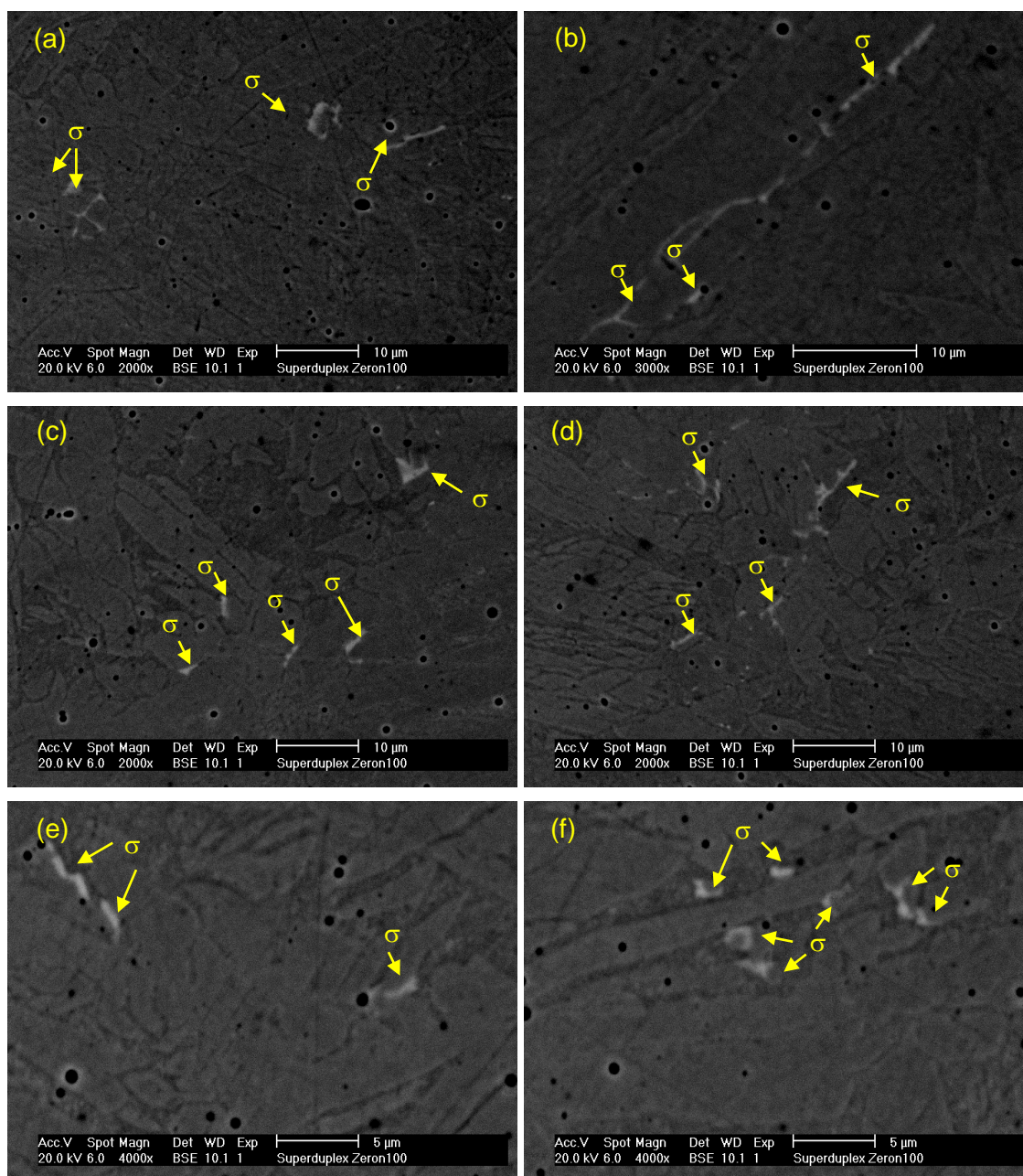
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 51 - (a) Microestrutura típica da zona fundida da região do passe de enchimento (meia espessura). (b) Ilha de austenita secundária em estágio final de crescimento. (c) Detalhes de ilha de austenita secundária (γ_2) precipitadas intragranularmente na matriz ferrítica. A reduzida dimensão de muitos dos precipitados indica que o ciclo de aquecimento e resfriamento não favoreceu o completo crescimento de austenita secundária (γ_2). (d) Detalhe ampliado das partículas de γ_2 nucleadas ao redor de inclusões não-metálicas. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



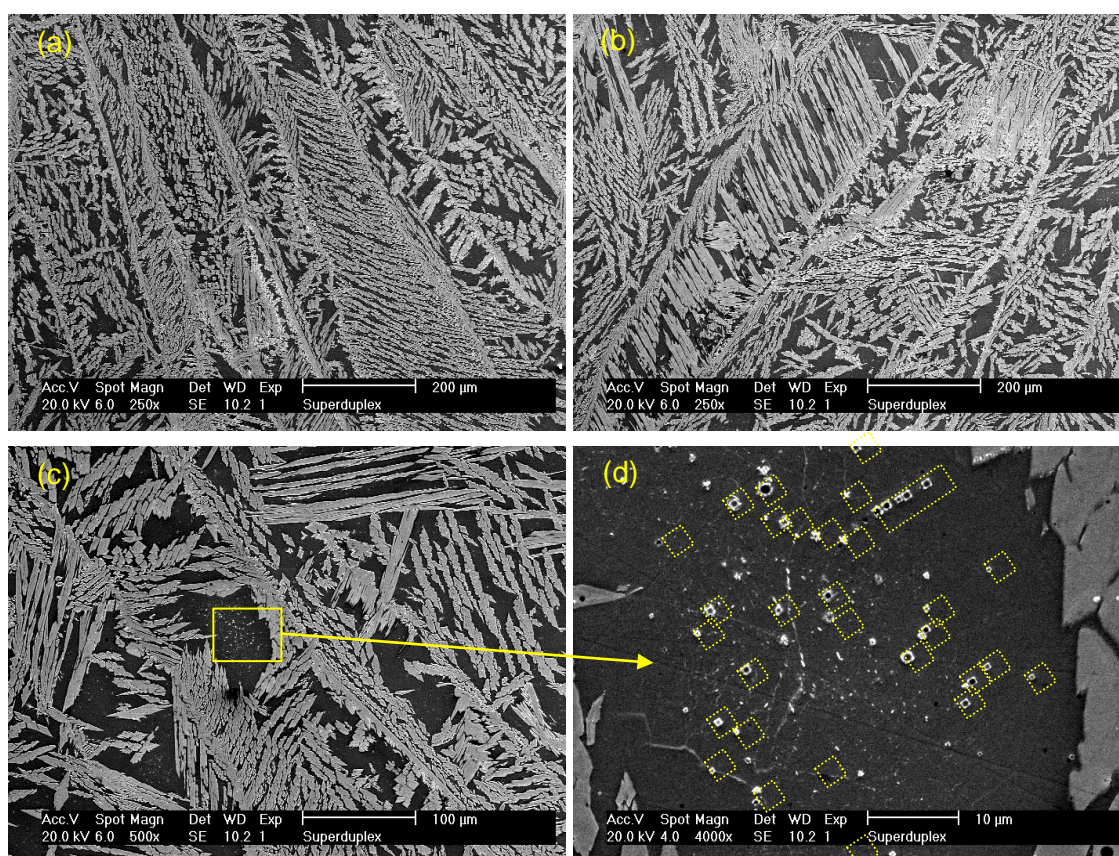
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 52 - Imagem de MEV obtida no modo BSE evidenciando regiões claras por contraste de número atômico (contraste Z). Zonas brilhantes correspondem à precipitação de fase σ , a qual nucleia a partir da interface α/γ e cresce para o interior do grão ferrítico. Precipitação observada a partir do 2º e 3º passes, não sendo observada a precipitação de fase σ no passe de raiz. Sem ataque.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 53 - (a) e (b) Microestruturas típicas da zona fundida do passe de acabamento. (c) Partículas com morfologia cúbica precipitadas no interior do grão ferrítico. (d) Detalhe ampliado das partículas cúbicas. Prováveis nitretos de cromo (Cr_2N) nucleados ao redor de inclusões não-metálicas (retângulos pontilhados). Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.2 Zona Afetada pelo Calor

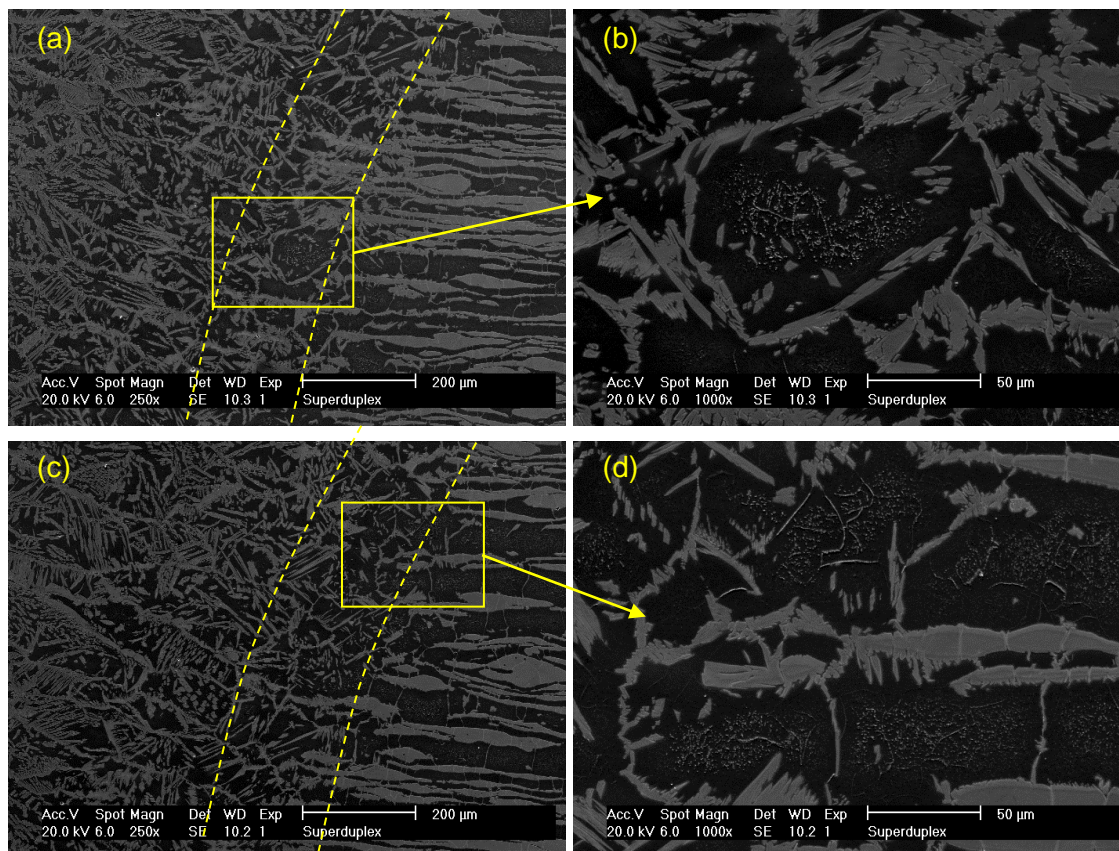
4.1.2.1 Precipitação das fases intermetálicas

4.1.2.1.1 Microestrutura da ZAC da amostra soldada com energia de 0,5 kJ/mm

O teor de ferrita da zona afetada pelo calor foi analisado da mesma maneira que foi realizado na zona fundida, porém os resultados obtidos não mostraram uma diferença significativa. Isto foi devido as bandas de austenita e ferrita encontradas nesta região que impediram o crescimento do grão, fazendo com que a análise realizada nesta região não permitisse uma significância do resultado.

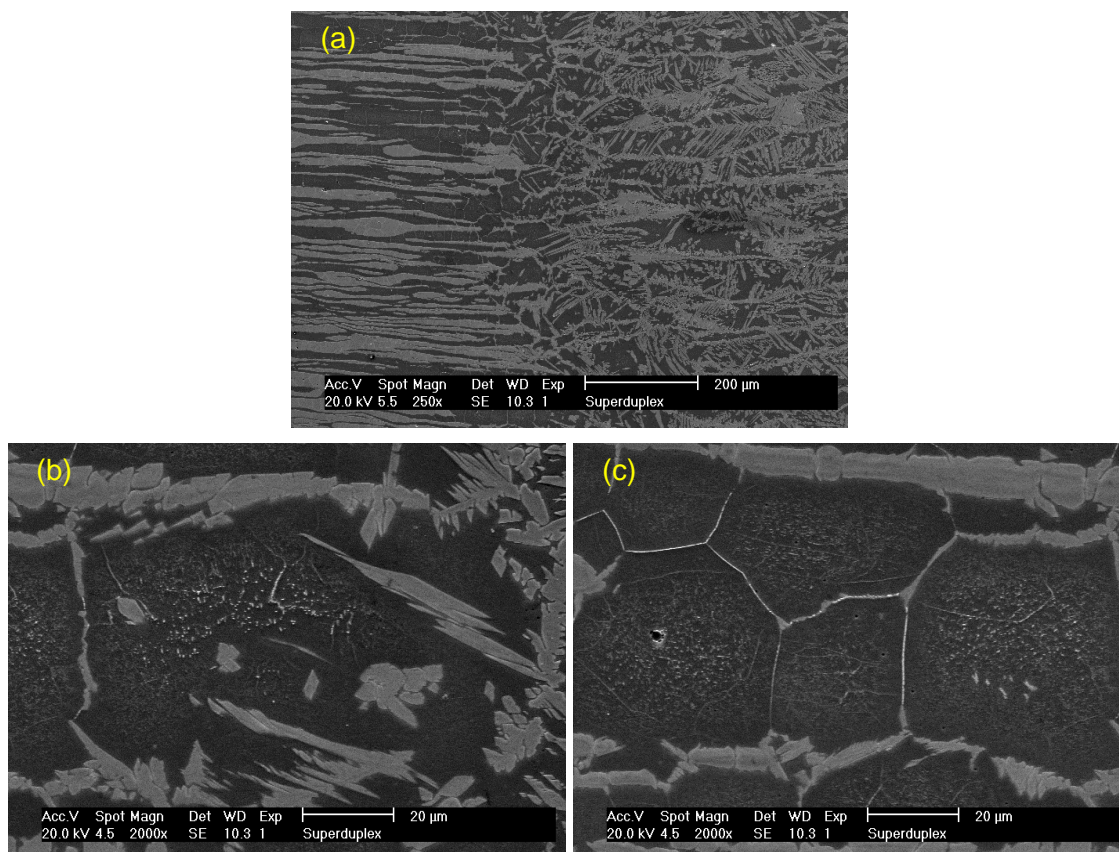
Devido ao ciclo térmico experimentado pelo metal base adjacente à linha de fusão, a microestrutura da ZAC para todas as regiões apresentou uma zona de crescimento de grão ferrítico, eliminando a morfologia de bandas devido a conformação dos grãos ferríticos e austenítico (Figura 54 e Figura 55). Durante o resfriamento houve a nucleação e o crescimento de grãos de austenita ao longo dos contornos de grão ferrítico. Observamos ainda que houve a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) nos contornos de subgrão e no interior do grão ferrítico (Figura 54).

Figura 54 - (a) e (c) Microestruturas típicas do passe de raiz da amostra soldada com 0,5 kJ/mm. (b) e (d) Precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) no interior da ferrita e alguma austenita secundária (γ_2) intergranular. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 55 - (a) Microestrutura típica do passe de acabamento da amostra soldada com 0,5 kJ/mm. (b) e (c) Precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) no interior da ferrita e nos contornos de grão. Ataque: Solução de 40% HNO_3 .

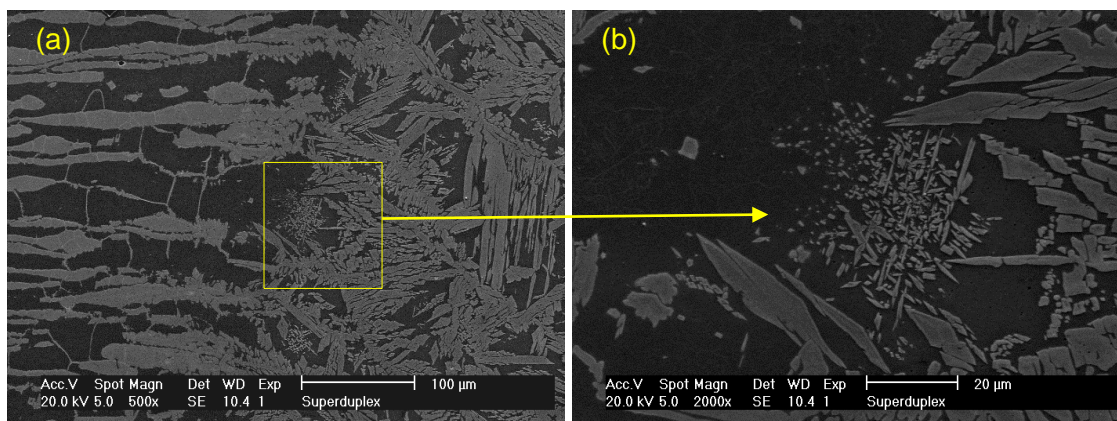


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.2.2.2 Microestrutura da ZAC da amostra soldada com energia de 1,0 kJ/mm

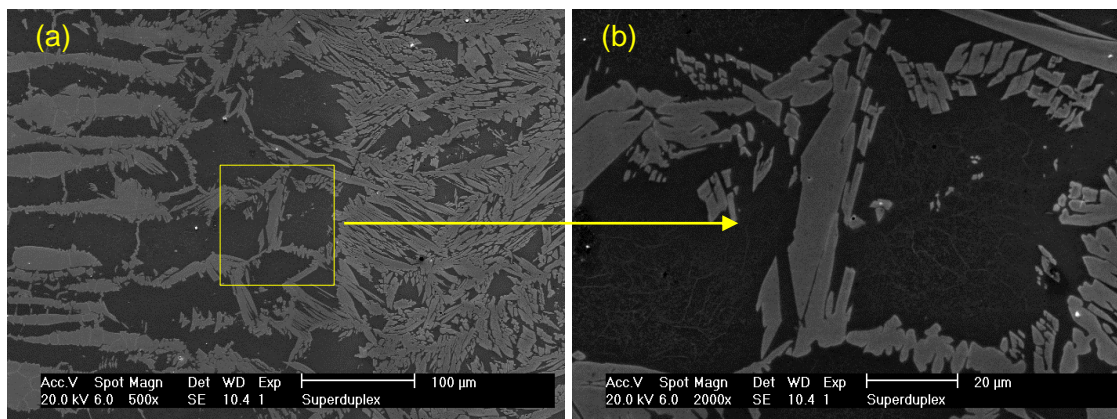
Diferente do reportado para a energia de soldagem de 0,5 kJ/mm, a ZAC da amostra soldada com energia de 1,0 kJ/mm não apresentou uma região de crescimento de grão ferrítico tão evidente, especialmente para os passes de raiz e enchimento, conforme a Figura 56. Este comportamento pode estar associado à sobreposição de ciclos térmicos e aumento do nível de energia de soldagem que favorecem o crescimento da austenita. A Figura 56 (b) apresenta a precipitação de agulhas de austenita secundária (γ_2) no interior da ferrita. Para o passe de acabamento foram observadas algumas regiões com crescimento de grão (Figura 57 'a') e ainda uma leve precipitação de nitretos Cr_2N no interior do grão de ferrita (Figura 57 'b').

Figura 56 - (a) Microestrutura típica do passe de raiz. (b) Precipitação de austenita secundária (γ_2) intragranular.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 57 - (a) Microestrutura típica do passe de acabamento da amostra soldada com 1,0 kJ/mm. (b) Leve precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) no interior da ferrita.

