



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

HIGOR JONAS BATISTA

**AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NA
SOLDAGEM MULTIPASSE DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 PELO
PROCESSO MIG/MAG.**

FORTALEZA
2012

HIGOR JONAS BATISTA

AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NA
SOLDAGEM MULTIPASSE DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 PELO
PROCESSO MIG/MAG.

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

Orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda

FORTALEZA

2012



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

HIGOR JONAS BATISTA

**AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NA
SOLDAGEM MULTIPASSE DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS
S32750 PELO PROCESSO MIG/MAG**

A Comissão de Dissertação composta pelos professores, Hélio Cordeiro de Miranda, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Marcelo Ferreira Motta, da Universidade Federal do Ceará, Giovani Dalpiaz, da Petrobrás e Sérgio Souto Maior Tavares, da Universidade Federal Fluminense, considera o candidato:

APROVADO

NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Federal do Ceará, em 01 de junho de 2012.

Prof. Hélio Cordeiro de Miranda
Presidente e Orientador

Prof. Marcelo Ferreira Motta
Membro

Prof. Giovani Dalpiaz

Membro

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares

Membro

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

B336a Batista, Higor Jonas.
Avaliação da microestrutura e da resistência à corrosão na soldagem multipasse do superduplex UNS S32750 pelo processo MIG/MAG / Higor Jonas Batista – 2012.
133 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Fortaleza, 2012

Área de Concentração: Propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

Orientação: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda.

1. Ciência dos Materiais. 2. Microestrutura. 3. Corrosão. I. Título.

CDD 620.11

*“Não há assunto tão velho que não possa
ser dito algo novo sobre ele”.*

(Fiodor Dostoievski)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo.

À minha família, pelo apoio incondicional e por estar presente em minha vida.

À minha esposa, Laryssa Rodrigues por todo apoio e compreensão durante todo esse tempo.

Ao Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda, pela orientação, confiança e amizade durante todos os anos de trabalho no Laboratório de Engenharia de Soldagem - ENGESOLDA.

Ao Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva, pelos valorosos ensinamentos, contribuição e amizade desde meu ingresso no ENGESOLDA.

Aos Professores Dr. Marcelo Ferreira Motta e Dr. Willys Machado Aguiar, pela amizade, ensinamentos e por sempre estarem dispostos a ajudar quando necessário.

Aos engenheiros e amigos Adroaldo José, Eduardo Pires, Nathália Figueiredo, Rafaella Silva, e em especial ao Pedro Helton pela amizade, esforço e dedicação que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Aos mestres e futuros doutores Edvan Cordeiro, Edson Frota, George Luís, e em especial ao Antônio Rodolfo e Everton Barbosa pela amizade, ajuda e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

À todos do ENGESOLDA, pela saudável convivência durante todos esse anos e por fazerem com que o ambiente de trabalho fosse sempre bastante agradável.

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

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

RESUMO

Os aços inoxidáveis superduplex são ligas com boa resistência mecânica e resistência à corrosão, que têm sido utilizadas em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais, sendo muito utilizados na indústria do petróleo. No entanto, o efeito dos ciclos térmicos de soldagem pode ser prejudicial às propriedades dessas ligas, através da alteração no balanço microestrutural ferrita/austenita e da precipitação de fases intermetálicas, exigindo uma criteriosa seleção dos parâmetros de soldagem. Este problema tende a ser crítico na soldagem multipasse, onde há a imposição de vários ciclos térmicos. Desta forma, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito dos parâmetros de soldagem sobre as transformações microestruturais e a resistência à corrosão na soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32750 pelo processo MIG/MAG. A fim de atingir este objetivo, os seguintes fatores de controle, com seus níveis, foram estudados: energia de soldagem (0,6 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 1,8 kJ/mm), gás de proteção (98%Ar + 2%CO₂ e 60%Ar + 38%He + 2%CO₂) e o formato de onda da corrente (contínua e pulsada). As soldagens foram realizadas em juntas com 22 mm de espessura, com geometria em “meio V” e ângulo de 45° em uma bancada robotizada. Como planejamento experimental, foi adotado o fatorial fracional com níveis mistos, resultando em oito juntas soldadas. 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 e o espaçamento entre os grãos de austenita (ambos por análise de imagens), a composição química das fases ferrita e austenita (por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X – EDS) e a resistência à corrosão (pelas técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica). Os resultados indicaram que a energia de soldagem foi o fator que exerceu maior influência sobre o teor médio de ferrita na região do reforço das juntas. Na raiz, o formato de onda e o gás de proteção também influenciaram sobre esta característica. Foi observado que o particionamento químico entre as fases ferrita e austenita é maior na ZAC que na ZF, porém não há um comportamento claro da alteração desta característica em função da energia de soldagem. A quantidade de austenita secundária (γ_2) apresentou uma relação não linear com a energia de soldagem no reforço das juntas, sendo mais presente quando foi utilizado o nível de energia de 1,0 kJ/mm, em média. Em relação à resistência à corrosão por pites, os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que a estabilidade dos pites depende da temperatura da solução, e a nucleação apresentou uma relação com as regiões onde havia a precipitação de nitretos. Somente nas regiões do reforço das juntas que apresentaram os maiores teores médios de ferrita na ZF foi possível observar a ocorrência de pites estáveis, em todos os outros casos estes ocorreram na ZAC. A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou uma tendência no aumento da resistência à polarização nas juntas soldadas com o aumento do nível de energia de soldagem.