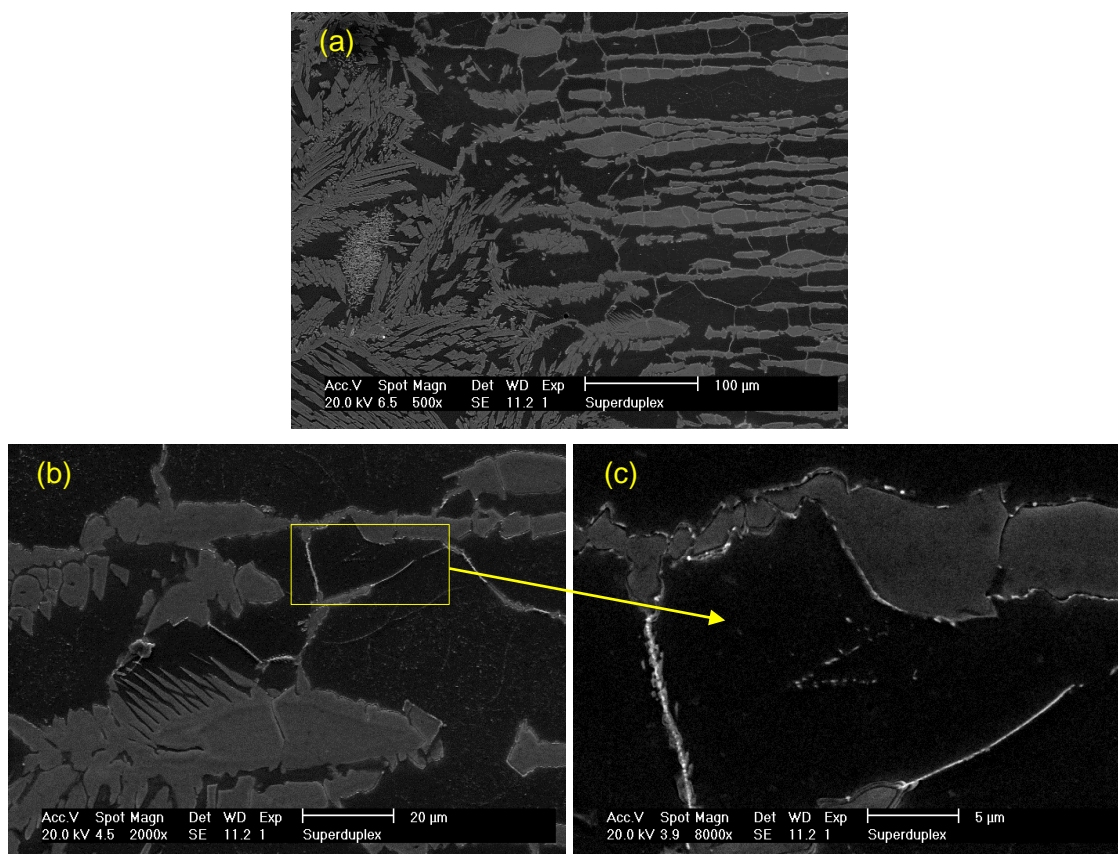


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.2.2.3 Microestrutura da ZAC da amostra soldada com energia de 2,0 kJ/mm

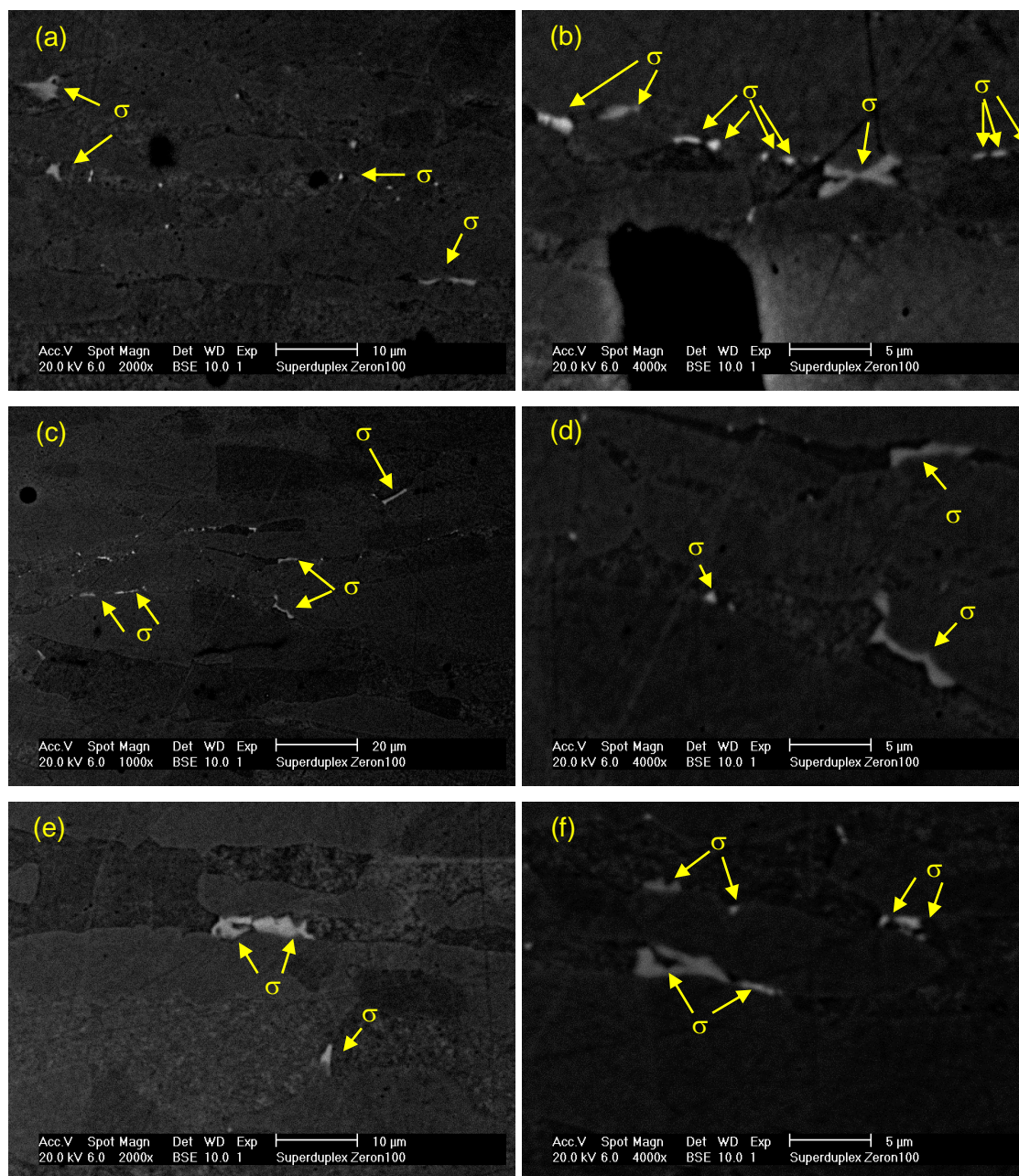
No caso da microestrutura da ZAC da amostra soldada com energia de 2,0 kJ/mm, não foram observadas, a princípio, grandes mudanças em relação ao reportado para as demais condições anteriormente apresentadas (Figura 58). A exceção foi a identificação de precipitados de fase σ nucleando nas interfaces α/γ e crescendo para o interior do grão ferrítico, como pode ser observado na Figura 59c. Esta precipitação foi observada distante da ZAC adjacente à zona fundida, e a frequência de observação dos precipitados não foi alta, podendo ser considerada uma precipitação incipiente. Outro dado que merece registro é o fato da precipitação não ter sido observada próximo à superfície interna do tubo, indicando que o uso de uma sequência de dois a três passes de baixo nível de energia antes da aplicação do passe de mais alta energia pode ser primordial para evitar ou pelo menos minimizar o risco de precipitação de fase σ ao longo da superfície interna das tubulações de aço inoxidável superduplex. Para o passe de acabamento foi observada alguma precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) intragranular, bem como austenita secundária (γ_2) e nitretos Cr_2N nos contornos de grão ferríticos (Figura 60).

Figura 58 - (a) Microestrutura da ZAC do passe de raiz. (b) Precipitação intergranular de austenita secundária e intragranular de nitretos de cromo. (c) Contorno de grão de ferrita decorado com austenita secundária (γ_2) e nitretos Cr_2N . Crescimento de austenita secundária (γ_2) a partir de austenita primária (γ) e pequenos precipitados de Cr_2N na interface α/γ_2 .



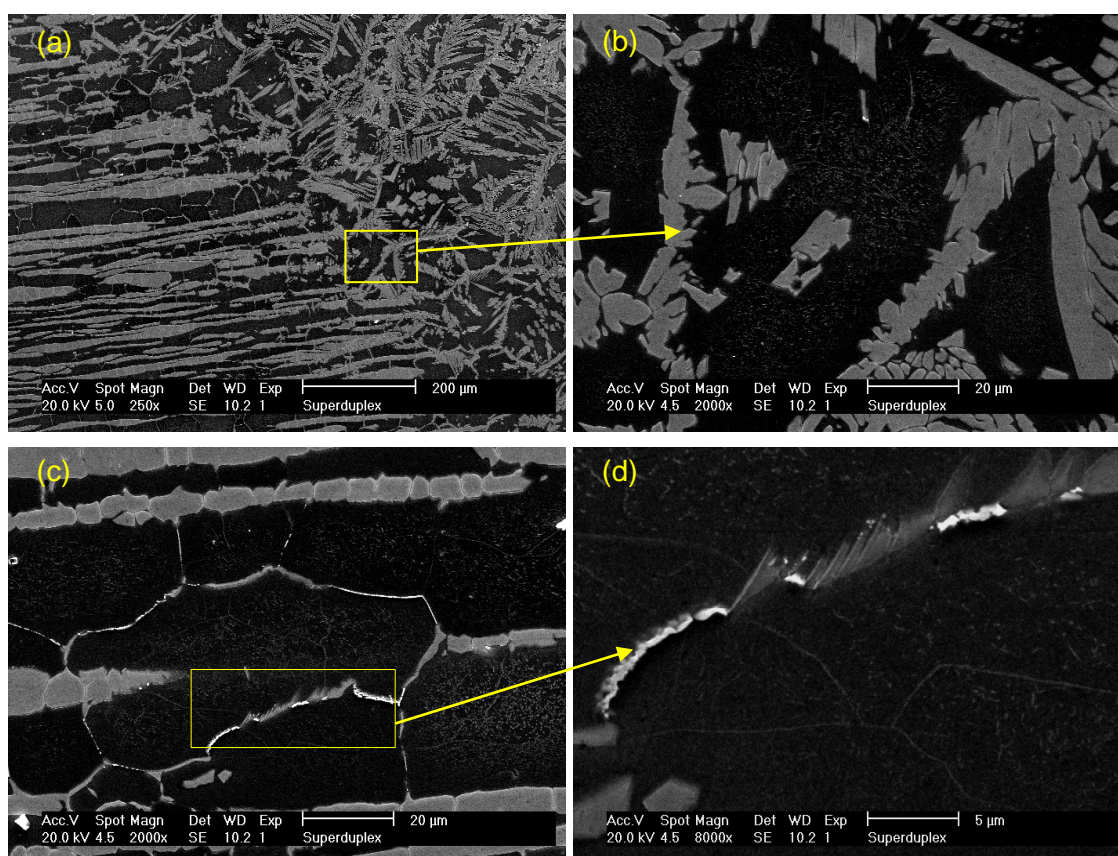
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 59 - Imagem de MEV obtida no modo BSE da ZAC da amostra soldada com 2,0 kJ/mm. Por contraste de número atômico é possível identificar a presença de fase σ .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 60 - (a) Microestrutura típica da ZAC da região do topo da junta (região de acabamento). (b) Precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) intragranular. (c) Observa-se ainda austenita secundária (γ_2) e nitretos Cr_2N nos contornos de grão ferríticos. (d) No detalhe, a precipitação de austenita secundária (γ_2) no contorno de grão e a presença Cr_2N no interior da austenita, indicando o provável crescimento da γ_2 a partir do Cr_2N , e ainda a precipitação de Cr_2N na interface α/γ_2 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2 Ensaios de Corrosão

4.2.1 Polarização Eletroquímica

Com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão por pites das regiões da zona fundida (ZF) e zona afetada pelo calor (ZAC) da região da raiz das juntas soldadas, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, conforme descrito na metodologia.

A escolha das concentrações da solução de Cloreto de Sódio (NaCl) contendo 60g/L (5,66%), 120g/L (10,71%) e 240g/L (19,35%), foi definida por se tratar de condições mais realistas para a água de produção de poços de petróleo da região do pré-sal. Os ensaios com as soluções citadas foram realizados a temperatura ambiente, e tal escolha foi adotada devido ao estudo da literatura, onde foi percebido que devido à boa resistência à corrosão por pites das ligas superduplex em solução com a concentração de NaCl padrão (3,56%) não proporcionaria uma condição agressiva o suficiente para a geração de pites, e consequentemente, diferenciar a resistência à corrosão por pites (RAMIREZ, 2001; OLSSON e LANDOLT, 2003; SOUZA, ROSSITI e ROLLO, 2010). Desta forma, optou-se por aumentar a concentração do NaCl nas soluções utilizadas para todas as condições estudadas, visando um estudo mais adequado a um tipo de aplicação específico, devido ao fato de que tais ligas são submetidas a ambientes com um percentual de cloretos maior do que o encontrado na solução padrão, como é o caso da produção de petróleo da camada pré-sal.

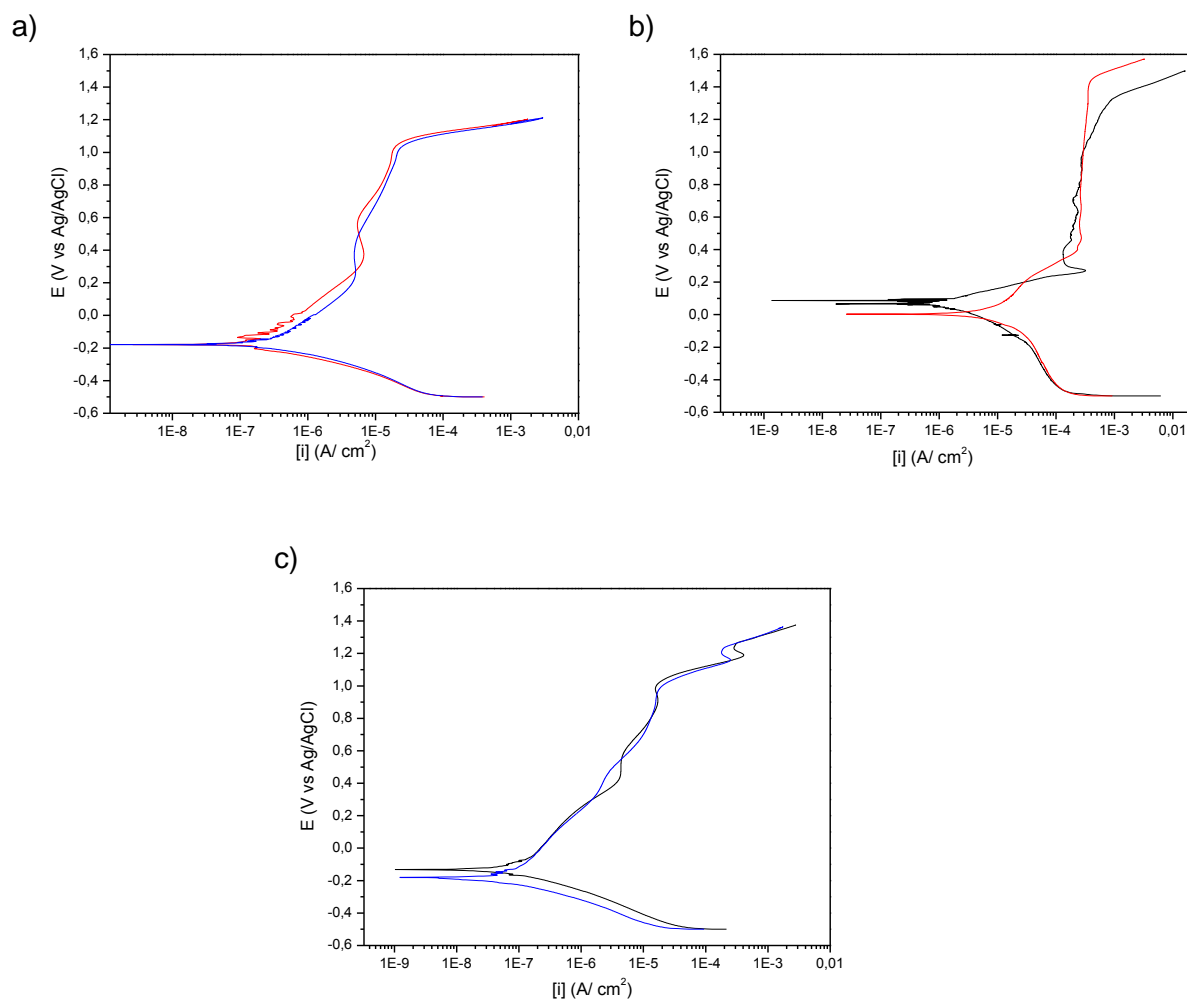
As curvas de polarização obtidas através do ensaio são caracterizadas pelo início da varredura no ramo catódico (onde as reações catódicas na interface metal/solução ocorrem com maior velocidade) seguido do potencial de corrosão (E_c), no qual pela teoria eletroquímica há o equilíbrio das reações anódicas e catódicas e a densidade de corrente (I_c) tende a zero. Com o aumento do potencial tem-se o ramo anódico da curva onde há a estabilização da densidade de corrente por uma faixa de potenciais, conhecido como patamar de passivação, onde a passivação inicia-se no potencial de passivação (E_p), e por fim um aumento súbito e contínuo da densidade de corrente em um determinado potencial, que foi denominado o potencial de quebra (E_q). Este processo pode ocorrer devido à

quebra da camada passiva, iniciando um processo corrosivo, evolução de oxigênio (em caso de solução aerada), ou ainda um fenômeno de dissolução transpassiva.

Em caso de solução aerada, não é possível “separar” o fenômeno de aumento súbito da corrente devido à quebra da camada passiva ou evolução de oxigênio quando E_q for maior que o potencial de evolução de oxigênio para as condições de ensaio (concentração da solução) (SANTOS, 2011).

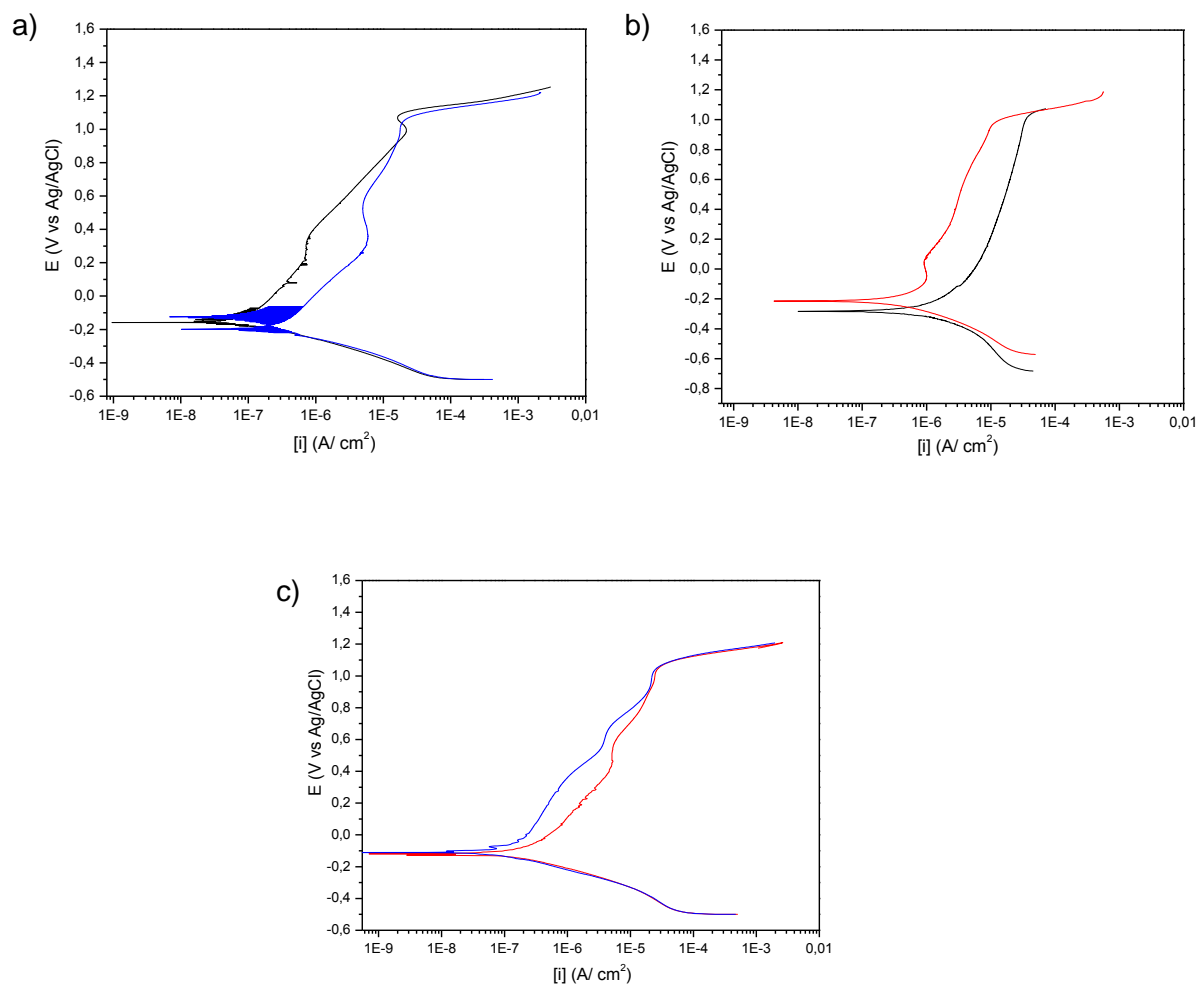
As curvas de polarização obtidas para as amostras da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas nas condições apresentadas anteriormente na seção 3.2.1, realizadas com a solução cuja concentração de NaCl é 60 g/L, são apresentadas na Figura 61 e Figura 62.

Figura 61 – Curvas de polarização da Zona Fundida da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 60 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 62 - Curvas de polarização da Zona Afetada pelo Calor da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 60 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos dados fornecidos pelas curvas, os valores médios do potencial de corrosão (E_c), potencial de passivação (E_p) e potencial de quebra (E_q) para cada amostra são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Média e desvio-padrão dos valores de E_c , E_p e E_q da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.