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

ABSTRACT

Superduplex stainless steels are high ranked alloys that have good corrosion and mechanic resistance and, even more, are being used in substitution of austenitic stainless steels. However, welding thermal cycles may deteriorate these properties, affecting ferrite/austenite microstructural ratio and inducing intermetallic phases precipitation, thus requiring an adequate welding parameters selection. This problem might be critical in multipass welding due to repeated thermal cycles. Then, this work aims to study the effect of GMAW parameters on microstructural transformations and corrosion resistance of UNS S32750 superduplex stainless steel multipass welding. Thus, heat input (0,6 kJ/mm, 1,0 and 2,0 kJ/mm), shielding gas composition (98%Ar + 2%CO₂ and 60%Ar + 38%He + 2%CO₂), current wave shape (continuous and pulsed current) triangular weaving) were selected as the control factors and levels to be evaluated. Welds were performed on "half V" butt joints with 45° bevel angle and thickness of 22 mm. Mixed level fractional factorial technique was selected to the experimental design, resulting in eight butt joints welded. A microstructural characterization was performed on Weld Metal (WM) and Heat Affected Zone (HAZ) by Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). As response characteristics, one evaluated ferrite fraction and austenite mean spacing (both by image analysis), chemical composition of ferrite and austenite phases (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS) and corrosion resistance (by electrochemical potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy). The results indicated that the heat input was the factor that exerted the greatest influence on the average content of ferrite at the cap of the joints. At root, the waveform and the shielding gas also influenced on this trait. It was observed that the elemental partitioning between ferrite and austenite phases is higher in the HAZ than in the WM, but there is not a tendency of this characteristic as a function of the heat input. The secondary austenite fraction presented a nonlinear relationship at the cap of the joints and the presence was greater when 1,0 kJ/mm heat input was used. Regarding to pitting corrosion resistance, polarization tests showed that the stability of the pits depends on the temperature of the solution, and the nucleation presents a relationship with the regions where there was precipitation of nitrides. Only at the region of the cap that had the highest average levels of ferrite in WM was possible to observe the occurrence of stable pits in this region, in all other cases they occurred in the HAZ. The electrochemical impedance spectroscopy showed a tendency to increase the polarization resistance of the welded joints with increasing the heat input level.

Key-words: Superduplex, multipass, microstructure, corrosion.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução	iv
1.1 - <i>Problemática e Motivação</i>	1
1.2 - <i>Objetivos</i>	2
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 - <i>Aços Inoxidáveis Duplex</i>	4
2.2 - <i>Aços Inoxidáveis Superduplex</i>	4
2.2.1 - <i>Propriedades físicas</i>	5
2.2.2 - <i>Resistência mecânica</i>	6
2.2.3 - <i>Resistência à corrosão por pites</i>	6
2.3 - <i>Microestrutura dos AISD</i>	8
2.3.1 - <i>Precipitação de fases secundárias</i>	10
2.4 - <i>Transferência de calor na soldagem</i>	11
2.5 - <i>Soldagem dos AID</i>	14
2.5.1 - <i>Microestrutura da soldagem</i>	15
2.5.1.1 - <i>Zona fundida (ZF)</i>	15
2.5.1.2 - <i>Zona afetada pelo calor (ZAC)</i>	16
2.5.2 - <i>Energia de soldagem</i>	17
2.5.3 - <i>Precipitação de fases induzida pela soldagem</i>	17
2.5.3.1 - <i>Austenita secundária (γ_2)</i>	18
2.5.3.2 - <i>Nitretos de Cromo</i>	19
2.5.3.3 <i>Precipitação cooperativa de austenita secundária e nitretos de cromo</i>	20
2.5.3.4 - <i>Fase sigma (σ)</i>	21
2.5.3.5 - <i>Fase chi (χ)</i>	23
2.5.4 – <i>Soldagem multipasse dos AISD</i>	24
Capítulo 3 - Materiais e métodos	26
3.1 - <i>Materiais de consumo</i>	26
3.1.1 - <i>Gases de proteção</i>	26
3.2 - <i>Equipamentos utilizados</i>	27
3.2.1 - <i>Soldagem dos corpos de prova</i>	27
3.2.2 - <i>Preparação e caracterização microestrutural de amostras dos corpos de prova.</i>	28
3.2.3 - <i>Ensaio de corrosão</i>	28

3.3 - <i>Metodologia</i>	29
3.3.1 - Etapa 1: Soldagem das juntas.....	29
3.3.1.1 - Passe de raiz	34
3.3.2 - Etapa 2: Caracterização microestrutural	35
3.2.2.1 - Preparação das amostras	35
3.3.2.2 - Quantificação de fases.....	35
3.3.2.3 - Espaçamento entre os grãos de austenita.....	37
3.3.2.4 - Espectroscopia dispersiva de raios-X.....	39
3.3.3 - Etapa 3: Ensaio de corrosão	39
3.3.3.1 - Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica.....	40
3.3.3.2 - Ensaio por espectroscopia de impedância eletroquímica	40
Capítulo 4 - Resultados e Discussão.....	42
4.1 - <i>Caracterização Microestrutural</i>	42
4.1.1 - Zona Fundida.....	42
4.1.1.1 - Teor de ferrita.....	46
4.1.1.2 - Espaçamento entre os grãos de austenita.....	52
4.1.1.3 - Composição química das fases ferrita e austenita.....	57
4.1.1.4 - Austenita secundária.....	59
4.1.1.5 - Precipitação de fases intermetálicas	67
4.1.2 - Zona Afetada pelo Calor	68
4.1.2.1 - Teor de ferrita.....	70
4.1.2.2 - Espaçamento entre os grãos de austenita.....	73
4.1.2.3 - Composição química das fases ferrita e austenita.....	78
4.1.2.4 - Austenita secundária.....	79
4.1.2.5 - Precipitação de fases intermetálicas	80
4.2 – <i>Ensaio de corrosão</i>	83
4.2.1 - Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica – 45° C	83
4.2.2 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica – 70° C	93
4.2.3 - Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	108
Capítulo 5 - Considerações Finais.....	120
Capítulo 6 - Conclusões	122
6.1 - <i>Caracterização microestrutural:</i>	122
6.2 - <i>Ensaio de corrosão:</i>	123
Capítulo 7 - Sugestões para trabalhos futuros	124

Capítulo 8 - Referências bibliográficas 125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeito da temperatura de solubilização sobre o valor de PREN nas fases ferrita e austenita e sobre o valor da TCP. Adaptado de Tan <i>et al</i> (2009) ¹¹	8
Figura 2 - Microestrutura do AISD UNS S32750 indicando ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). ³	8
Figura 3 - Seção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para 70% Fe. ¹⁵	9
Figura 4 - Diagrama TTT esquemático e a influência dos elementos de liga na precipitação de fases secundárias em AID ¹⁹	10
Figura 5 - Ciclo térmico em alguns pontos de uma junta soldada ²¹	12
Figura 6 - Curva da repartição térmica em uma junta soldada ²¹	12
Figura 7 - Sucessão de ciclos térmicos para um ponto "A" da ZAC de uma junta soldada com três passes ²¹	13
Figura 8 - Diagrama esquemático que mostra as regiões de um AID soldado relacionando ao diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni. ²⁴	15
Figura 9 - Diagrama esquemático de um ciclo térmico genérico na ZAC de um AID ⁷	16
Figura 10. Representação esquemática da evolução microestrutural na ZAC durante a soldagem. ²⁵	17
Figura 11. Aglomerado de grãos de γ_2 intragranular na ZF.	19
Figura 12 - Solubilidade do nitrogênio na ferrita e austenita ⁷	20
Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo de precipitação cooperativa de nitretos e γ_2 na interface α/γ_1 . ²	21
Figura 14 - Precipitação de austenita secundária intergranular em no aço inoxidável duplex 2205 ²⁶	21
Figura 15. Diagrama TTT para a formação de fase σ no aço inoxidável superduplex SAF 2507. ³⁷	22
Figura 16 - Energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -20°C para um AISD com 25% Cr em relação à fração volumétrica de fase σ . Adaptado de Karlsson et al (1999) ⁶	23
Figura 17 – Empobrecimento de Cr na ferrita adjacente à fase σ em um AID UNS S31803 tratado termicamente a 850°C por 10min. Adaptado de Karlsson et al (1999) ⁵	23
Figura 18 - 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. ³⁶	24
Figura 19. Bancada utilizada na soldagem das juntas. Robô industrial equipado com o equipamento de soldagem MIG/MAG.	27
Figura 20. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.	29

Figura 21. Dimensões das juntas soldadas	33
Figura 22. Fixação da junta de soldagem na bancada e a indicação da mangueira de alimentação de gás pelo lado inferior da junta.	33
Figura 23. Raiz da junta danificada em testes pela execução do segundo passe de soldagem com energia de 1,8 kJ/mm. Vistas a) superior e b) inferior da junta.	34
Figura 24. Desenho esquemático do posicionamento do primeiro e segundo passe.....	35
Figura 25. Regiões da junta onde foram retiradas as imagens para realização da quantificação.....	36
Figura 26. Desenho esquemático ilustrando a segmentação da imagem para a quantificação das fases presentes.	36
Figura 27. Exemplo da disposição das linhas para a medição do espaçamento entre os grãos.....	38
Figura 28. Exemplo de medição do espaçamento conforme realizado em uma microestrutura em a) do metal de base e em b) o perfil dos pixel em relação ao comprimento da linha.....	38
Figura 29. Desenho esquemático indicando como foram retiradas as amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos.....	39
Figura 30. Microestrutura da ZF da junta soldada na condição J5 mostrando as morfologias dos grãos de austenita. Ampliação 500X.....	42
Figura 31. Micrografia da ZF indicando o aspecto dos grãos de Widmanstätten nas seções longitudinal e transversal. Ampliação 500X.....	43
Figura 32. Micrografia da interface ZF/ZAC da junta soldada na condição J5. Ampliação 100X.	43
Figura 33. Micrografia indicando a morfologia colunar o grão de α e a formação de γ alotriomórfica e de Widmanstätten à partir deste.	44
Figura 34. Micrografia da ZF da junta soldada na condição J4 onde o passe sobreposto apresenta uma microestrutura mais refinada. Montagem, ampliação 200X.	45
Figura 35. Figura esquemática do ciclo térmico a) de uma região próxima e b) mais afastada da linha de fusão. Adaptado de Hemmer e Grong (1999) ²⁵	46
Figura 36. Variação do teor de ferrita na região do reforço das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.	48
Figura 37. Variação do teor de ferrita na raiz das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.....	50
Figura 38. Variação do teor de ferrita na raiz das juntas soldadas devido a mudança no formato de onda da corrente.	51
Figura 39. Variação do teor de ferrita na raiz das juntas soldadas devido a mudança na composição química do gás de proteção.	52

Figura 40. Micrografia da ZF na região do reforço das juntas soldadas nas condições a) J5 e b) J7. Ampliação 500x.	53
Figura 41. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J5.	54
Figura 42. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J7.	54
Figura 43. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J2.	56
Figura 44. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J5.	56
Figura 45. Em a) micrografia da região da ZF onde houve a formação de uma ilha de γ_2 e em b) detalhe da microestrutura mostrando os grãos intragranulares.	60
Figura 46. Formação de γ_2 com morfologia intergranular.	61
Figura 47. Em a) micrografia da ZF de uma ilha de γ_2 e b) detalhe da microestrutura indicando onde foram realizadas as medições de composição química por EDS.	62
Figura 48. Montagem da ZF mostrando a formação de ilhas de γ_2 na interface entre os cordões de solda. Condição J5.	63
Figura 49. Micrografia da região de interface entre dois cordões de solda na ZF da condição a) J6 e b) a segmentação das ilhas realizada pelo programa de análise de imagens.	64
Figura 50. Variação da fração de γ_2 na interface entre os dois últimos passes das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.	65
Figura 51. Micrografia da ZF na raiz da junta solda na condição J3 indicando o aspecto da precipitação de γ_2 nesta região.	66
Figura 52. Micrografia indicando precipitados no interior do grão ferrítico na ZF da condição J5. MEV, 4000X.	67
Figura 53. Micrografia da ZAC em a) da junta soldada na condição J3, em b) detalhe da região mais próxima à interface e c) da região mais afastada da interface.	68
Figura 54. Micrografia a) da junta soldada na condição J4, em b) detalhe da ZAC do passe sobreposto e c) da ZAC do passe superior.	69
Figura 55. Variação do teor de ferrita na região do reforço das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.	71
Figura 56. Variação do teor de ferrita na região da raiz das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.	73
Figura 57. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J1.	74