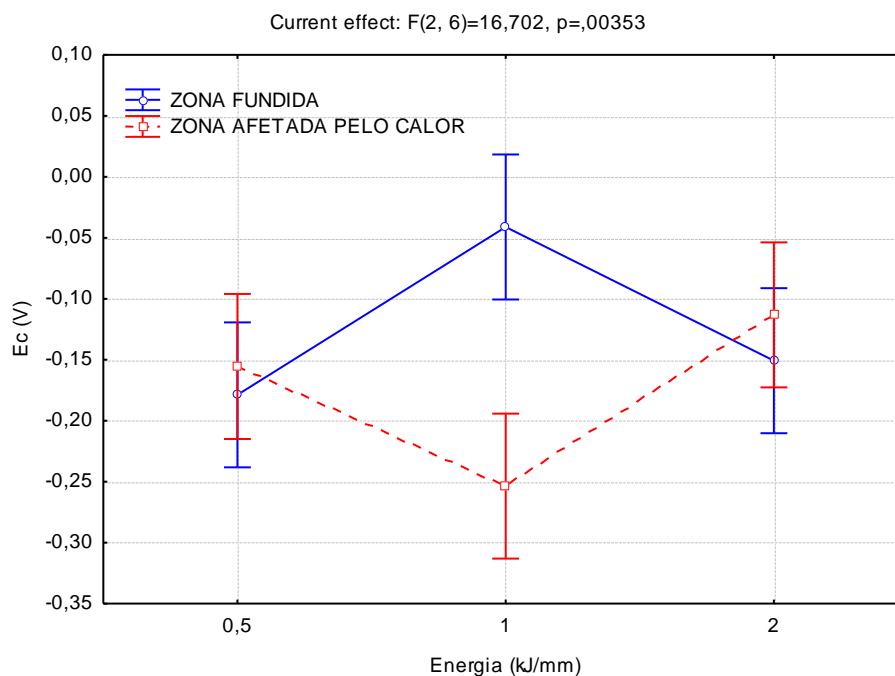
Amostra	E_c	E_p	E_q
05 ZF	-0,1788 ± 0	0,2753 ± 0,07	1,0398 ± 0
1 ZF	-0,0411 ± 0,05	0,4120 ± 0,08	1,3742 ± 0,07
2 ZF	-0,1508 ± 0,04	0,3419 ± 0,09	1,2383 ± 0,006
05 ZAC	-0,1555 ± 0	0,1492 ± 0,006	1,0717 ± 0,006
1 ZAC	-0,2536 ± 0,04	0,2574 ± 0,006	1,0036 ± 0,03
2 ZAC	-0,1132 ± 0,006	0,1069 ± 0	0,8004 ± 0,02

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A partir dos resultados, foi possível observar que não houve muita diferença entre os valores do E_c , que esteve na faixa de -0,1 à -0,04 V, já o potencial de passivação E_p apresentou valores na faixa de 0,1 à 0,41 V, enquanto que o potencial de quebra apresentou valores na faixa de 0,8 à 1,37 V.

A ANOVA realizada a partir destes resultados indicou que houve uma diferença estatisticamente significativa, devido ao fato dos valores de “p” serem abaixo de 0,05. As condições avaliadas nos potenciais de corrosão, passivação e de quebra encontram-se na Figura 63, Figura 64 e Figura 65 respectivamente.

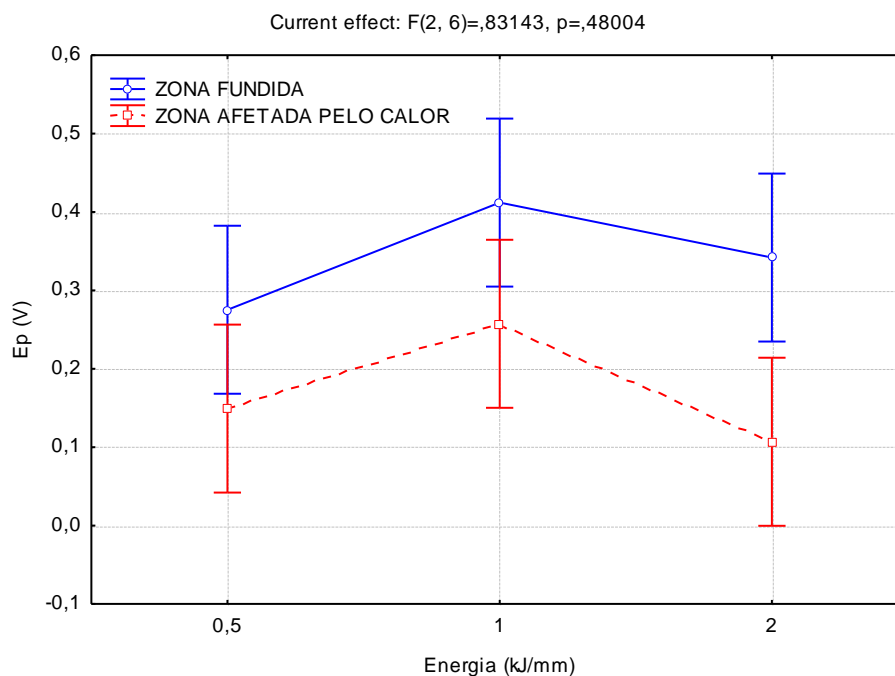
Figura 63 – ANOVA realizada para o potencial de corrosão (E_c) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao analisarmos a Figura 63 podemos observar que o potencial de corrosão sofreu influência significativa tanto da energia de soldagem quanto das regiões analisadas. Ao observarmos os potenciais individualmente temos que quanto maior o potencial de corrosão (E_c), mais resistente é a região da amostra submetida ao ensaio, pois a corrosão ocorreu em um potencial alto, ou seja, houve uma determinada resistência do material para que ocorresse a corrosão. Segundo a Figura 63, podemos concluir que para a ZF a energia que possui maior E_c , ou seja, é mais resistente é a soldada com a energia de 1,0 kJ/mm. Porém, para a ZAC a mesma energia apresentou o menor E_c , o que significa que esta região é mais susceptível a corrosão.

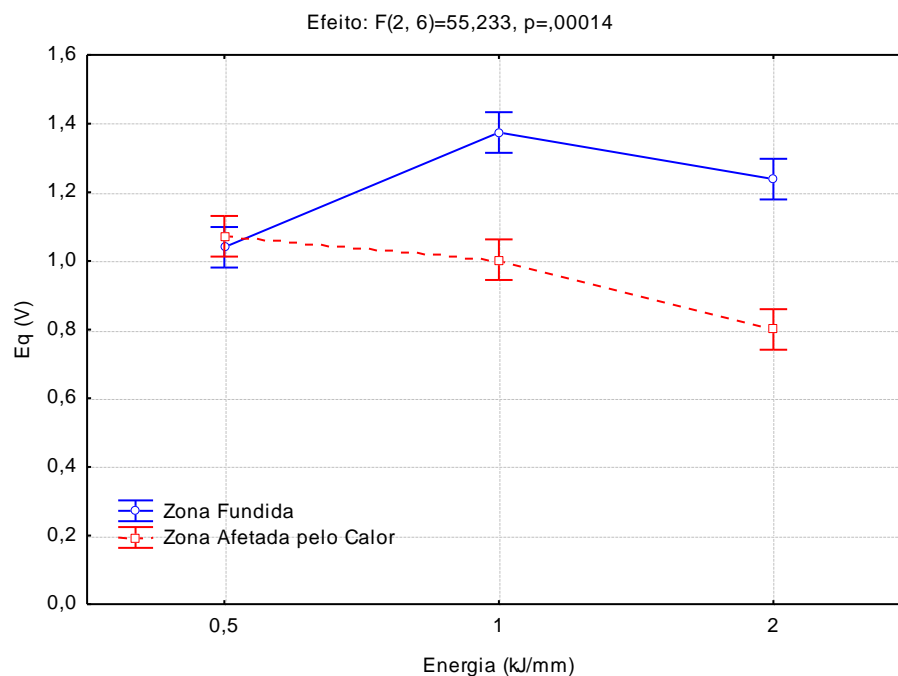
Figura 64 - ANOVA realizada para o potencial de passivação (E_p) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O potencial de passivação (E_p) não foi influenciado de forma significativa pela energia de soldagem e pelas regiões analisadas na análise estatística, isto foi observado devido ao fato de que o valor de “p” foi acima de 0,05, fazendo com que não fosse possível afirmar com 95% de confiança nenhuma relação entre as condições de energia de soldagem utilizadas, a região analisada e o potencial mensurado.

Figura 65 - ANOVA realizada para o potencial de quebra (E_q) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 60 g/L (5, 66%) de NaCl.

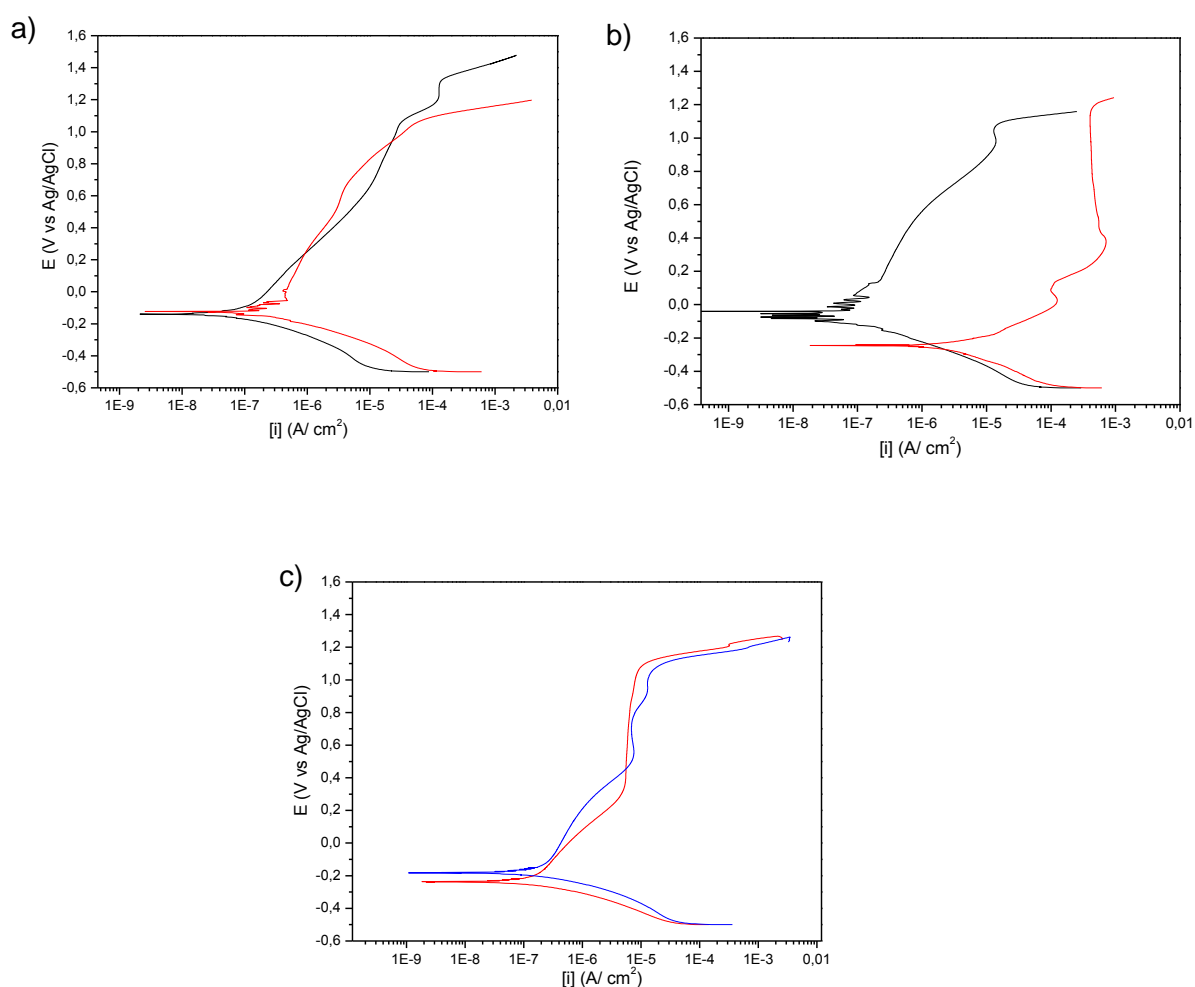


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O potencial de quebra (E_q) foi influenciado de forma significativa tanto pela energia de soldagem quanto pelas regiões analisadas. Novamente, semelhante ao potencial de corrosão (E_c), quanto maior for o E_q , mais resistente será a amostra analisada, pois indica que a amostra resistiu mais antes de ocorrer a quebra da camada passiva. Ao observarmos a Figura 65, verificamos que para a região da ZF os maiores potenciais de quebra foram os das energias de 1,0 kJ/mm e de 2,0 kJ/mm, pois ficaram bem próximos. Já para a ZAC, o maior valor encontrado foi para a energia de 0,5 kJ/mm.

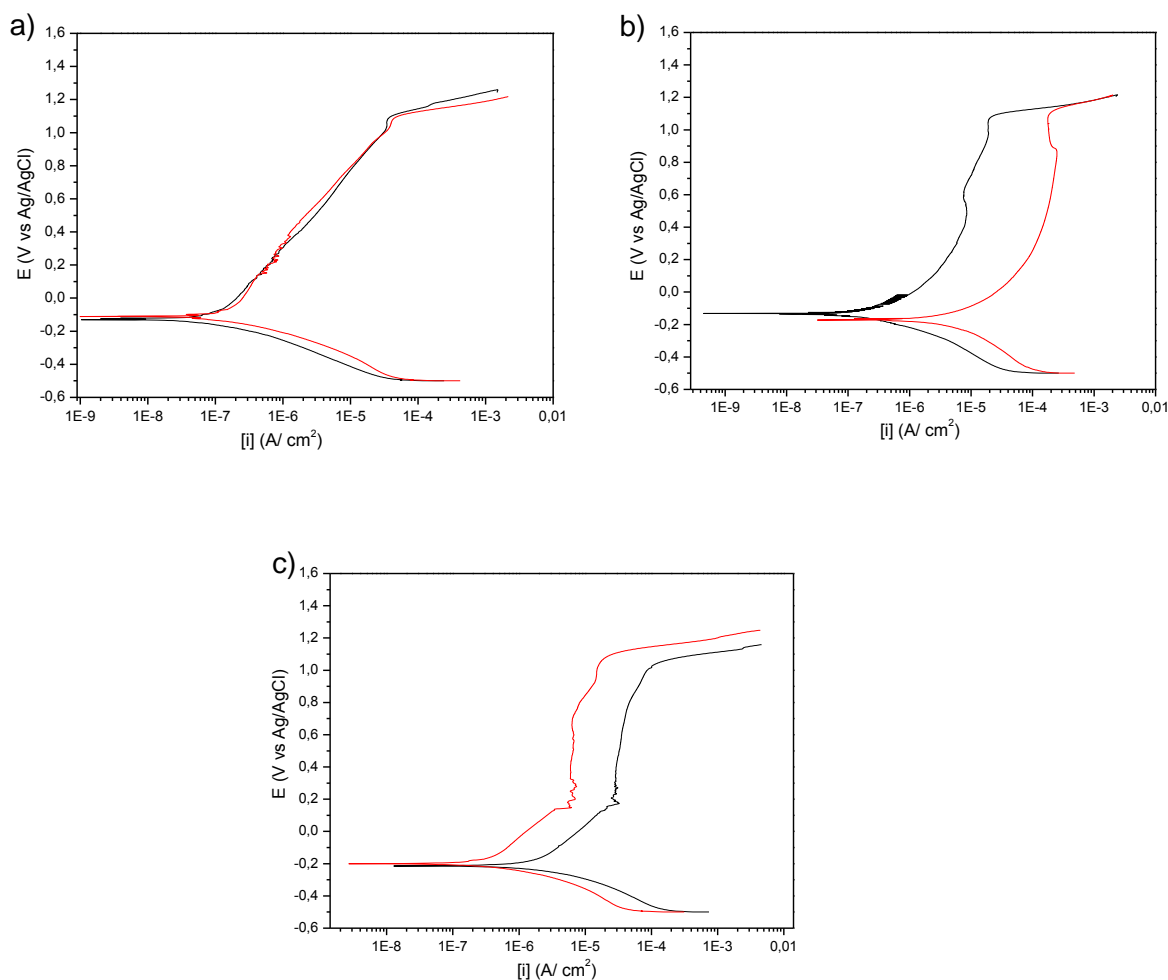
As curvas de polarização obtidas para as amostras da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas nas condições apresentadas anteriormente na seção 3.2.1, realizadas com a solução cuja concentração é 120 g/L, são apresentadas na Figura 66 e Figura 67.

Figura 66 - Curvas de polarização da Zona Fundida da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 120 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 67 - Curvas de polarização da Zona Afetada pelo Calor da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 120 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos dados fornecidos pelas curvas, os valores médios do potencial de corrosão (E_c), potencial de passivação (E_p) e potencial de quebra (E_q) para cada amostra são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Média e desvio-padrão dos valores de E_c , E_p e E_q da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10, 71%) de NaCl.

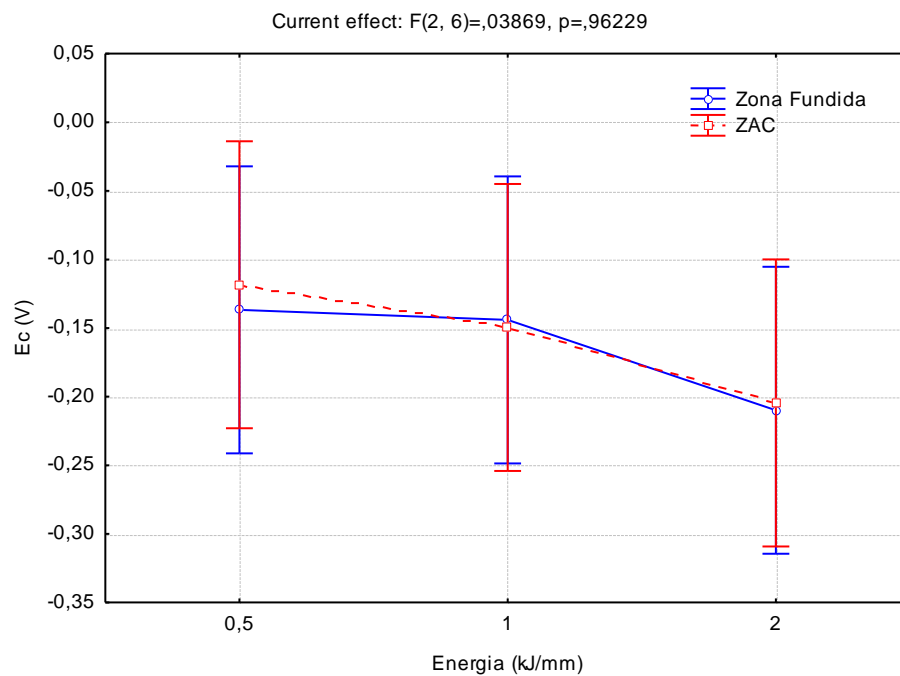
Amostra	E_c	E_p	E_q
0,5 ZF	-0,1367 ± 0,01	0,1116 ± 0,006	1,1913 ± 0,09
1,0 ZF	-0,1440 ± 0,09	0,2321 ± 0,09	1,1283 ± 0,07
2,0 ZF	-0,2099 ± 0,03	0,4091 ± 0,09	1,0828 ± 0,005
0,5 ZAC	-0,1184 ± 0,01	0,01917 ± 0,01	1,0773 ± 0,01
1,0 ZAC	-0,1495 ± 0,02	0,13825 ± 0,05	1,0886 ± 0,02
2,0 ZAC	-0,2045 ± 0,05	0,2369 ± 0,02	1,06891 ± 0,01

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A partir dos resultados, foi possível observar que não houve muita diferença entre os valores do E_c , que esteve na faixa de -0,2 à -0,1 V, já o potencial de passivação E_p apresentou valores na faixa de 0,01 à 0,4 V, enquanto que o potencial de quebra apresentou valores na faixa de 1,0 à 1,1 V.

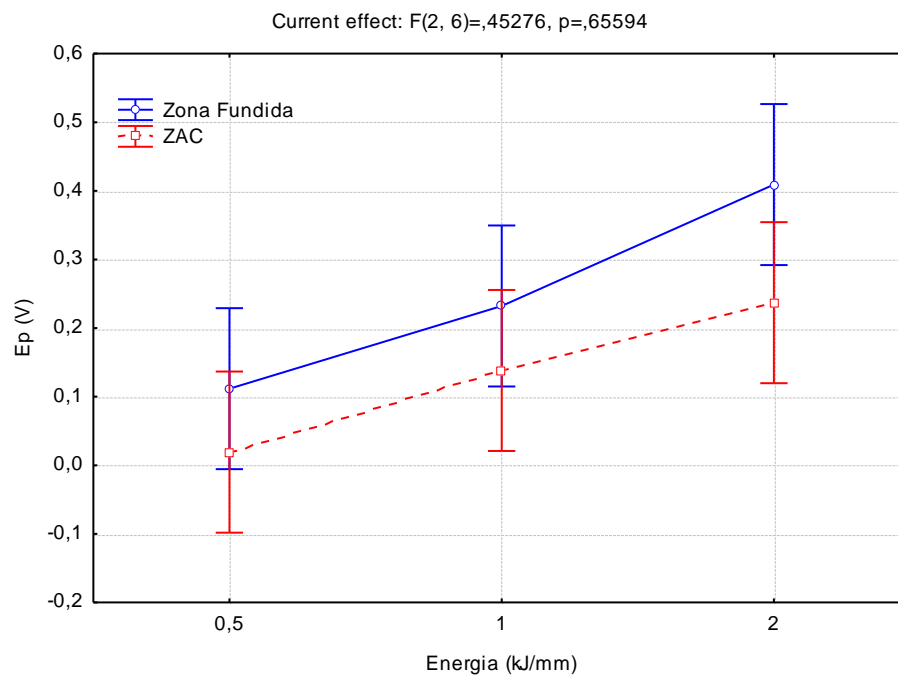
De fato, a ANOVA realizada a partir destes resultados indicou que não houve uma diferença estatisticamente significativa para o potencial de corrosão (E_c), para o potencial de quebra (E_q) e para o potencial de passivação (E_p), já que os valores de p foram todos acima de 0,05, fazendo com que não fosse possível afirmar com 95% de confiança nenhuma relação entre a concentração da solução para as condições de energia de soldagem utilizadas, a região analisada e os diversos potenciais mensurados. Provavelmente, a agressividade do meio que fez com que não houvesse distinção no comportamento eletroquímico das juntas. As análises estatísticas dos potenciais de corrosão, passivação e de quebra encontram-se na Figura 68, Figura 69 e Figura 70, respectivamente.