Figura 58. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J7.	74
Figura 59. Micrografia da ZAC indicando a diferença no espaçamento entre os grãos de γ devido à distância da interface com a ZF.	75
Figura 60. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J1.	76
Figura 61. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J7.	76
Figura 62. Gráfico indicando a variação do particionamento químico de Cr, Mo e Ni entre as fases ferrita e austenita na ZF e ZAC do reforço da junta soldada na condição J7....	79
Figura 63. Micrografia da ZAC da junta soldada na condição J3 indicando a precipitação de ilhas de γ_2 na região da ZF próxima à interface com a ZAC.	80
Figura 64. Micrografia indicando a precipitação de nitretos intragranulares e intergranulares na ZAC.	81
Figura 65. Micrografia indicando a precipitação de nitretos intergranulares nos contornos α/α e α/γ	81
Figura 66. Micrografias da ZAC da junta soldada na condição J8 nas regiões a) da raiz, b) do enchimento e c) do reforço.	82
Figura 67. Características de uma curva de polarização potenciodinâmica típica dos ensaios realizados com solução naturalmente aerada com 3,56%NaCl à 45°C.	84
Figura 68. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1, b) J2, c) J3 e d) J4. Solução 3,56%NaCl (45°C).	84
Figura 69. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J5, b) J6, c) J7 e d) J8. Solução 3,56%NaCl (45°C).	85
Figura 70. Curvas de polarização da região da raiz das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1e b) J2. Solução 3,56%NaCl (45°C).	86
Figura 71. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J3, b) J4, c) J5, d) J6, e) J7 e f) J8. Solução 3,56%NaCl (45°C).	87
Figura 72. Micrografias obtidas por MO das superfície das amostras após o ensaio de polarização indicando a formação de pites metaestáveis de amostras das condições: a) J2, b) J1 e c) J7 (raiz).	89
Figura 73. Micrografias obtidas por MO das superfície das amostras após o ataque eletrolítico das amostras das juntas soldadas nas condições: a) J8 (raiz) e b) J1.(reforço).....	90
Figura 74. Micrografia indicando a formação de pite metaestável e nitretos no contorno α/α obtida por MEV. Condição J8 (reforço).	91

Figura 75. Micrografia indicando a formação de pite metaestável e nitretos intragranulares. Em a) pites metaestáveis dispersos e em b) pite metaestável de maior dimensão.	91
Figura 76. Micrografia obtida por MO da ZF indicando a presença de inclusões não-metálicas. Condição J4 (reforço).....	92
Figura 77. Curva de polarização esquemática indicando os potenciais relacionados à dissolução transpassiva e corrosão por pites ⁵⁹	93
Figura 78. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1, b) J2, c) J3, d) J4, e) J5 e f) J6 . Solução 3,56%NaCl (70°C).	94
Figura 79. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J7 e b) J8. Solução 3,56%NaCl (70°C).	95
Figura 80. Curvas de polarização da região da raiz das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1, b) J2, c) J3 e d) J4. Solução 3,56%NaCl (70°C).	96
Figura 81. Curvas de polarização da região da raiz das amostras das juntas soldadas nas condições a) J5, b) J6, c) J7 e d) J8. Solução 3,56%NaCl (70°C).	97
Figura 82. Micrografias obtidas por MO mostrando pites estáveis na superfície das amostras soldadas nas condições a) J3, b) J7 e c) J8.	99
Figura 83. Variação do potencial de quebra das amostras do reforço das juntas soldadas nos três níveis de energia com o aumento da temperatura da solução.	100
Figura 84. Variação do potencial de quebra das amostras da raiz das juntas soldadas com os dois níveis de energia no segundo passe com o aumento da temperatura da solução.	100
Figura 85. Micrografia obtida por MO da superfície da amostra da ZAC do reforço da condição J8 após ataque eletrolítico.	101
Figura 86. Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra da ZAC do reforço da condição J8 após ataque eletrolítico.	101
Figura 87. Micrografia obtida por MO indicando o ataque da fase ferrítica. Região do reforço das juntas soldadas nas condições a) J1 e b) J5.	102
Figura 88. Micrografias da ZF da junta soldada na condição J5 indicando a formação do pite estável na fase ferrítica.	103
Figura 89. Micrografia obtida por MEV do pite formado na ZF da região do reforço da junta soldada na condição J5.	103
Figura 90. Gráfico indicando do teor de ferrita obtido na região do reforço em todas as condições avaliadas. Em vermelho são indicadas as condições onde ocorreu a corrosão por pites na ZF.	104
Figura 91. Micrografia da ZF da amostra da região do reforço da junta soldada na condição J4. Não houve formação de pites associado às ilhas de γ_2	105

Figura 92. Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J1 e b) J2.	108
Figura 93. Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J3, b) J4 e c) J5..	109
Figura 94. Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J6, b) J7 e c) J8..	110
Figura 95. Circuito de Randles.	111
Figura 96. Desenho esquemático do modelo que representa o surgimento do EFC à partir de uma distribuição de circuitos ideais na superfície do metal. Adaptado de Hirschorn <i>et al</i> (2009) ⁶⁴	111
Figura 97. Diagrama de Nyquist com as curvas obtidas experimentalmente e por simulação computacional do circuito equivalente mostrado.	112
Figura 98. Variação de R_p com o aumento da energia de soldagem para as amostras da região do reforço.	113
Figura 99. Variação da C_{ef} com o aumento da energia de soldagem para as amostras da região do reforço.	114
Figura 100. Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras da raiz das condições a) J1 e b) J2.	115
Figura 101 Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J3, b) J4 e c) J5..	116
Figura 102 Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J6, b) J7 e c) J8.	117
Figura 103. Variação de R_p com o aumento da energia de soldagem para as amostras da região da raiz.	119
Figura 104. Alteração da C_{ef} com a mudança na composição química do gás de proteção para as amostras da região da raiz.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de alguns aços inoxidáveis duplex laminados ⁵	5
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de algumas ligas de AID. ⁸	6
Tabela 3. Composição química dos materiais como especificado pelo fabricante (% em peso).....	26
Tabela 4. Fatores de controle e os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental	30
Tabela 5. Matriz experimental adotada à partir do planejamento pelo fatorial fracional de níveis mistos	31
Tabela 6. Parâmetros de soldagem utilizados em cada junta.....	32
Tabela 7. Parâmetros de pulso utilizados.....	32
Tabela 8. Parâmetros utilizados no passe de raiz.	34
Tabela 9. Valores t de <i>Student</i> em função do grau de liberdade para um nível de 95% de confiança.	37
Tabela 10. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na região do reforço das juntas soldadas.....	47
Tabela 11. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.....	47
Tabela 12. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na região da raiz das juntas soldadas.....	49
Tabela 13. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.....	49
Tabela 14. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas no reforço. .	54
Tabela 15. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 10 μm no reforço das juntas J5 e J7.	55
Tabela 16. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas na raiz.	56
Tabela 17. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 10 μm na raiz das juntas J2 e J5.....	57
Tabela 18. Composição química das fases ferrita e austenita na região do reforço da ZF das juntas soldadas.	58
Tabela 19. Composição química das fases ferrita e austenita na região da raiz da ZF das juntas soldadas.....	58
Tabela 20. Análise por EDS nos pontos indicados na micrografia da Figura 47.....	62
Tabela 21. Fração média de austenita secundária da interface entre os dois últimos cordões soldados.....	64
Tabela 22. Efeito dos fatores de controle sobre a fração de γ_2 na interface entre os dois últimos cordões de solda.....	65

Tabela 23. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na região do reforço das juntas soldadas.	70
Tabela 24. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.....	70
Tabela 25. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na região da raiz das juntas soldadas.	71
Tabela 26. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.....	72
Tabela 27. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas no reforço. .	74
Tabela 28. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 20 μm no reforço das juntas J1 e J7.	75
Tabela 29. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas na raiz.	76
Tabela 30. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 20 μm na raiz das juntas J2 e J5.....	77
Tabela 31. Composição química das fases ferrita e austenita na ZAC da região do reforço das juntas soldadas.	78
Tabela 32. Composição química das fases ferrita e austenita na ZAC da região da raiz das juntas soldadas.	78
Tabela 33. Média dos valores de E_{cor} e E_b das regiões do reforço das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (45°C).....	85
Tabela 34. Parâmetros da ANOVA para E_{cor} e E_b das regiões do reforço das juntas soldadas.	86
Tabela 35. Média dos valores de E_{cor} e E_b das regiões da raiz das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (45°C).....	88
Tabela 36. Parâmetros da ANOVA para E_{cor} e E_b das regiões da raiz das juntas soldadas.	88
Tabela 37. Média dos valores de E_{cor} e $E_{b, \text{pite}}$ das regiões do reforço das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).....	95
Tabela 38. Resultado da ANOVA para E_{cor} e $E_{b, \text{pite}}$ das regiões do reforço das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).....	96
Tabela 39. Média dos valores de E_{cor} e $E_{b, \text{pite}}$ das regiões da raiz das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).....	97
Tabela 40. Resultado da ANOVA para E_{cor} e $E_{b, \text{pite}}$ das regiões da raiz das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).....	98
Tabela 41. Cálculo do PREN_{30} das fases α e γ das regiões do reforço e raiz na ZF e ZAC das juntas soldadas.	106
Tabela 42. Teor de N atribuídos às fases α e γ na ZF e ZAC para o cálculo do PREN_{30}	107

Tabela 43. Médias dos valores de R_p e C_{ef} obtidos por meio da simulação dos resultados do ensaios das amostras da região do reforço.	112
Tabela 44. Resultado da ANOVA dos valores de R_p e C_{ef} obtidos pela simulação do ensaio de impedância das amostras do reforço.	113
Tabela 45. Médias dos valores de R_p e C_{ef} obtidos por meio da simulação dos resultados do ensaios das amostras da região da raiz.	118
Tabela 46. Resultado da ANOVA dos valores de R_p e C_{ef} obtidos pela simulação do ensaio de impedância das amostras da região da raiz.	118

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Problemática e Motivação

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD), são ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N que surgiram à partir do grupo dos aços inoxidáveis duplex (AID). Estas ligas possuem, quando solubilizadas, uma microestrutura bifásica composta por teores das fases ferrita (α) e austenita (γ) próximos a 50%. São caracterizadas por uma boa resistência mecânica e resistência à corrosão. Assim, devido a este bom desempenho, estas vêm cada vez mais despertando o interesse na indústria em sua utilização. Estas ligas encontram aplicação principalmente nas indústrias de papel e celulose, química, petróleo e gás natural.