Figura 68 - ANOVA realizada para o potencial de corrosão (E_c) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10,71%) de NaCl.



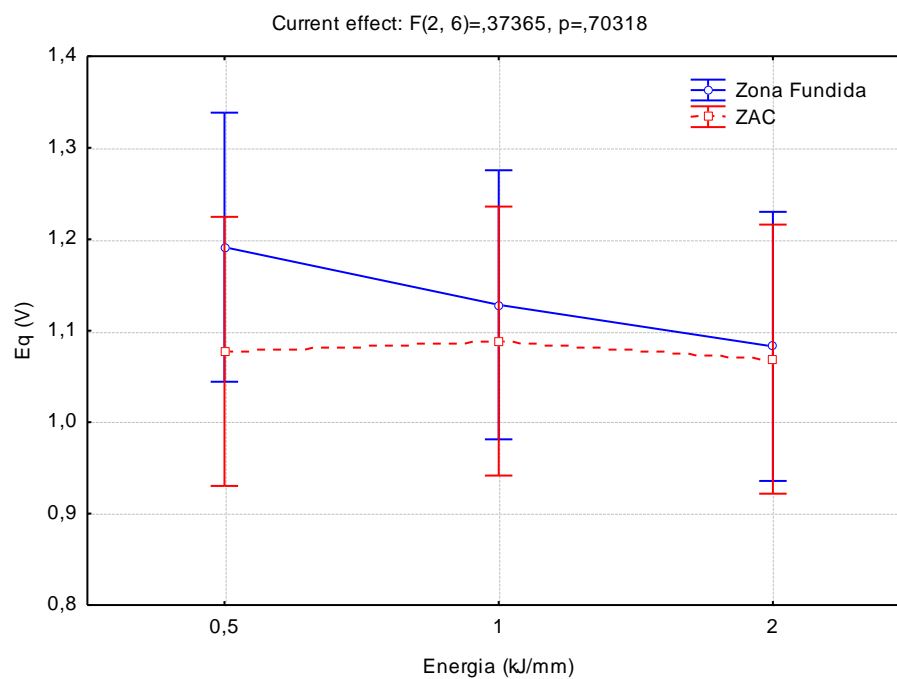
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 69 - ANOVA realizada para o potencial de passivação (E_p) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10,71%) de NaCl.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

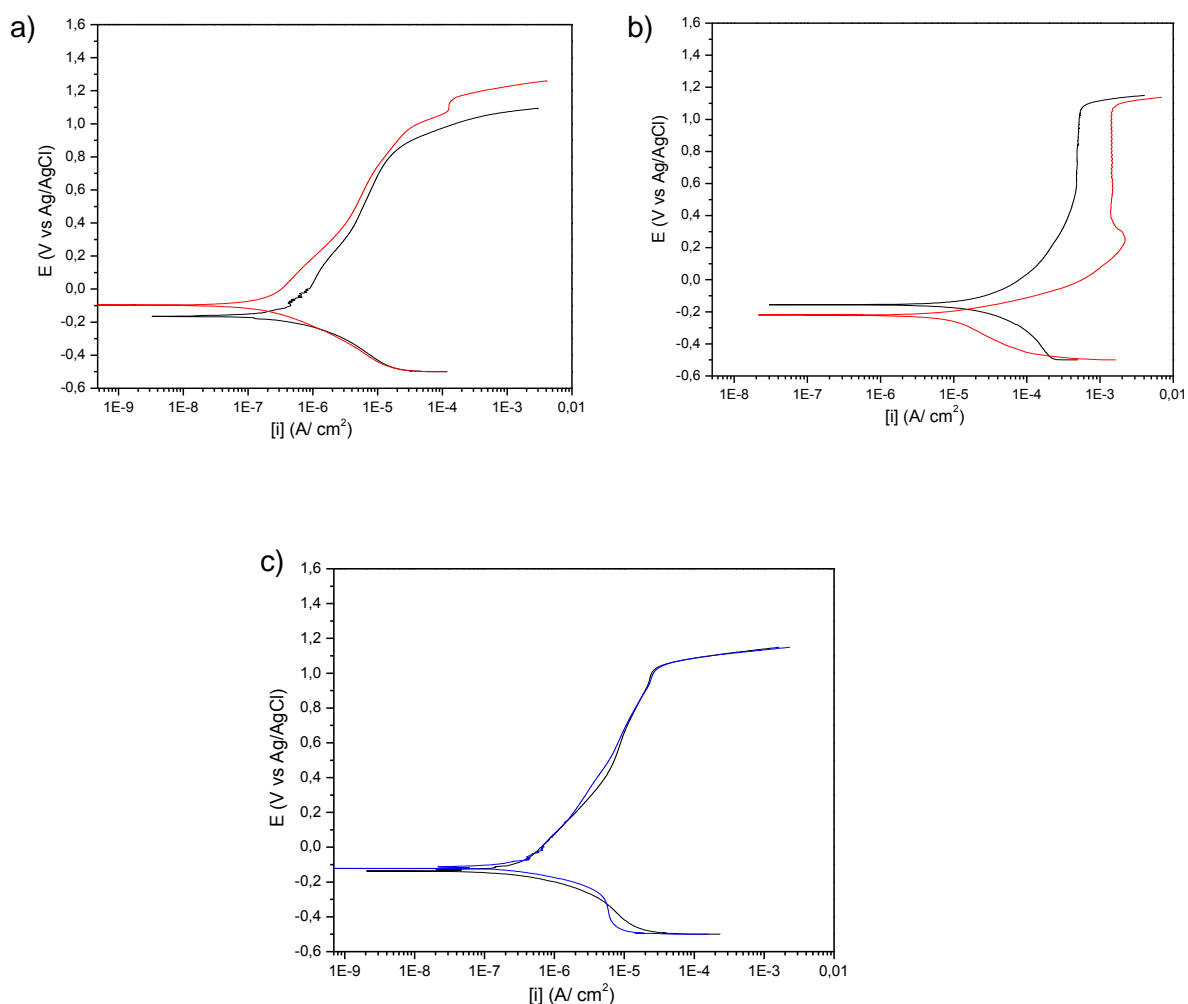
Figura 70 - ANOVA realizada para o potencial de quebra (E_q) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 120 g/L (10,71%) de NaCl.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

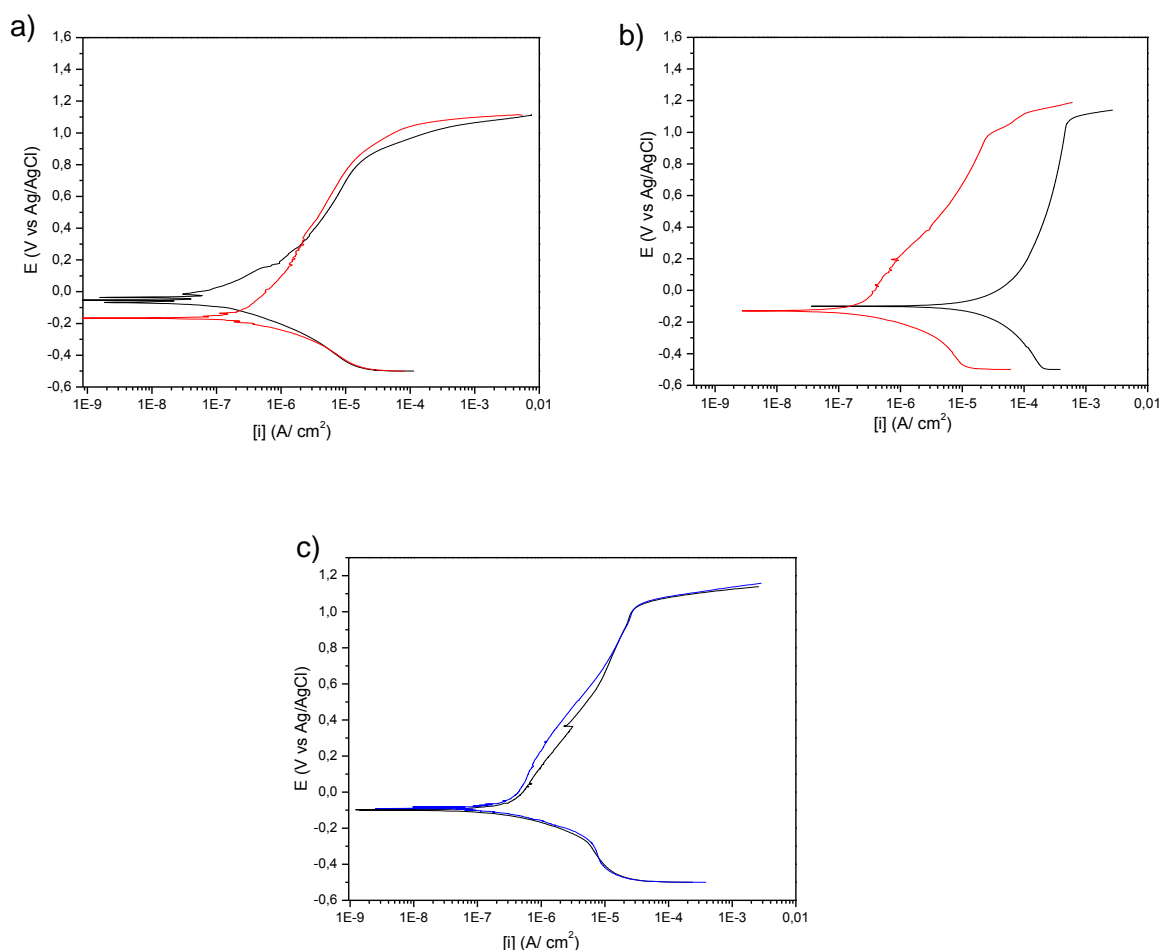
As curvas de polarização obtidas para as amostras da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas nas condições apresentadas anteriormente na seção 3.2.1, realizadas com a solução cuja concentração é 240 g/L, são apresentadas na Figura 71 e Figura 72.

Figura 71 - Curvas de polarização da Zona Fundida da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 240 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 72 - Curvas de polarização da Zona Afetada pelo Calor da região da raiz realizada com solução de NaCl com concentração de 240 g/L. a) 0,5 kJ/mm, b) 1,0 kJ/mm e c) 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos dados fornecidos pelas curvas, os valores médios do potencial de corrosão (E_c), potencial de passivação (E_p) e potencial de quebra (E_q) para cada amostra são apresentados na Tabela 11. Como foi explicado anteriormente.

Tabela 11 - Média e desvio-padrão dos valores de E_c , E_p e E_q da ZF e ZAC da região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.

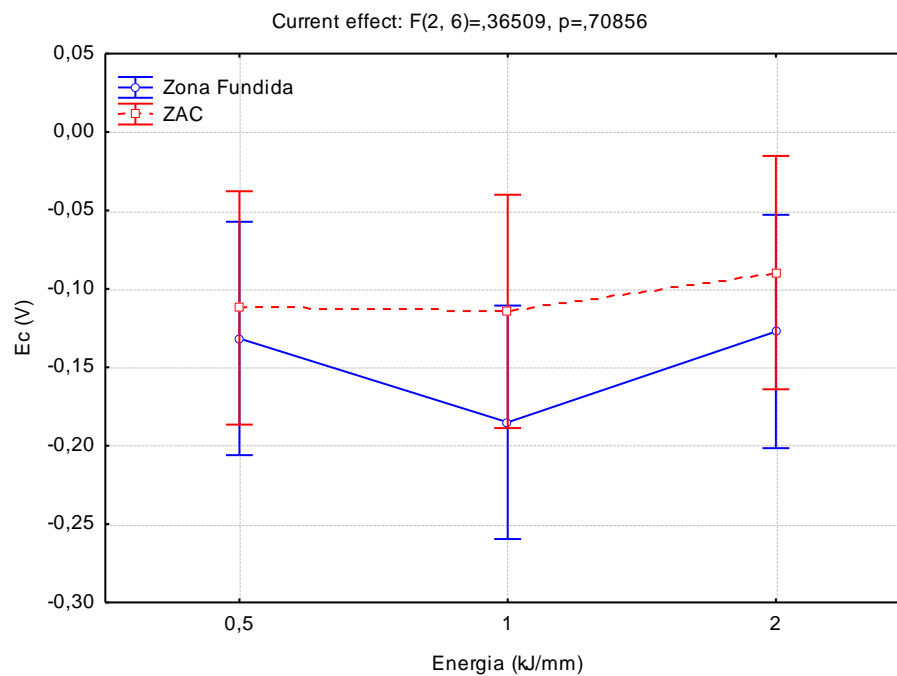
Amostra	E_c	E_p	E_q
05 ZF	-0,1316 ± 0,05	0,2549 ± 0,02	1,0577 ± 0,04
1 ZF	-0,1851 ± 0,04	0,2658 ± 0,03	1,0869 ± 0,01
2 ZF	-0,1272 ± 0,01	0,2102 ± 0,01	1,0954 ± 0
05 ZAC	-0,1121 ± 0,07	0,2763 ± 0,006	1,08681 ± 0,01
1 ZAC	-0,1143 ± 0,02	0,2632 ± 0,03	1,0683 ± 0,02
2 ZAC	-0,0896 ± 0	0,2594 ± 0,015	1,0714 ± 0,03

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Foi possível observar a partir dos resultados que não houve muita diferença entre os valores do E_c , que esteve na faixa de -0,1 à -0,08 V, já o potencial de passivação E_p apresentou valores na faixa de 0,21 à 0,27 V, enquanto que o potencial de quebra apresentou valores na faixa de 1,05 à 1,08 V.

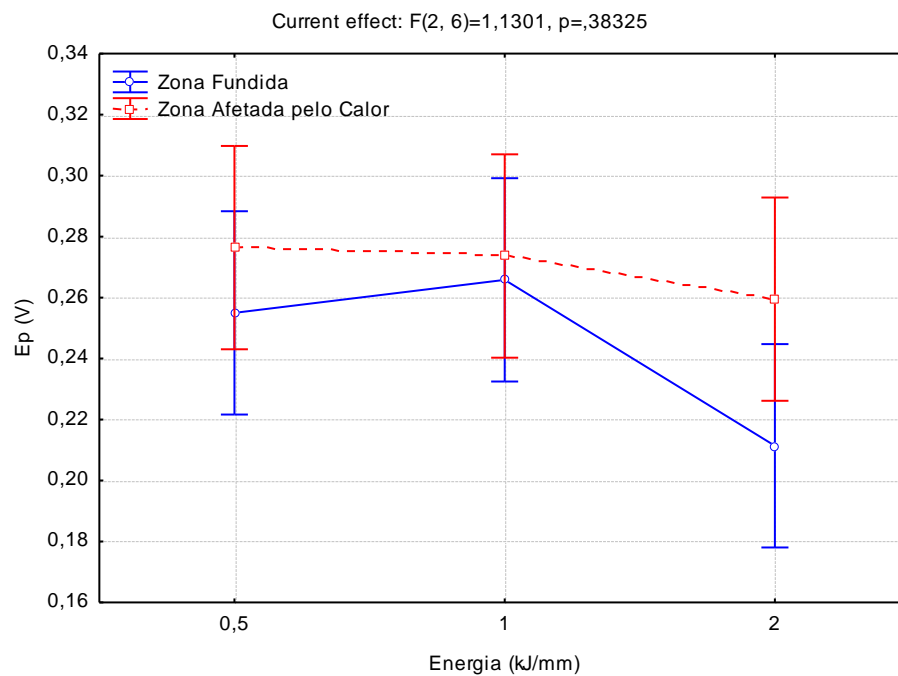
Novamente, a ANOVA realizada à partir destes resultados indicou que não houve uma diferença estatisticamente significativa para o potencial de corrosão (E_c), para o potencial de passivação (E_p) e para o potencial de quebra (E_q), devido ao fato de que para se obter um resultado com 95% de confiança, os valores de p devem ser abaixo de 0,05. Nos resultados encontrados, os valores de “ p ” encontram-se todos acima de 0,05. Novamente este comportamento provavelmente pode ser pela alta concentração de NaCl encontrada na solução utilizada, tornando o meio igualmente agressivo para todas as energias e regiões analisadas. As análises estatísticas realizadas na condição avaliada para os potenciais de corrosão, passivação e de quebra e encontram-se na Figura 73, Figura 74 e Figura 75, respectivamente.

Figura 73 - ANOVA realizada para o potencial de corrosão (E_c) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.



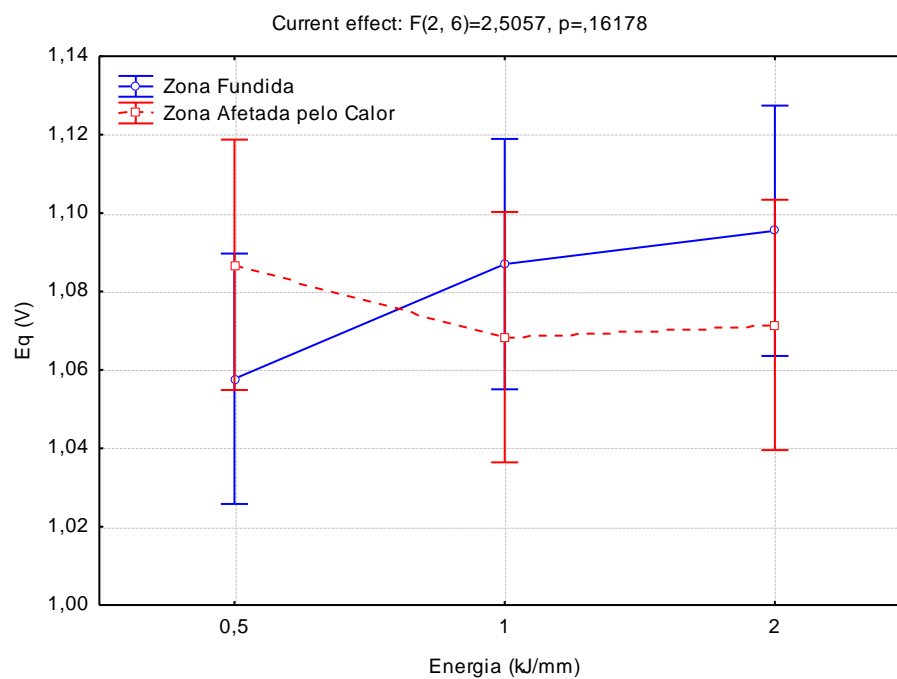
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 74 - ANOVA realizada para o potencial de passivação (E_p) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 75 - ANOVA realizada para o potencial de quebra (E_q) da ZF e ZAC da região da raiz região da raiz das juntas soldadas. Solução 240 g/L (19, 35%) de NaCl.

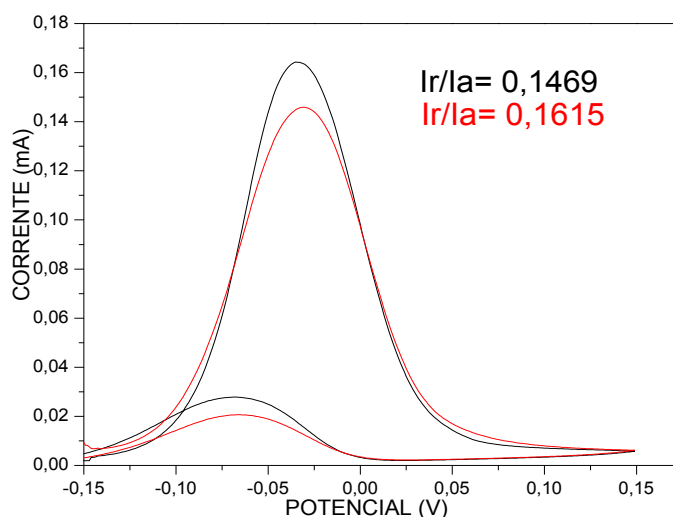


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.2 Polarização Eletroquímica com Reativação Potenciocinética Cíclica

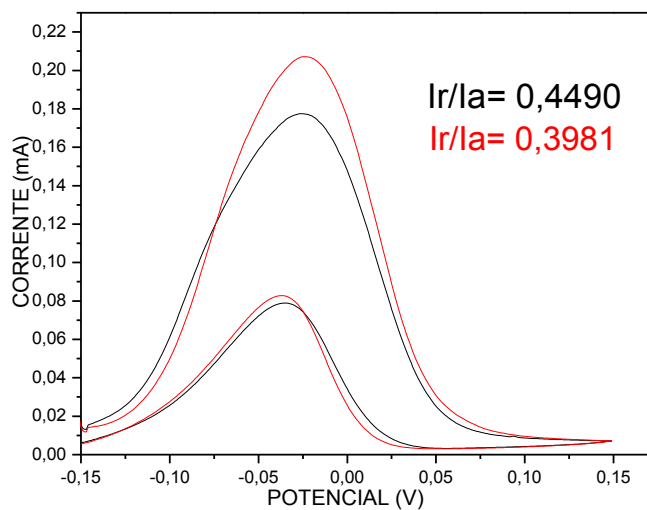
O equipamento utilizado para a realização desta técnica foi apresentado anteriormente na seção 3.3.4.2, e foi desenvolvido pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem e utiliza um ponto com área fixa de aproximadamente 3 mm², para análise. Nesta região, ela é capaz de identificar perturbações na camada passivadora decorrentes do empobrecimento de elementos que fornecem resistência à corrosão, devido a precipitação de fases deletérias. As principais fases que causam este empobrecimento são aquelas ricas em Cr e Mo, como por exemplo, fase sigma e nitretos de cromo. As regiões vizinhas destes precipitados ficam empobrecidas destes elementos, tornando-se susceptíveis a corrosão. Os resultados obtidos através dos ensaios de EPR-DL realizados na zona fundida (ZF) do passe de raiz da junta, podem ser observados nas figuras a seguir.

Figura 76 – Ensaio de EPR-DL realizado na ZF do Passe de Raiz da Junta com Energia de 0,5 kJ/mm.



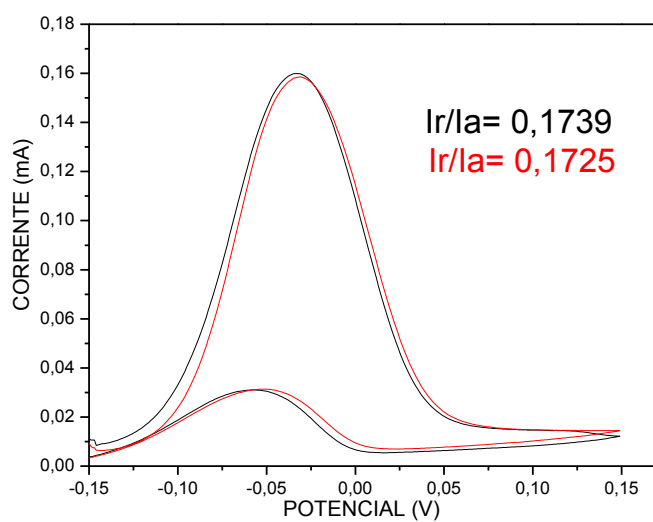
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 77 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZF do Passe de Raiz da Junta com Energia de 1,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 78 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZF do Passe de Raiz da Junta com Energia de 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

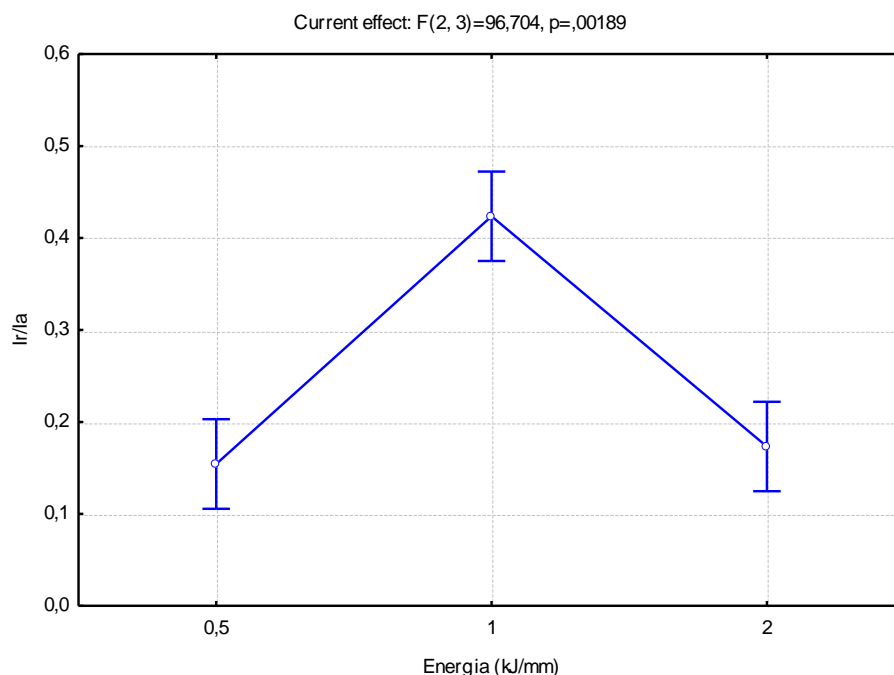
Os principais valores obtidos através desta técnica são:

- ✓ Corrente de ativação (I_a);
- ✓ Corrente de reativação (I_r);

A partir dos quais calculamos a razão I_r/I_a . Quanto maior esta relação, maior a susceptibilidade à corrosão, ou seja, mais sensível está o material. Os resultados quantitativos das médias de I_r/I_a para a ZF do passe de raiz da junta são apresentados na Tabela 12 e para ZAC são apresentados na Tabela 13

O efeito da energia de soldagem sobre a ZF do passe de raiz da junta é apresentado na Figura 79. De fato, o resultado da análise estatística mostrou que houve variação significativa entre as energias, indicando que a condição soldada com energia de 1,0 kJ/mm apresentou uma maior susceptibilidade a corrosão quando comparada as outras energias. Este comportamento pode ser atribuído à presença de fase σ encontrada nesta região. Vale ressaltar que tais medidas foram realizadas no passe de raiz e, de acordo com os resultados da análise metalográfica o passe de raiz da condição de 1,0 kJ/mm apresentou fase σ , enquanto para a energia de 0,5 kJ/mm não foi observada a presença de tal fase e, para a energia de 2,0 kJ/mm a presença de fase σ somente foi observada no segundo e no terceiro passe, não tendo sido detectada a sua formação no passe de raiz.

Figura 79 – Efeito da Energia de Soldagem sobre Ir/Ia da ZF do Passe de Raiz da Junta.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

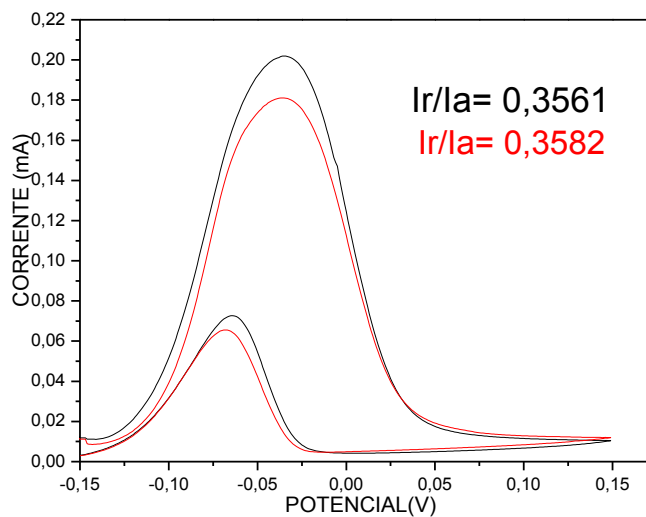
Tabela 12 – Valores médios e de desvio padrão de Ir/Ia, em função da energia de soldagem para a região da ZF do passe de raiz da junta.

Energia (kJ/mm)	Zona Fundida
0,5	0,1542 ± 0,01
1	0,4236 ± 0,03
2	0,1733 ± 0,0009

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

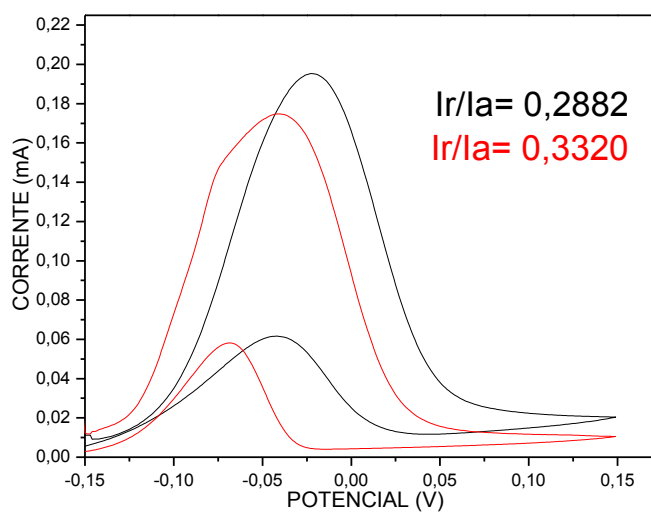
Da mesma forma, foi realizado o ensaio de EPR-DL para a região da zona afetada pelo calor (ZAC) do passe de raiz da junta. Os resultados obtidos para esta região podem ser observados na Figura 80, Figura 81 e Figura 82 a seguir.

Figura 80 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZAC do Passe de Raiz da Junta com Energia de 0,5 kJ/mm.



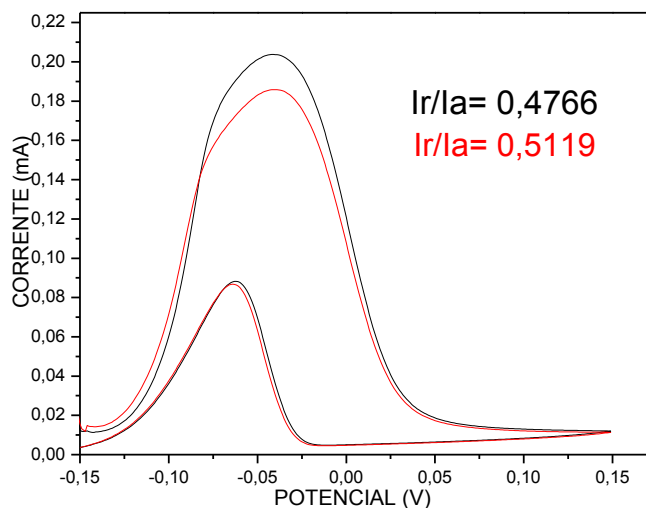
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 81 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZAC do Passe de Raiz da Junta com Energia de 1,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

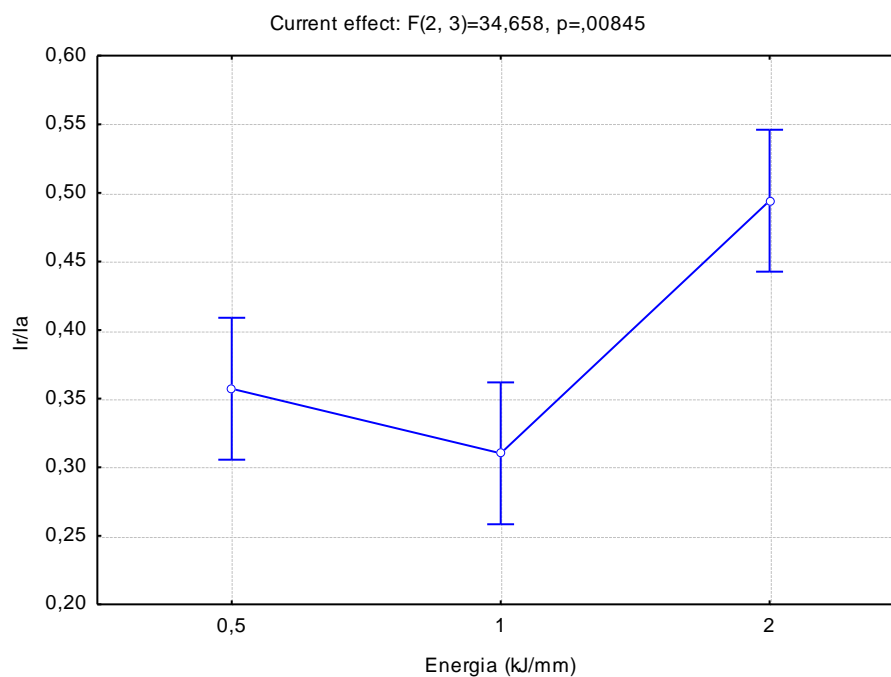
Figura 82 - Ensaio de EPR-DL realizado na ZAC do Passe de Raiz da Junta com Energia de 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Similar ao ocorrido para a ZF, o efeito da energia de soldagem sobre I_r/I_a da ZAC do passe de raiz da junta se mostrou significativo (Figura 83). O efeito da energia de soldagem sobre a ZAC, mostra que a energia de 2,0 kJ/mm possui uma maior susceptibilidade a corrosão quando comparada as outras energias. Este comportamento pode ser justificado, devido à presença de fase sigma encontrada na região do segundo e terceiro cordão.

Figura 83 - Efeito da Energia de Soldagem sobre Ir/Ia da ZAC do Passe de Raiz da Junta.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 13 - Valores médios e de desvio padrão de Ir/Ia, em função da energia de soldagem para a região da ZAC do passe de raiz da junta.

Energia (kJ/mm)	Zona afetada pelo calor
0,5	0,3571 ± 0,001
1	0,3101 ± 0,030
2	0,4942 ± 0,024

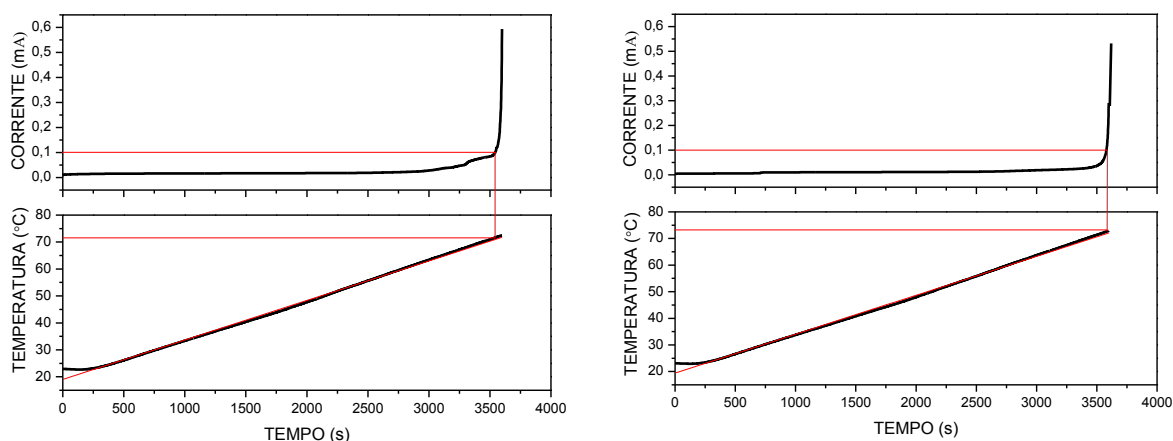
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.3 Teste eletroquímico de Temperatura Crítica de Pite (ASTM G150)

Os testes realizados para a determinação da temperatura crítica de pite foram realizados na região da zona fundida e zona afetada pelo calor da região da

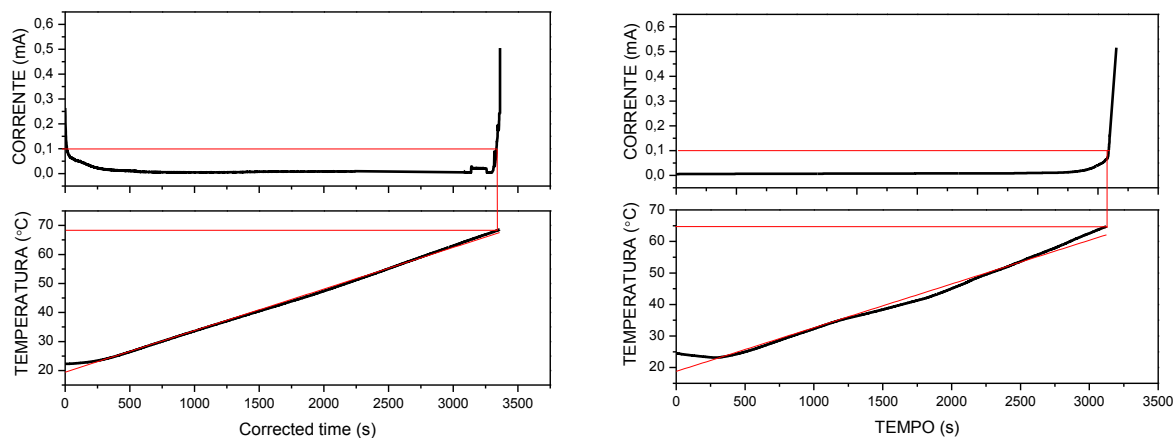
raiz da solda. A literatura (LINTON, LAYCOCK *et al.*, 2004; IMO, 2009; WILL, 2009) cita valores próximos de 80 °C para referência de CPT para o aço inoxidável superduplex UNS S32760, na condição como recebido. Quando o material é submetido à soldagem, haverá uma queda neste valor, devido às alterações metalúrgicas que acontecem na região da solda. Para soldagens realizadas pelo processo MIG/MAG foram obtidos valores de CPT entre 40 e 60 °C (LINTON, LAYCOCK *et al.*, 2004). As análises realizadas seguiram a norma ASTM G150. Os resultados das duplicatas realizadas na região da zona fundida encontram-se na Figura 84, Figura 85 e Figura 86 respectivamente.

Figura 84 – Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZF da região da raiz da solda realizada com a energia de 0,5 kJ/mm.



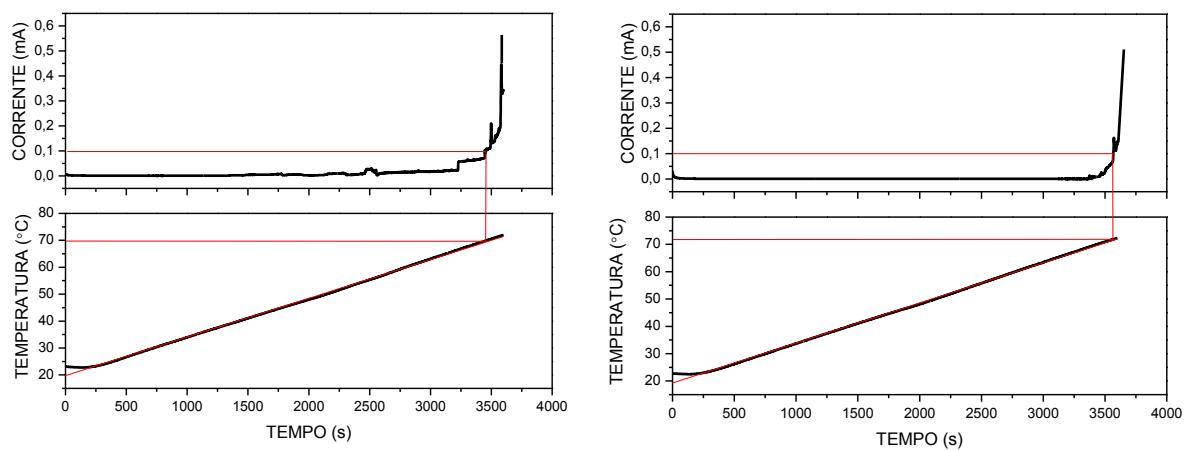
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 85 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZF da região da raiz da solda realizada com a energia de 1,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 86 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZF da região da raiz da solda realizada com a energia de 2,0 kJ/mm.

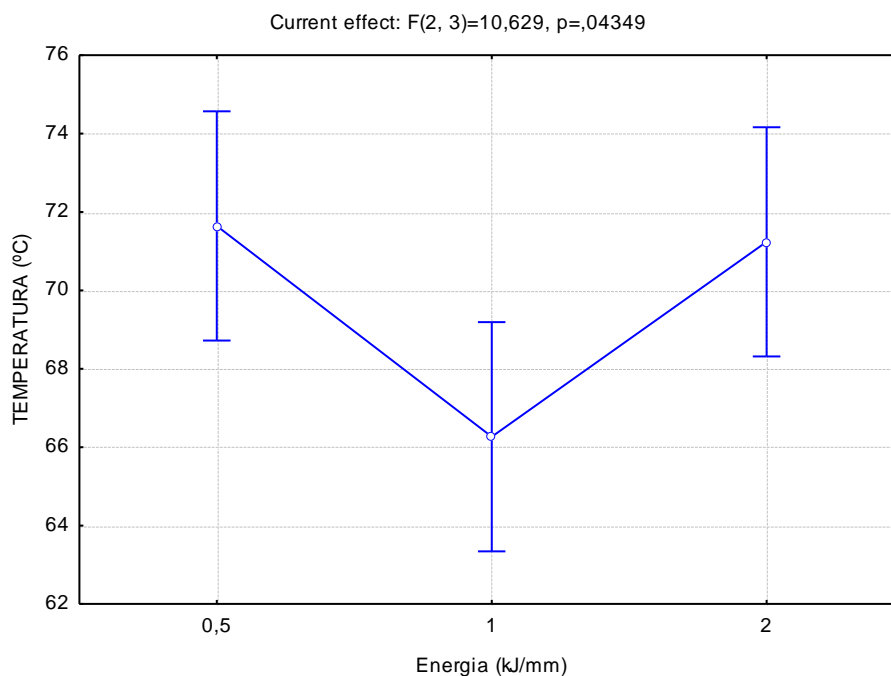


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Através dos dados fornecidos pelas curvas, os valores de temperatura onde o aumento da corrente fez com que esta ultrapassasse o valor de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$), foi considerada a TCP.

A ANOVA realizada a partir destes resultados indicou que houve uma diferença estatisticamente significativa para a energia de soldagem. Podemos afirmar com 95% de confiança, que a amostra da zona fundida da região da raiz da solda, onde a soldagem foi realizada com a energia de $1,0 \text{ kJ}/\text{mm}$, apresentou uma menor temperatura crítica de pite. Tal fato significa que a amostra que apresentou uma menor TCP, passou pelo rompimento da camada passiva a uma temperatura inferior, ou seja, a corrosão iniciou-se antes das demais. Tal comportamento pode ser justificado, devido ao fato do passe de raiz da amostra soldada com a energia de $1,0 \text{ kJ}/\text{mm}$ ter apresentado fase σ , tornando a região adjacente aos precipitados com uma menor concentração de cromo e portanto mais susceptível a corrosão. Como na energia de $1,0 \text{ kJ}/\text{mm}$ é depositado uma menor quantidade do metal de solda, para o enchimento da junta é necessário um maior número de passes e conseqüentemente haverá um maior número de ciclos térmicos. Tal fato resultará em uma maior quantidade de regiões reaquecidas em temperaturas críticas para a precipitação de fase σ , para uma mesma área analisada. O efeito da energia de soldagem sobre a TCP da zona fundida da região da raiz da solda encontra-se na Figura 87, e o valor médio e de desvio padrão na Tabela 14.