Na indústria do petróleo e gás natural, os aços inoxidáveis duplex e superduplex estão sendo aplicados em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais (como o AISI 317L, por exemplo) devido ao seu melhor desempenho, principalmente em relação à resistência à corrosão. Além disso, a utilização destas ligas também tem sido justificada pela extração de petróleo mais agressivo e em profundidades cada vez maiores, como o proveniente das recentes descobertas na camada do pré-sal no Brasil. Contudo, aspectos relacionados à fabricação que podem alterar as características originais destes materiais afetam significativamente o desempenho dos mesmos. Neste sentido, a soldagem tem papel de destaque, pois é o principal método de fabricação empregado.

Os parâmetros utilizados no processo assumem grande importância na soldagem destas ligas, pois as propriedades destas são fortemente influenciadas pelas transformações microestruturais ocorridas devido aos ciclos térmicos de soldagem. De uma forma geral, os problemas associados à soldagem dos AID e AISD são a alteração do balanço microestrutural α/γ e a precipitação de fases intermetálicas, que possuem efeito deletério. A energia de soldagem empregada possui um efeito direto sobre estas transformações. Caso esta seja elevada, pode-se gerar um balanço microestrutural adequado entre as fases ferrita e austenita na zona fundida, mas a possibilidade de precipitação de fases intermetálicas é aumentada. A utilização de uma baixa energia de soldagem dificulta a formação destas fases, porém a formação de austenita na zona fundida também é prejudicada.

O ajuste de parâmetros se torna mais crítico ainda na soldagem multipasse. Nestas aplicações, há um repetido número de ciclos térmicos no enchimento das juntas. Assim,

mesmo a aplicação de um baixo nível de energia de soldagem pode propiciar condições para a precipitação de fases intermetálicas.

O processo MIG/MAG é largamente utilizado na indústria devido à boa produtividade e ao custo relativamente baixo. Além disso, este processo possui flexibilidade, permitindo alternativas na realização da soldagem como a alteração no formato de onda da corrente de soldagem (como a corrente pulsada) e a composição do gás de proteção, por exemplo. Assim, a avaliação dos parâmetros deste processo em uma soldagem multipasse, como proposto nesse trabalho, se faz necessária para que se tenham informações importantes sobre os efeitos causados nas propriedades dos AISD. Estas informações vêm a contribuir para que sejam elaborados procedimentos de soldagem adequados nos quais o ajuste dos parâmetros possa ser realizado dentro da faixa operacional do processo e de forma a reduzir o prejuízo sobre as propriedades da liga em aplicações práticas.

Vale ressaltar que o presente trabalho integra um projeto que está sendo realizado no Laboratório de Engenharia de Soldagem - ENGESOLDA que visa estudar a soldagem multipasse dos aços inoxidáveis duplex e superduplex na união de tubos utilizados em equipamentos pela PETROBRAS na produção e processamento do petróleo. Neste projeto, a soldagem utilizando diferentes processos (MIG/MAG, TIG, Arame Tubular, PTA) está sendo avaliada, visando identificar e definir parâmetros adequados para evitar os principais problemas associados à soldagem destes materiais, em relação às características mecânicas e resistência à corrosão em ambientes comuns na produção e processamento do petróleo.

1.2 - Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar a influência da energia de soldagem, do formato de onda e da composição química do gás de proteção sobre as características microestruturais e de resistência à corrosão em soldas multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32750 pelo processo MIG/MAG. Especificamente, os objetivos deste trabalho são:

- Identificar o efeito dos parâmetros de soldagem nas características microestruturais (balanço de fases, formação de precipitados e composição química destas fases) da Zona Fundida e Zona Afetada pelo Calor, nas regiões de reforço e raiz de juntas do aço inoxidável superduplex UNS S32750.

- Avaliar o efeito dos parâmetros de soldagem na resistência à corrosão localizada nas regiões do reforço e raiz das juntas soldadas através de técnicas eletroquímicas de corrosão.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas bifásicas compostas por ferrita e austenita, quando na condição solubilizada. Estas ligas são baseadas no sistema Fe-Cr-Ni que possuem tipicamente em sua composição química: 22% de Cr; 5% de Ni e 3% de Mo; e teores menores que 0,03% de C, podendo ainda possuir pequenas adições de N, W e Cu ¹. Os AID foram descritos primeiramente por Bain e Griffiths em 1927, mas se tornaram comercialmente disponíveis a partir de 1930. Apesar de terem sido descobertos a mais de 80 anos, os AID ainda continuam em desenvolvimento. A microestrutura bifásica é alcançada devido à composição química e processamento termo-mecânico ao qual este material é submetido durante sua fabricação. Portanto, na condição solubilizada, o aço inoxidável duplex é composto por ferrita e austenita em proporções aproximadamente iguais ^{1, 2, 3}.

2.2 - Aços Inoxidáveis Superduplex

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) surgiram a partir do interesse em se melhorar as propriedades dos AID. Estes aços são comumente definidos como uma variedade dos AID que possuem o índice de resistência à corrosão por pites (PREN) acima de 40. Maiores detalhes sobre o PREN são dados na seção 2.2.3. A Tabela 1 apresenta a composição química típica e o índice PREN de algumas ligas de AID e AISD. Os AISD possuem maiores teores de Cr, Mo e N com a composição química típica 25% Cr – 7% Ni – 4% Mo – 0,3% N. Esta composição resulta em boa resistência mecânica e resistência à corrosão, especialmente à corrosão sob tensão em ambientes contendo H₂S ⁴. Estas características têm feito com que estes aços sejam frequentemente selecionados em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos, em aplicações onde a corrosão sob tensão e corrosão por pites são relevantes, como na indústria do papel e celulose, petrolífera e em aplicações *off-shore* ^{1, 2, 3}.

Contudo, os aços inoxidáveis duplex são menos apropriados que os austeníticos nas aplicações em temperaturas acima de 250°C e abaixo de -50°C, em consequência ao comportamento frágil ligado à fase ferrítica nessas temperaturas. Isto se deve a dois fatores:

- a) a ferrita possui tenacidade reduzida em baixas temperaturas devido à transição dúctil-frágil sofrida por esta fase;
- b) e em temperaturas superiores à 250°C, ocorrer precipitações de fases que provocam fragilização e redução da resistência à corrosão ⁵.