Figura 87 - Efeito da Energia de Soldagem sobre a Temperatura crítica de pite da ZF do Passe de Raiz da Junta.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

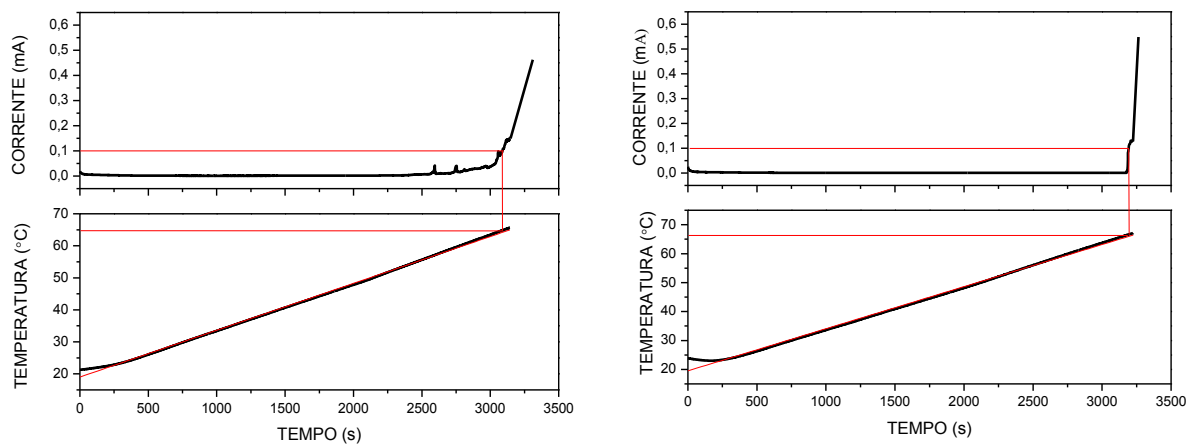
Tabela 14 - Valores médios e de desvio padrão de Temperatura crítica de pite, em função da energia de soldagem para a região da ZF do passe de raiz da junta.

Energia (kJ/mm)	Zona Fundida
0,5	71,64 ± 0,7
1	66,26 ± 1,6
2	71,24 ± 1,4

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

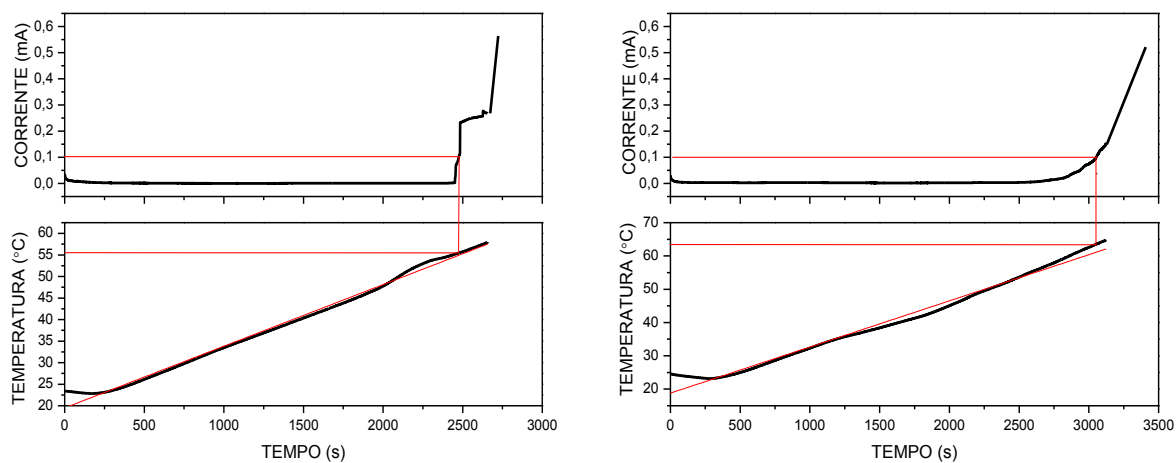
Os resultados das duplicatas realizadas na região da zona afetada pelo calor encontram-se na Figura 88, Figura 89 e Figura 90 respectivamente.

Figura 88 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZAC da região da raiz da solda realizada com a energia de 0,5 kJ/mm.



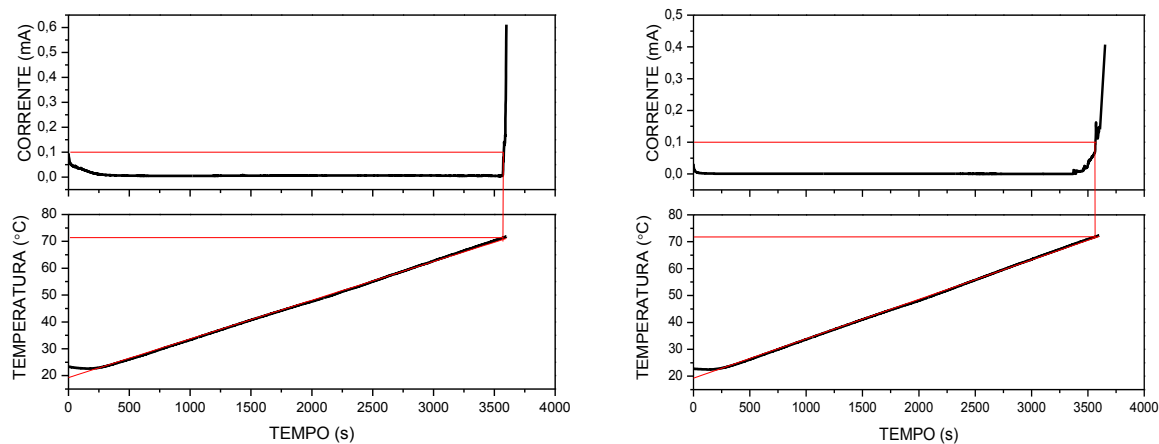
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 89 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZAC da região da raiz da solda realizada com a energia de 1,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

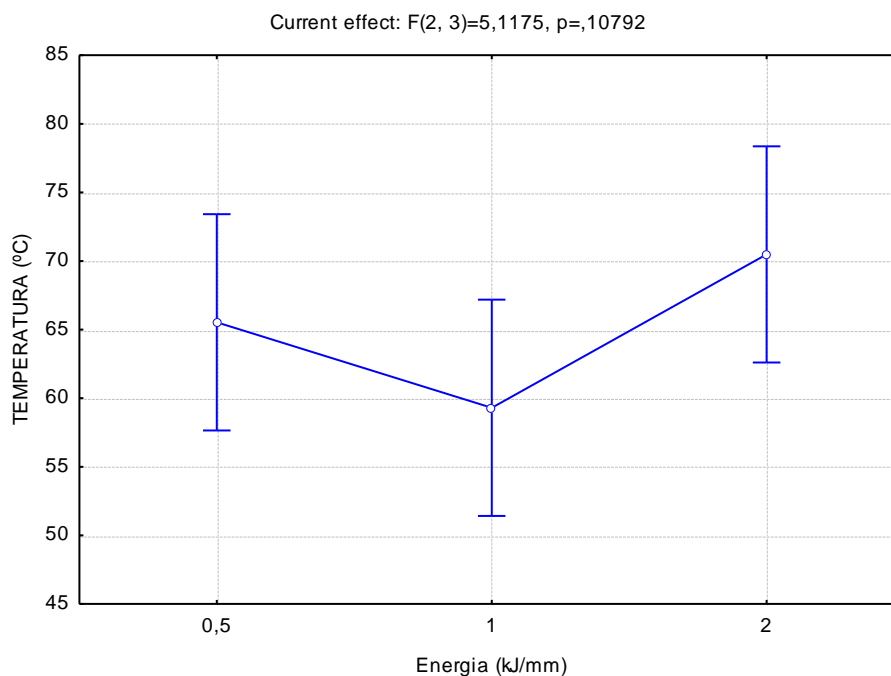
Figura 90 - Duplicata do teste eletroquímico realizado na ZAC da região da raiz da solda realizada com a energia de 2,0 kJ/mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Da mesma forma que foi feito anteriormente, foi realizada a ANOVA a partir dos resultados obtidos nos ensaios. Os resultados não apresentaram um valor significativo para que fosse afirmado com 95% de confiança, o efeito da energia de soldagem sobre a temperatura crítica de pite na zona fundida da região da raiz da solda de cada amostra (Figura 91). O valor médio e de desvio padrão dos resultados obtidos encontram-se na Tabela 15.

Figura 91 - Efeito da Energia de Soldagem sobre a Temperatura crítica de pite da ZAC do Passe de Raiz da Junta.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 15 - Valores médios e de desvio padrão de Temperatura crítica de pite, em função da energia de soldagem para a região da ZAC do passe de raiz da junta.

Energia (kJ/mm)	Zona Afetada pelo Calor
0,5	65,53 ± 1,3
1	59,3 ± 5,8
2	70,48 ± 1,0

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

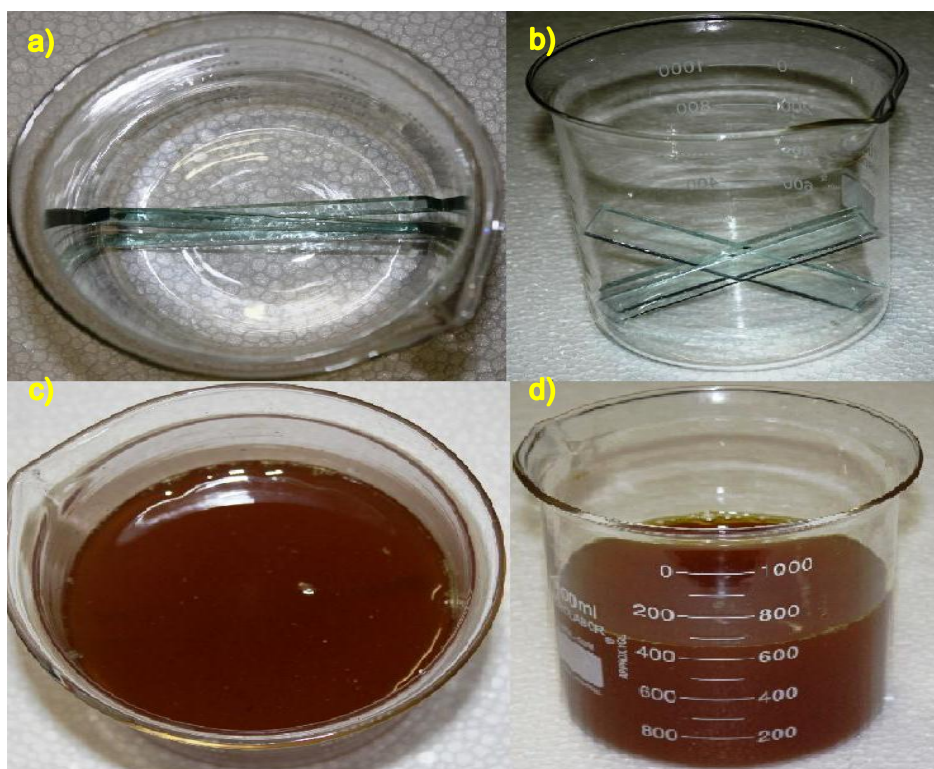
4.2.4 Imersão em Solução de Cloreto de Ferro (ASTM G48)

Os ensaios de corrosão por imersão em solução de cloreto de ferro foram realizados nas amostras soldadas com as energias de 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 2 kJ/mm. Para uma melhor avaliação dos resultados duas amostras de cada condição foram submetidas ao ensaio baseado na norma ASTM G48- Método E. As amostras foram pesadas antes e depois de cada ensaio.

As amostras foram lixadas até a granulometria de 600 *mesh*, em seguida a solução foi preparada conforme a norma ASTM G48-método E indica. A fim de promover um maior contato com a solução de cloreto de ferro, foi montada uma base com placas de vidro dentro do béquer, onde as amostras foram posicionadas (Figura 92). Em seguida a solução foi despejada cuidadosamente, para que a peça não saísse do local desejado. Os béqueres com as amostras foram posicionados dentro do banho ultratermostático, onde todo o volume de solução dentro do béquer estava coberto pela água para que houvesse um aquecimento homogêneo em toda a solução. Por fim, os béqueres foram cobertos com um pires para evitar tanto a evaporação da solução de cloreto de ferro e também para impedir que a água entrasse no interior do béquer (Figura 93a). A fim de amenizar a evaporação da água utilizada para o aquecimento da solução o banho foi utilizado fechado (Figura 93b).

Como citado anteriormente, a literatura cita valores de TCP próximo de 80°C para a liga UNS S32760, na condição como recebido (LINTON, LAYCOCK *et al.*, 2004; IMO, 2009; WILL, 2009). A temperatura inicial do ensaio foi escolhida com base nestes dados e nos experimentos realizados anteriormente, e ainda com uma margem devido ao fato da solução de cloreto de ferro ser muito agressiva. Os ensaios foram realizados inicialmente com temperatura inicial de 35°C, após 24 horas foi verificado se havia algum início de formação de pites. Constatando que não houve nenhuma formação, a temperatura foi aumentada em 10°C. Novamente iniciou-se o ensaio com a temperatura de 45°C, após 24 horas verificou-se o início de formação de pites, porém a perda de massa foi inferior ao que exige a norma ASTM G48. O ensaio foi iniciado agora com um acréscimo de 5°C, na temperatura do último ensaio realizado, ou seja, 50 °C. Após 24 horas todas as amostras apresentaram pites e perda de peso superior a que é referida na norma.

Figura 92 – Base montada a fim de promover um maior contato da amostra com a solução. a) Vista superior da base com placas de vidro, b) Vista frontal da base montada, c) Vista superior do béquer com a amostra e a solução de cloreto de ferro e d) Vista frontal do béquer com a amostra e a solução de cloreto de ferro.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

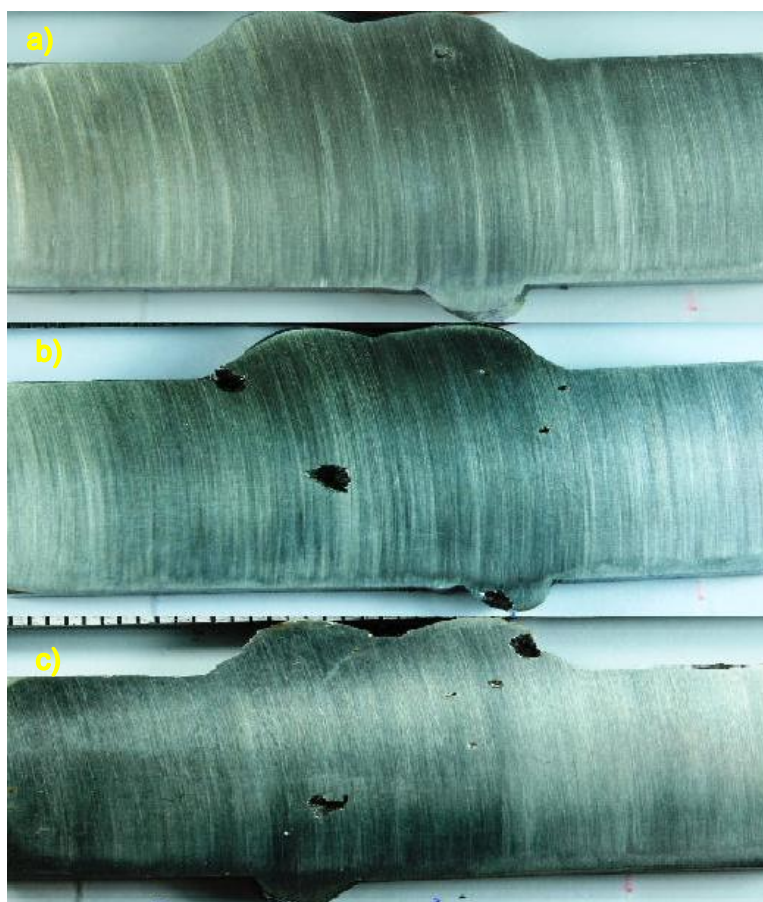
Figura 93 – Ensaio realizado no banho ultratermostático. a) Béqueres cobertos com pires a fim de evitar tanto a evaporação da solução de cloreto de ferro quanto a entrada da água no interior do béquer e b) Banho fechado a fim de evitar a evaporação da água utilizada para o aquecimento.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

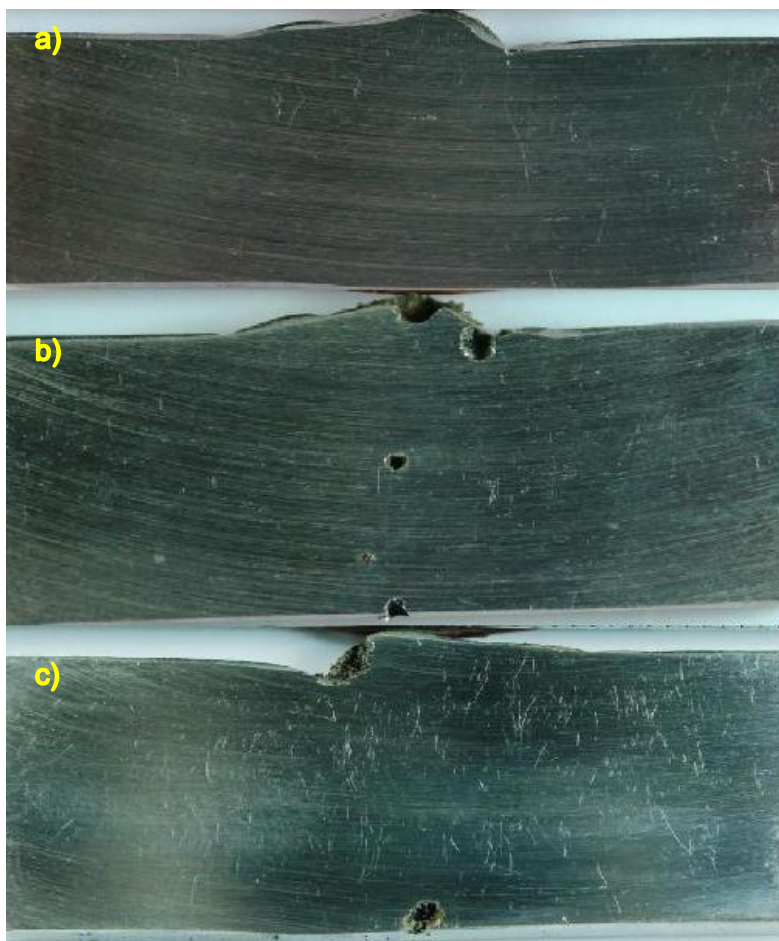
Todas as amostras apresentaram pites e perda de peso considerável na temperatura de 50°C. A Figura 94, Figura 95 e Figura 96 mostram as amostras no início e no final do ensaio.

Figura 94 – Resultado do ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro para as amostras soldadas com 0,5 kJ/mm. a) Amostra antes do ensaio, b) Face 1 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C e c) Face 2 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C.



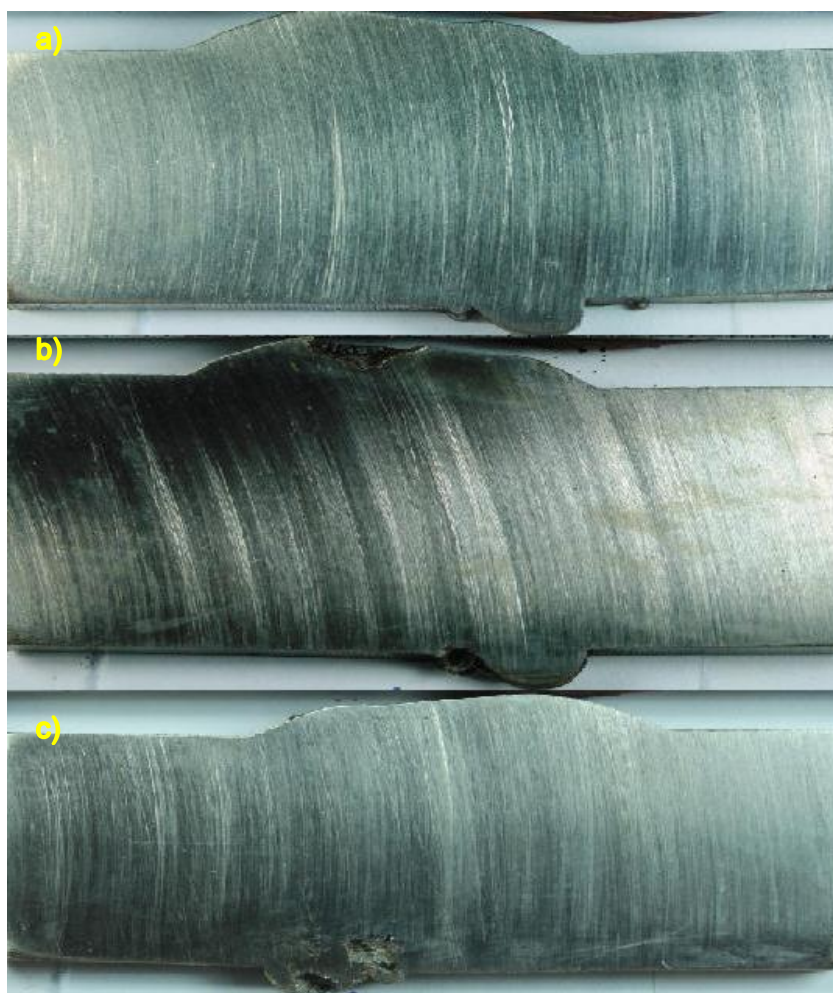
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 95 - Resultado do ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro para as amostras soldadas com 1,0 kJ/mm. a) Amostra antes do ensaio, b) Face 1 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C e c) Face 2 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 96 - Resultado do ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro para as amostras soldadas com 2,0 kJ/mm. a) Amostra antes do ensaio, b) Face 1 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C e c) Face 2 da amostra após o ensaio realizado a 50 °C.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

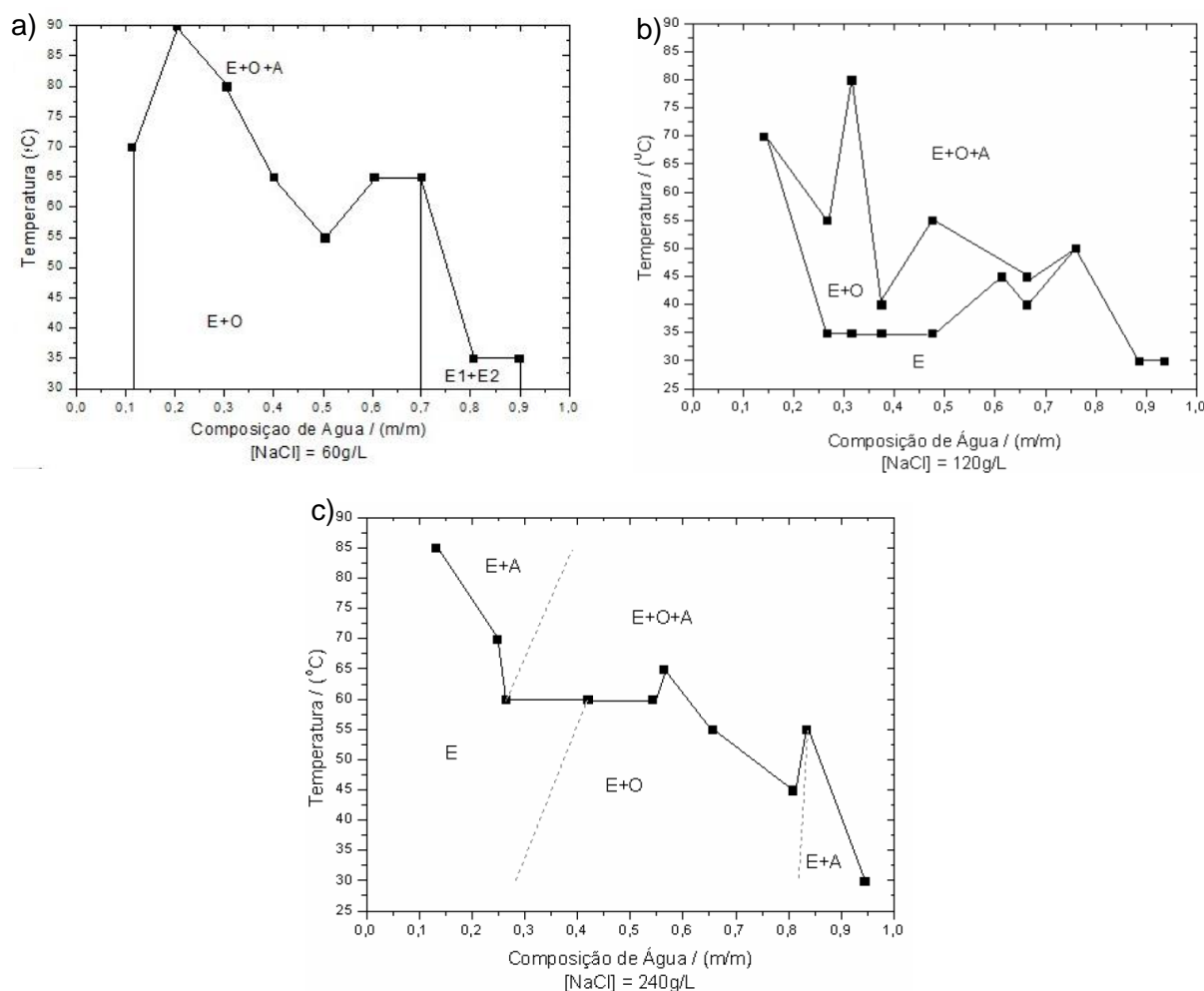
Podemos observar na Figura 94 que para a amostra soldada com energia de 0,5 kJ/mm, houve a presença de pites tanto na zona fundida quanto na zona afetada pelo calor. Na Figura 95 (amostra soldada com a energia de 1,0 kJ/mm) o mesmo fato foi observado. Já para a amostra soldada com a energia de 2 kJ/mm foi observado a presença de pites somente no metal de solda de uma região próxima a ao passes da raiz.

4.2.5 Imersão em Emulsão de Petróleo

Antes da realização dos ensaios de imersão, as emulsões foram preparadas e submetidas a diversas temperaturas para que a sua estabilidade fosse testada, afim de que não ocorresse a quebra da emulsão evitando a corrosão das amostras pelo contato somente com a solução salina e assim, garantindo a estabilidade da emulsão durante todo o tempo de ensaio.

Foi necessário elaborar somente o gráfico referente as emulsões preparadas com a concentração de 60g/L (Figura 97a), pois a literatura (MONTENEGRO, 2011) nos forneceu os gráficos referente as emulsões preparadas com as soluções salinas com a concentração de 120g/L e 240g/L que encontram-se na Figura 97 b e c.

Figura 97 – Diagramas de fase para emulsões obtidas com o Petróleo A e a) Solução salina com 60g/L de NaCl, b) Solução salina com 120g/L de NaCl e c) Solução salina com 240g/L de NaCl.



Fonte: a) Elaborado pelo próprio autor, b) e c) (MOTENEGRO, 2011).

A partir dos resultados observados e para as razões de água/óleo escolhidas, optou-se por realizar os ensaios a 60°C, que é a maior temperatura onde há um maior número de emulsões estáveis. Em seguida as emulsões foram preparadas e dispostas em tubos de ensaio, cada tubo com a sua respectiva amostra como pode ser visto na Figura 98.

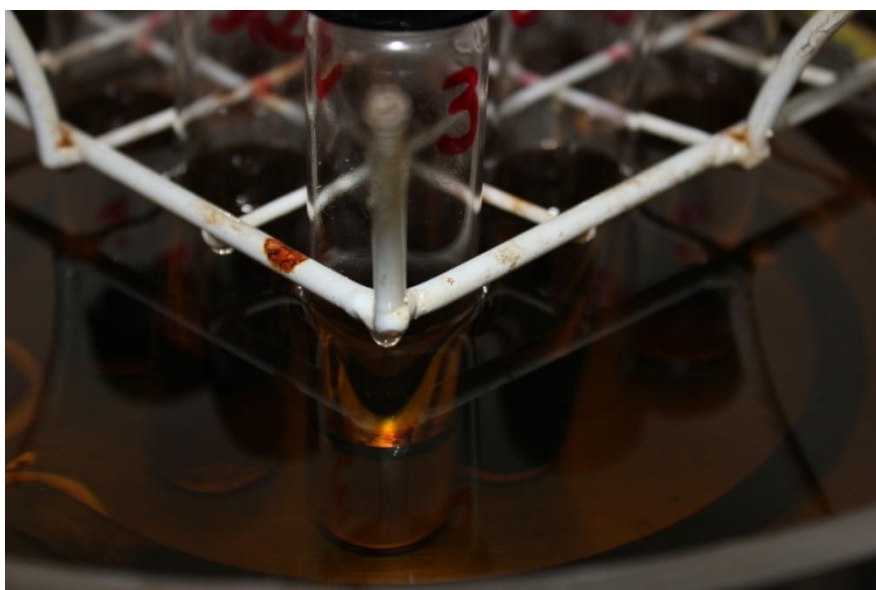
Figura 98 – Peças imersas nas emulsões de petróleo.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 99 mostra o detalhe dos tubos de ensaios imersos em óleo a fim de diminuir a evaporação e manter a temperatura uniforme em um banho termostático de um evaporador rotativo que foi mostrado na Figura 26.

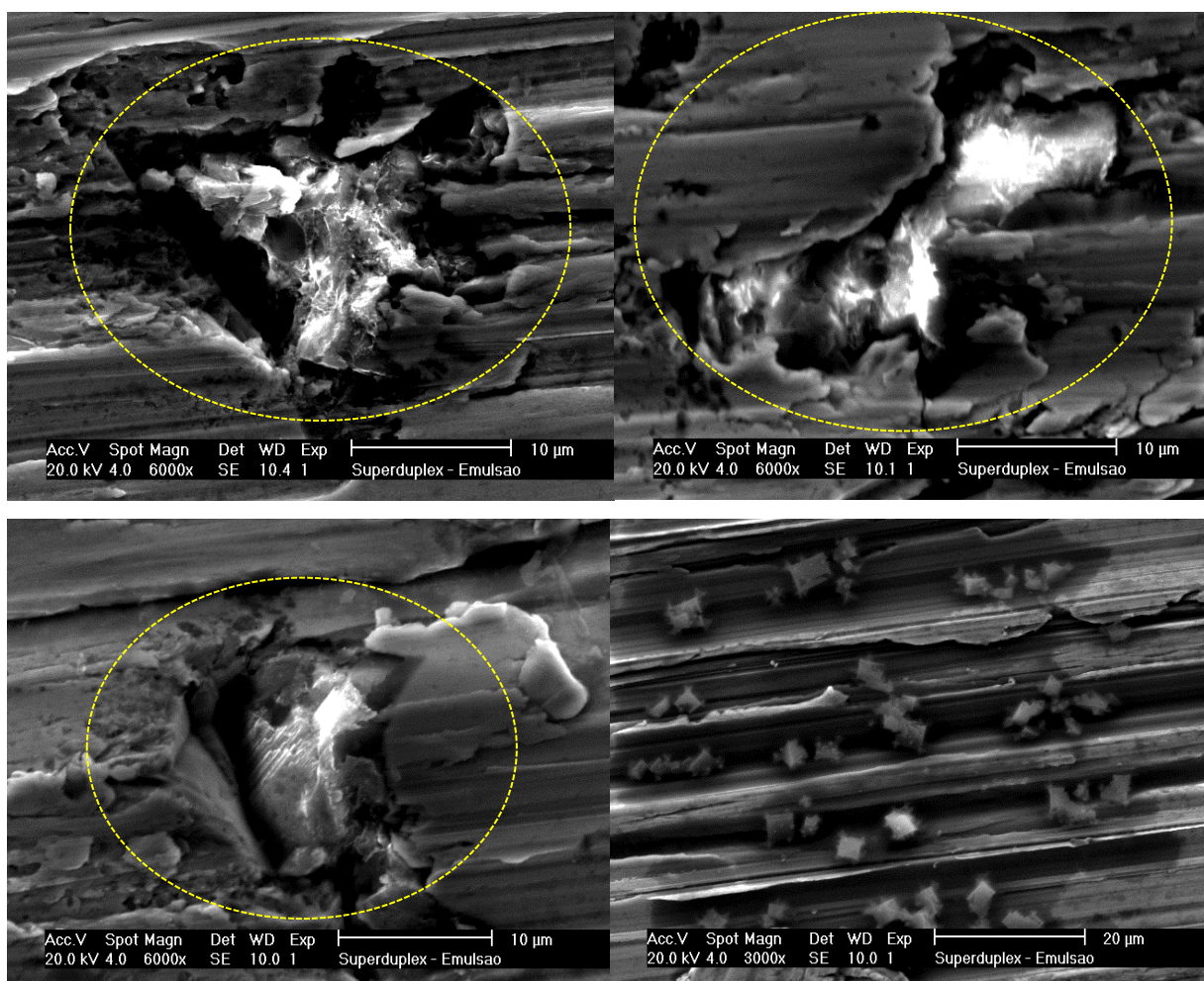
Figura 99 – Detalhe dos tubos de ensaio imersos em óleo, dentro do banho ultra termostático, a fim de evitar a evaporação e manter a temperatura uniforme.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

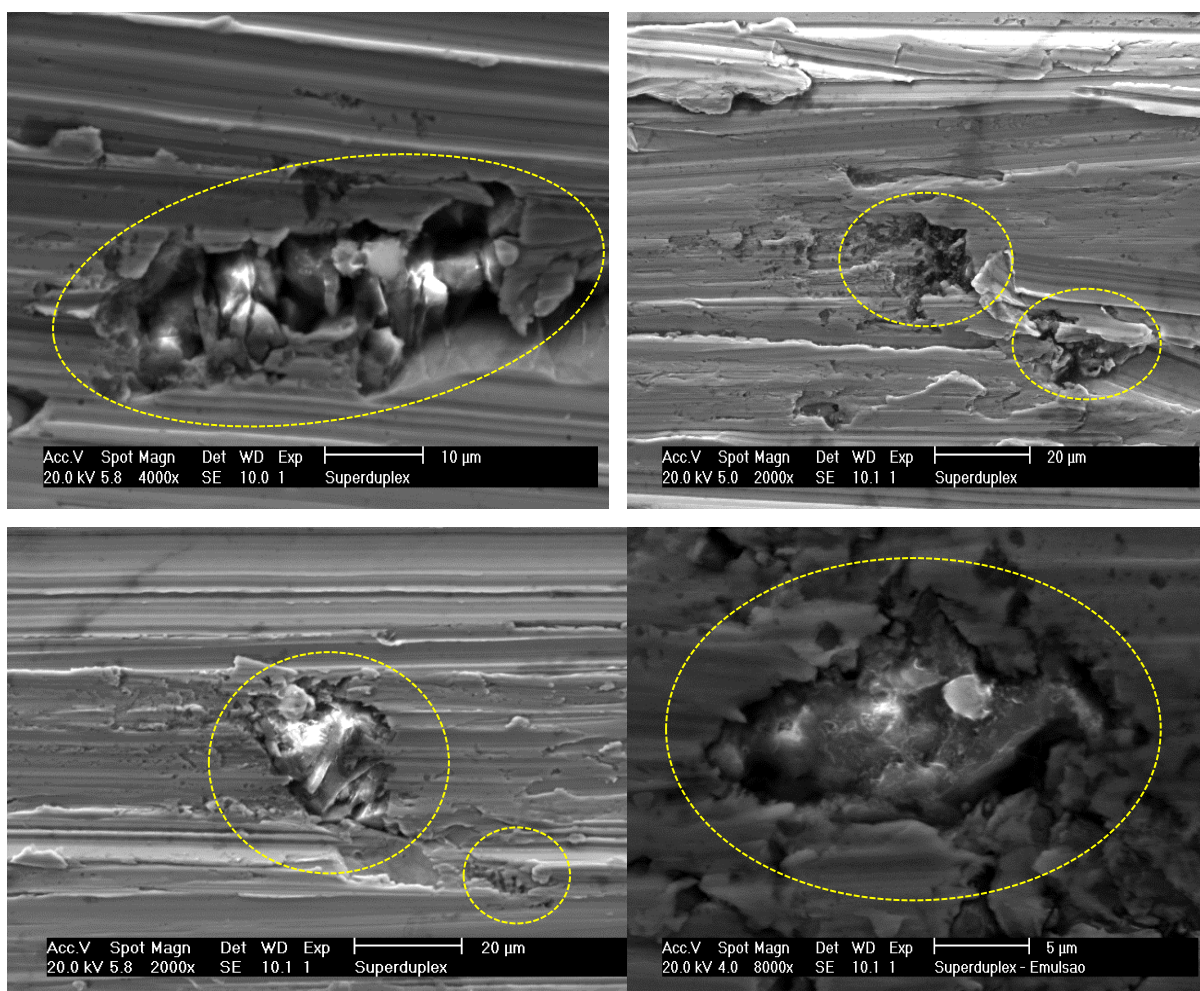
Ao final dos ensaios, as amostras foram submetidas a uma varredura no microscópio para que os pites resultantes da corrosão devido ao contato com as emulsões fossem quantificados. Algumas microscopias podem ser vistas na Figura 100, Figura 101 e Figura 102.

Figura 100 – Microscopia dos pites encontrados na amostra soldada com a energia de 0,5kJ/mm submetida ao ensaio de imersão em emulsão preparada com solução salina de 240g/L e razão água/óleo de 10/90 (Condição E3 do Taguchi).



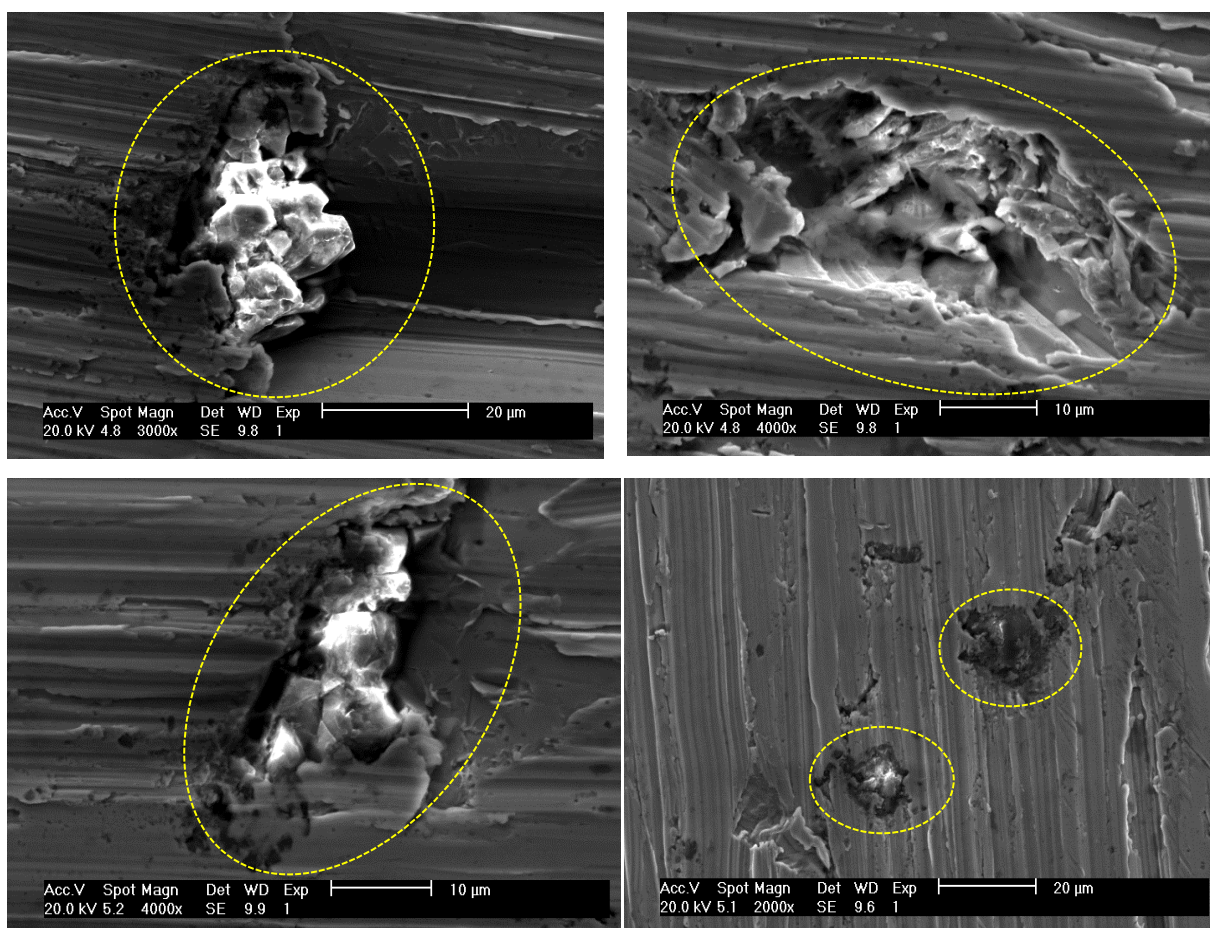
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 101 - Microscopia dos pites encontrados na amostra soldada com a energia de 1,0kJ/mm submetida ao ensaio de imersão em emulsão preparada com solução salina de 120g/L e razão água/óleo de 50/50 (Condição E5 do Taguchi).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 102 - Microscopia dos pites encontrados na amostra soldada com a energia de 2,0kJ/mm submetida ao ensaio de imersão em emulsão preparada com solução salina de 60g/L e razão água/óleo de 50/50 (Condição E7 do Taguchi).