Tabela 1 - Composição química de alguns aços inoxidáveis duplex trabalhados. ⁵

UNS	Designação		Composição química típica em peso(%)						PREN
	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	-	-	33
S32205	1.4462	SAF 2205, UR 45N+	22,8	6	3,3	0,18	-	-	35
S32550	1.4507	UR 52N, Ferralium	25	6,5	3	0,22	1,5	-	38
		255	25	6,5	3	0,22	-	-	38
S31200	-	UR 47N	27	7	3	0,16	0,5	0,3	37
S31260	-	DP3							
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

2.2.1 - Propriedades físicas

Devido à presença de ferrita, os AISD são ferromagnéticos, possuem maior condutividade térmica e baixa expansão térmica (estando próxima a dos aços carbono e baixa liga). Assim, eles podem ser aplicados em situações onde devem ser utilizados juntamente com aços carbono, como em vasos de pressão ⁶.

2.2.2 - Resistência mecânica

Os AISD possuem resistência ao escoamento significativamente maior que os aços inoxidáveis austeníticos. A Tabela 2 mostra as propriedades mecânicas de algumas ligas duplex e superduplex. A maioria dos AID atuais tem uma boa tenacidade e ductilidade, mas sofrem uma transição dúctil-frágil quando submetidos a baixas temperaturas, tornando-os inapropriados para aplicações em temperaturas criogênicas ⁶.

As boas propriedades destas 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 ^{7,8}.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de algumas ligas de AID e AISD. ⁸

Classificação UNS	Limite de resistência ao Escoamento (σ_y) [Mpa]	Limite de resistência à tração (σ_t) [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

2.2.3 - Resistência à corrosão por pites

Devido à sua composição química, os AISD quando na condição solubilizada apresentam boa resistência à corrosão por pites em temperatura ambiente de uma forma geral. O grau de resistência à corrosão por pites devido à composição química das ligas em ambientes contendo cloretos é comumente classificado através do PREN. A sigla PREN que, do inglês, significa "*Pitting Corrosion Equivalent Number*", representa um número empírico utilizado para caracterizar a resistência à corrosão por pites em

ambientes contendo cloretos à partir da composição química da liga, calculado segundo a Equação 1:

$$PREN = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times \%N \quad \text{Eq. 1}$$

Por outro lado, Bernhardsson (1991) ⁹ reportou que enquanto esta fórmula é relevante para aços inoxidáveis austeníticos e a fase austenítica dos AID, ela não é adequada para as ligas duplex e superduplex. Assim, o autor propõe aproximadamente o dobro do coeficiente para o N na fórmula do PREN, passando de 16 para 30, conforme a Equação 2:

$$PREN_{30} = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 30 \times \%N \quad \text{Eq. 2}$$

Apesar de possuírem o PREN acima de 40, a resistência à corrosão por pites dos AISD é afetada pela precipitação de fases intermetálicas. Estas fases são ricas em Cr e Mo e presumivelmente são resistentes à corrosão direta em muitos ambientes. Porém, os precipitados causam um empobrecimento destes elementos na região vizinha, favorecendo a formação de pites de corrosão nestas regiões ⁵⁻¹⁰.

O balanço microestrutural destas ligas também é um fator importante para a resistência à corrosão por pites. Quando este balanço é adequado (valores próximos a 50%), as duas fases presentes tendem a possuir uma composição química similar, fazendo com que ambas possuam um valor de PREN próximo. Porém, o desbalanceamento entre os teores de ferrita e austenita resulta no particionamento químico entre os elementos austenitizantes (Ni e N) e ferritizantes (Cr e Mo) entre estas. Assim, estas fases irão possuir valores de PREN diferentes, gerando condições para um processo de corrosão localizada na fase que possuir o menor valor para o PREN. Na liga UNS S32750 este efeito foi estudado por Tan *et al* (2009)¹¹, onde foi observado que há uma temperatura de solubilização ótima. Esta condição ocorre quando há um melhor balanço microestrutural, fazendo com que a composição química e o valor do PREN das fases sejam similares (Figura 1). Como resultado, a temperatura de solubilização de 1080°C foi reportada como a mais adequada, na qual o maior valor da Temperatura Crítica de Pite (TCP) foi atingido.

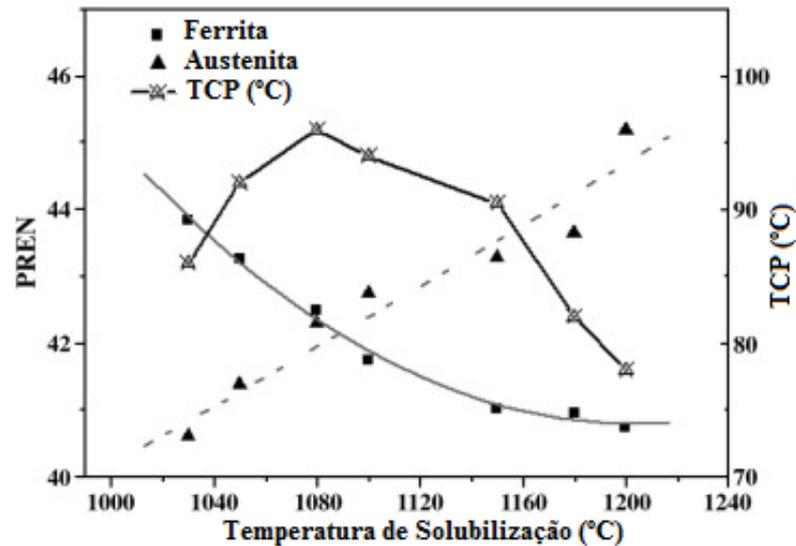


Figura 1. Efeito da temperatura de solubilização sobre o valor de PREN nas fases ferrita e austenita e sobre o valor da TCP. Adaptado de Tan *et al* (2009)¹¹.