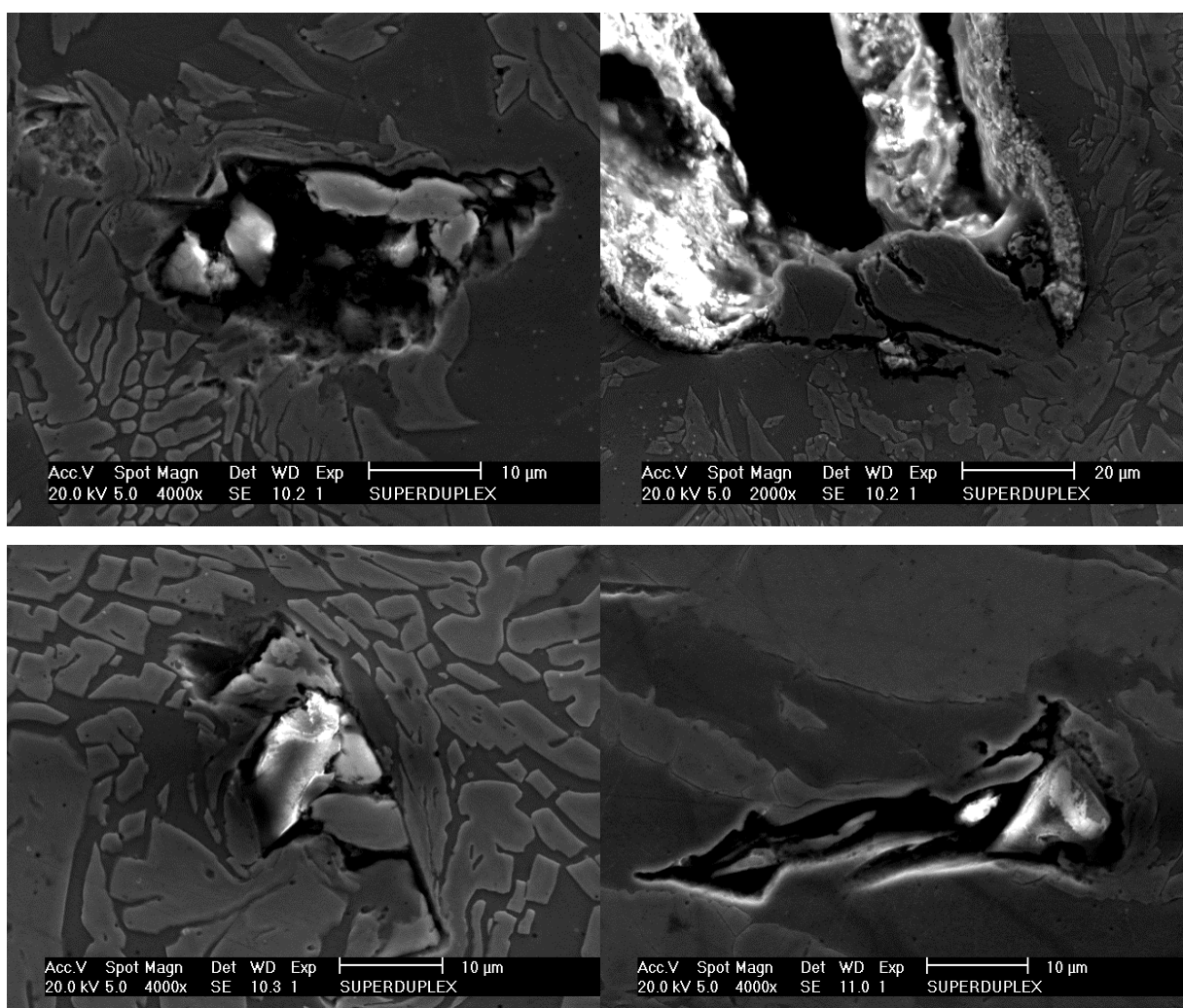


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Outro fator que deve ser destacado é o fato da nucleação dos pites acontecerem preferencialmente na ferrita, como pode ser observado na Figura 103. Tais micrografias mostram que o ataque foi iniciado na ferrita. Eventualmente ocorreu a nucleação de pites na interface ferrita/austenita, o qual cresce para o interior da ferrita. Outro fato que merece destaque é que nem sempre na ferrita na qual houve a nucleação dos pites, não foi aparente a precipitação dos nitretos de cromo e/ou fase sigma, mostrando que apesar da presença de tais precipitados (fase sigma e nitretos de cromo) serem importantes para a nucleação de pites, as análises não conseguiram correlacionar a nucleação dos pites com tais alterações

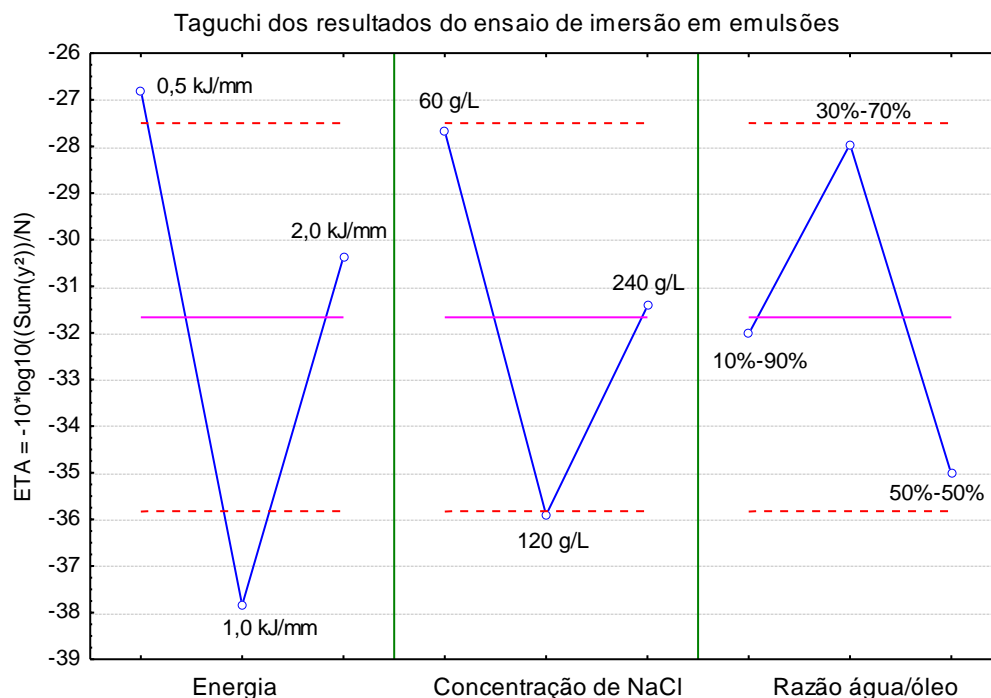
metalúrgicas. Os resultados foram analisados segundo o método menor melhor no TAGUCHI e encontra-se na Figura 104.

Figura 103 – Microscopia dos pites nas amostras após o preparo metalográfico e ataque com solução de 40% de HNO₃ realizado após os ensaios de imersão.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 104 – Taguchi dos resultados de ensaio de imersão segundo o método menor melhor.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para entendermos melhor a Figura 104, é necessário saber que a barra localizada no centro dos gráficos indicam o ETA médio resultante do método, e as barras pontilhadas, tanto acima quanto abaixo da linha central indicam duas vezes o erro médio. Quanto mais afastados das linhas pontilhadas o ponto analisado estiver, maior será o intervalo confiança no qual se encontra o resultado. Porém, se o resultado se localizar na região entre as linhas pontilhadas, significa que ele está fora do intervalo de confiança. Como a análise é baseada no método menor melhor, podemos afirmar que os pontos que encontram-se acima da barra superior são a melhor condição estudada. De forma análoga, os pontos que encontram-se abaixo das barras inferiores corresponde à condição menos favorável e portanto é a pior condição estudada.

Ao analisarmos a energia, podemos observar que a condição de menor energia (0,5 kJ/mm) foi a que resultou em uma menor quantidade de pites. Também podemos observar que a condição intermediária de energia (1,0 kJ/mm), foi a que resultou em uma maior quantidade de pites e quanto a condição de maior

energia (2,0 kJ/mm) mostra que é uma condição que apresentou melhor resultado do que a energia intermediária, porém não é uma condição com resultado superior a de energia 0,5 kJ/mm.

Da mesma forma, ao analisarmos a concentração de NaCl nas soluções utilizadas na preparação das emulsões, a menor concentração de NaCl (60g/L) foi a condição que mais se aproximou do melhor resultado obtido, enquanto que a condição intermediária (120g/L) foi novamente a que resultou em um maior número de pites, e a condição de maior concentração (240g/L) não nos mostrou nenhum resultado significativo.

E por fim a razão entre água e óleo das emulsões não nos permitiu fazer uma análise significativa, visto que nenhum dos resultados se aproximou dos intervalos de significância.

Capítulo 5 – Conclusões

As conclusões sobre o estudo do efeito da energia de soldagem na soldagem multipasse em juntas do aço inoxidável superduplex UNS S32760 pelo processo MIG/MAG, são apresentadas a seguir.

5.1 Caracterização microestrutural:

- A energia de soldagem influenciou no balanço de fases da zona fundida, havendo uma queda na fração de ferrita com o aumento do aporte térmico. Este fato se deve às menores velocidades de resfriamento que ocorre nos passes com maior aporte térmico, favorecendo as transformações no estado sólido de ferrita para austenita;
- Na região da zona afetada pelo calor, para a amostra soldada com a energia de 0,5 kJ/mm houve uma zona de crescimento de grão ferrítico, porém para as demais energias utilizadas esse comportamento não foi observado. No geral, não foi observado o efeito da energia de soldagem, pois o balanço de fases resultante desta região foi uma microestrutura melhor balanceada do que a encontrada na zona fundida;
- Foi detectada a presença de fase sigma na zona fundida das amostras da energia de 1,0 kJ/mm e de 2,0 kJ/mm e na amostra de 0,5 kJ/mm não foi observada tal precipitação;
- Para energia de 1,0 kJ/mm a precipitação de fase sigma foi observada tanto no passe de raiz quanto nos passes de enchimento. Já na amostra de 2,0 kJ/mm a precipitação foi observada somente a partir do 2º e 3º passes;
- Foi observada a presença de fase sigma na zona afetada pelo calor somente na amostra da energia de de 2,0 kJ/mm;

- Embora tenha sido detectada a presença de fase sigma no passe de raiz e no passe de enchimento, a quantidade encontrada foi muito pequena o que dificultou a quantificação;
- Foi observada a presença de precipitados que pelas características morfológicas indicam se tratar de nitretos de cromo, tanto na zona fundida quanto zona afetada pelo calor. Esta precipitação foi observada para todas as condições, porém com mais intensidade na região do reforço das juntas.

5.2 Ensaio de corrosão:

- Os ensaios de polarização potenciodinâmica com o eletrólito a temperatura ambiente e com as diversas concentrações de NaCl utilizadas, não foram suficientes para ocasionar a formação de pites estáveis nas amostras das regiões da zona fundida e zona afetada pelo calor do passe de raiz das juntas soldadas. Porém, foi observada a quebra da camada passiva em todas as análises realizadas, devido ao fenômeno de dissolução transpassiva, consequência do aumento do potencial;
- Observou-se também que os ensaios realizados com o eletrólito na concentração de 60g/L, foi o que resultou em uma melhor análise estatística mostrando que as demais concentrações utilizadas são tão agressivas que independente da energia de soldagem utilizada, o comportamento eletroquímico será semelhante, impedindo uma melhor análise;
- A análise estatística dos resultados das polarizações eletroquímica mostra que a zona fundida da raiz da junta mostrou-se mais resistente do que a zona afetada pelo calor;
- Nos ensaios de polarização eletroquímica com reativação potenciocinética cíclica (EPR), os resultados mostraram que houve reativação para todas as energias de soldagem utilizadas.

- A análise estatística dos resultados realizada na região da zona fundida da raiz da junta mostrou que a energia de 1,0kJ/mm é a mais susceptível a corrosão. Já para a região da zona afetada pelo calor a análise mostrou que a energia de 2,0 kJ/mm é a mais susceptível a corrosão;
- A análise estatística dos resultados do teste eletroquímico de temperatura crítica de pite seguindo a norma ASTM G150, mostrou que para região da zona fundida da raiz da junta a amostra que apresentou uma menor temperatura na qual ocorreu corrosão, foi a que utilizou 1,0 kJ/mm, confirmando a análise realizada com o EPR. Já para a região da zona afetada pelo calor da raiz da junta não houve uma diferença significativa;
- O ensaio de imersão em solução de cloreto de ferro seguindo a norma ASTM G48, mostrou que a temperatura onde há perda considerável do peso da amostra devido a formação de pites foi a 50°C, na solução descrita pela norma;
- Os ensaios de imersão em emulsões de petróleo mostrou que a combinação de fatores indicou que a energia de soldagem de 1,0 kJ/mm foi a condição que apresentou maior número de pites, quanto a concentração de NaCl a pior condição foi a com concentração de 120 g/L, já quanto a razão água/óleo nada pode ser afirmado.

Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros

- Quantificar a fração de nitretos de cromo por microscopia eletrônica de varredura (MEV) pelo modo BSE;
- Realizar ensaios eletroquímicos na região do reforço, dando ênfase ao último passe devido este não ter sofrido nenhum reaquecimento;
- Determinar a temperatura crítica de pite da região do reforço.

Capítulo 7 - Referências bibliográficas

ASTM G48; Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. Estados Unidos, 2009.

ASTM G150; Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels. ASTM International, 2010.

ASKE, N. (2002a) Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. Doktor Ingenior Thesis, Departament of Chemical Engineering, Norwegian of Science and Tachnology, Trondheim, Norway.

ASKE, N., KALLEVIK, H., SJOBLUM, J. (2002C) Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical eletric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and nearinfrared spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 36, ssues 1-2, 1-17.

ATAMERT S.; KING, J. E.; Superduplex stainless steels. Part 1 – Heat affected zone microstructures. Materials Science and Technology. v. 8, p.896-911, out. 1992.

CALLIARI, M.; ZNESCO; E.; Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. Journal of Materials Science, v. 41, p.7643–7649, 2006.

COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. Editora Blucher. 2008.

CUI, J.; PARK, I.; KANG, C.; MIYAHARA, K.; Degradation of Impact Toughness due to Formation of R Phase in High Nitrogen 25Cr-7Ni-Mo Duplex Stainless Steels. ISIJ International, v.41, p.192–195. 2001.

EASTERLING K.; Introduction to the physical metallurgy of welding. Segunda edição. Londres: Butterworth-Heinemann, 1992.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRISB, E.; PLAUTA, R.L.; PADILHA, A.F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. Materials characterization, 2009.

ESTEBAN, M. P.; IZA-MENDIA, A.; GUTIERREZ, I.; Anisotropy in the mechanical properties of two duplex stainless steels with different phase balance. CEIT and TECNUN, University of Navarra). Spain, 2007.

FINGAS, M., FIELDHOUSE, BEN.(2009) Studies on crude oil and petroleum emulsions: Water resolution and rheology, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier, 333, 67-81.

FOURIE, J. W.; ROBINSON, F. P. A.; Literature review on the influence of weld-heat inputs on the mechanical and corrosion properties of duplex stainless steels. Journal S. Afr. Inst. Min. Metal. v.3, .59-65. 1990.

FRANKEL, G. S.; Pitting corrosion of metals – A review of the critical factors. Journal of electrochemical society, v. 145, n. 6, p. 2186-2198. Jun, 1998.

GRANJON, H.; Fundamentals of welding metallurgy. 1 ed. Londres: Abington Publishing, 1991.

GREGORI, A.; NILSSON, J.-O.; Decomposition of ferrite in commercial superduplex stainless steel weld metals; Microstructural transformations above 700 °C. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 33a, p.1009, 2002.

HEMMER, H; GRONG, O.; A process model for the heat-affected zone microstructure evolution in duplex stainless steel weldments: Part I - The model. Metallurgical and materials transactions A. v. 30a, p. 2915-2929, nov. 1999.

HUHTALA, T.; NILSSON, J.-O.; WILSON, A.; JONSSON, P.; Influence of W and Cu on structural stability in super duplex weld metals. Pro. Conf. Duplex Stainless Steels '94. v.1, paper 43. 1994.

IMO. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel. Second edition. London: International Molybdenum Association, 2009.

KARLSSON, L.; BENGTSSON, L.; ROIANDER, U.; PAK, S.; The kinetics of intermetallic phase formation in duplex stainless weld metals and their influence on mechanical properties. Proc. Conf. Stainless Steels'92. v.1, p.335-344. 1992.

KARLSSON, L. Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels and weld metals: metallurgy, influence on properties, welding and testing aspects. WRC Bulletin. #438, 1999.

KOBAYASHI, S.; NAKAI, K.; OHMORI, Y.; Isothermal decomposition of δ -ferrite in a 25Cr–7Ni–0.14N stainless steel. Acta Materialia. v.49, p.1891-1902. 2001.

KOU, S.; Welding metallurgy. Segunda edição. Hoboken: John Wiley & Sons. Hoboken, 2003.

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. Journal of Alloys and Compounds, v.285, p.156–161. 1999.

LEE, R. F. (1999) Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. Spill Science & Technology Bulletin, Pergamon-Elsevier, Vol. 5, No. 2, 117-126.

LIAO, J. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. ISIJ international v.41, p.460-467, 2001.

LI, X.; Miodownik, P.; Saunders, N.; Modelling of materials properties in duplex stainless steels. Materials and science technology, v.18, 2002.

LI, J.; XU, Y.; XIAO, X.; ZHAO, J.; JIANG, L.; HU, J.; A new resource saving, high manganese and nitrogen super duplex stainless steel 25Cr-2Ni-3Mo-xMn-N. *Materials Science and Engineering A*. v.527, p.245-251, 2009.

LI, J.; TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization*. v.60, p.1049. 2009.

LINTON, V. M. et al. Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel. *Engineering Failure Analysis*, v. 11, n. 2, p. 243-256, 2004. ISSN 1350-6307.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D. J.; *Welding metallurgy of stainless steels*. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons. Hoboken, 2005.

MENEZES, J. W. A. Análise quantitativa da fase ferrítica do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição soldada. Fortaleza (2005). Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará.

MILLER, M. K.; HYDE, J. M.; CERREZO, A.; SMITH, G. D. W.; Comparison of low temperature decomposition in Fe-Cr and duplex stainless steels. *Applied Surface Science*. v.87, p.323-328. 1995.

MORENO, J. R. S. Degradação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex devido ao envelhecimento em baixas temperaturas por tempos prolongados. São Carlos (2004). Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos.

MONTENEGRO, D. L. Estabilidade de sistemas emulsionados água-óleo de petróleos brasileiros. Fortaleza (2011). Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Ceará.

MUÑOZ, C.; PAÚL, A.; GALLARDO, A.; ODRIÓZOLA, J. A.; Mechanical properties and corrosion resistance of W bearing superduplex stainless steels. *Proceedings of the 6th European Stainless Steel Conference*. Helsinki, 2008.

MUTHUPANDI, V.; BALA SRINIVASAN, P.; SHANKAR, V.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S.; Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. *Materials Letters*. v.59, p.2305 – 2309, 2005.

NILSSON, J.-O.; Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. v. p. 685-700, out. 1992.

NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J. O.; Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. *Materials Science and Technology*, v. 11, p. 276-283, mar. 1995.

NILSSON, J.-O., HUHTALA, T., JONSSON, P., KARLSSON, L., WILSONS, A.; Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper. *Metallurgical and materials transactions A*. v. 27a, p. 2196-2208. Ago, 1996.

NILSSON, J.-O.; CHAI, G.; KIVISÄKK, U.; Recent development of duplex stainless steels. R&D Centre, Sandvik Materials Technology. Sweden, 2007.

NISHIMOTO, K.; SAIDA, K.; KATSUYAMA, O.; Prediction of Sigma Phase Precipitation in Super Duplex Stainless Steel Weldments. *Welding in the World*, v. 50, p. 13-28, 2006.

NOVALES, B., PAPINEAU, P., SIRE, A., AXELOS, M.A.V. (2003) Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Elsevier, 221, 81-89.

OLSSON, C. –O. A., Landolt, D.; Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1093-1104. 2003.

POHL, M.; Storz, O.; Glogowski, T.; Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Institute for Materials/Material Testing, Ruhr University, 2005.

RAMALHO, JOÃO BATISTA VIANEY DA SILVA; OLIVEIRA, MÁRCIA CRISTINA KALHIR DE. Metodologia para Determinação da Distribuição de Gotas em Emulsões de Petróleo do Tipo Água-Óleo por Difração a Laser, Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, Jan/Dez 1999.

RAMIREZ-LONDÑO, A. J. Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

RAMIREZ, A.J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S.D.; The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. Metallurgical and materials transactions A. v.34, p.1575-1597, 2003.

SANTOS, D. C.; Corrosão por pite em solução 0,6M de cloreto de sódio do aço uns s31803 em função do tempo de envelhecimento entre 700°C e 900°C. São Bernardo do Campo, 2009. Dissertação (Mestrado). Centro Universitário da FEI.

SANTOS, ALEXANDRE FERREIRA; HEREDIA, MONTSERRAT FORTUNY; MELO, ROSANA, Relatório Bibliográfico Estabilidade de Emulsões, ITP- Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes, Aracaju, Brasil, 2006.

SCOTTI, A. Soldagem MIG/MAG: Melhor entendimento, melhor desempenho. São Paulo: Artliber, 2008.

SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry, Advanced Chemistry Series 231. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.

SCHRAMM, LAURIER L. Emulsions, Foam, and Suspensions: Fundamentals and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH and KGaA, Weinheim, 2005.

SHEK, C. H.; LI, D. J.; WONG, K. W.; LAI, J.K.L.; Hot tensile properties of 25Cr-8Ni duplex stainless steel containing cellular ($\sigma + \gamma_2$) structure after various thermal treatments. *Materials Science and Engineering A*. v.30, p.266, 1997.

SOUTHWICK, P. D.; HONEYCOMBE, W. K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. *Metal Science*. V. 14, n. 7, p. 273-285, 1991.

SOUZA, E. C., ROSSITI, S. M., ROLLO, M. D. A. J.; Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. *Materials characterization*, v. 61, p. 24-244. 2010.

TABAN, E. Toughness and microstructural analysis of superduplex stainless steel joined by plasma arc welding. *Journal of Materials Science*. v. 43, p.4309–4315, 2008.

TSAI, C.L.; TSO, C.M. Heat flow in fusion welding. *Welding, Brazing and soldering*, ASM Handbook, v. 6, 10^a ed, ASM International, USA, p. 7-18, 1993.

UME, K; SEKI, N; NAGANAWA, Y; HYODO, T; SATOH, K; KURIKI, Y; Influence of thermal history on the corrosion resistance of duplex stainless steel pipeline. *Materials Performance*. v. 26, n. 8, p. 25-31, 1987.

WENG, K. L.; CHEN, H. R.; YAN, J. R.; The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. v.379, p.119-132. 2004.

WILL, C. R. Comportamento à corrosão de juntas de superduplex UNS S32760 soldadas por GMAW Pulsado com diferentes misturas gasosas 2009. Dissertação Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul Porto Alegre.