Um fator que também pode ser crítico para a resistência à corrosão por pites destas ligas é a presença de inclusões não-metálicas. Estudos apontam que as áreas de interface entre as inclusões e a matriz metálica são regiões preferenciais para a iniciação de pites^{12, 13}.

2.3 - 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 2.

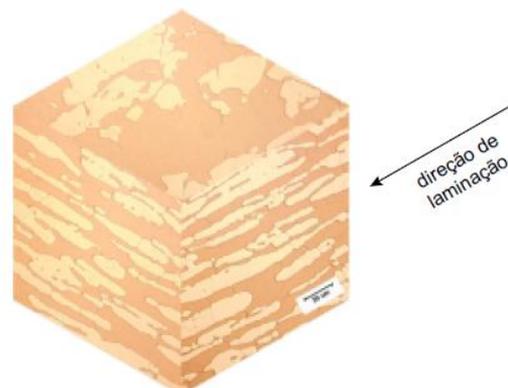


Figura 2 - Microestrutura do AISD UNS S32750 indicando ferrita (fase escura) e austenita (fase clara).³

As ligas duplex, em geral, possuem uma maior razão de elementos ferritizantes em relação aos elementos austenitizantes, resultando em uma solidificação completamente ferrítica, como mostra o diagrama pseudobinário na

Figura 3. A partir deste diagrama, observa-se 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.^{1, 6, 7}

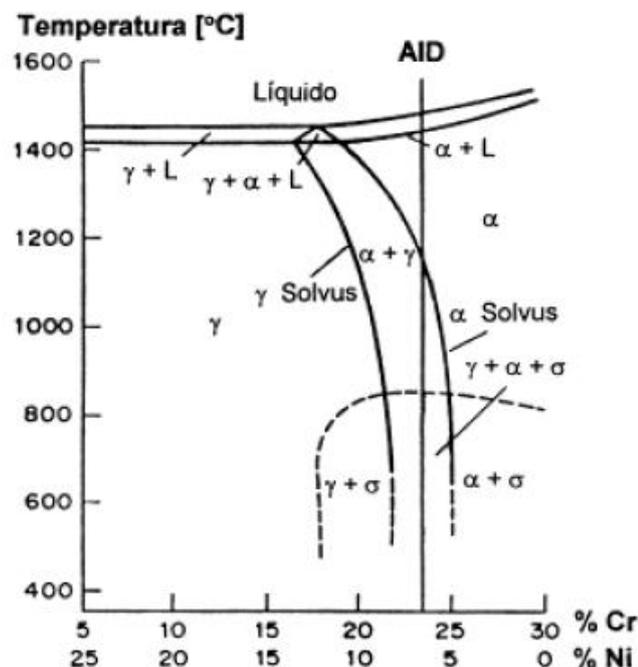


Figura 3 - Seção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para 70% Fe.¹⁵

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).¹⁶

O balanço de fases 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 de solubilização que varia na faixa de temperatura de 1050 a 1150°C, e um resfriamento rápido até a temperatura ambiente para se 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 40 e 45%.
15, 17

Recentemente, tem sido realizado o desenvolvimento de ligas superduplex com alta composição de Mn e N, que são elementos austenitizantes, em detrimento da composição de Ni. Tal relação baseia-se na redução dos altos custos relacionados ao Ni. Xiao et. al (2009),¹⁸ 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.

2.3.1 - Precipitação de fases secundárias

Algumas fases secundárias podem ser formadas nos AISD expostos a temperaturas na faixa de 300 - 1100°C em operações como tratamentos térmicos ou soldagem, por exemplo. A tendência de precipitação é fortemente afetada pelo teor de elementos de liga, podendo então variar significativamente entre diferentes ligas^{1-7, 17}. O diagrama esquemático Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) na Figura 4 mostra as faixas de temperatura de precipitação de fases secundárias para as ligas duplex. Este diagrama também mostra a influência de diferentes elementos de liga, ilustrando a maior susceptibilidade à formação de fases secundárias nas ligas superduplex, já que possuem estes elementos de liga em maior quantidade.

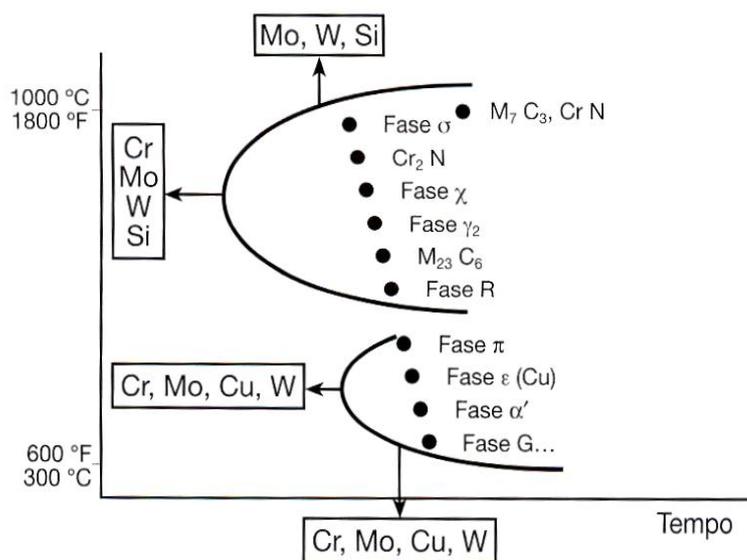


Figura 4 - Diagrama TTT esquemático e a influência dos elementos de liga na precipitação de fases secundárias em AISD¹⁹.

A precipitação de fases intermetálicas produz, geralmente, efeitos adversos nas propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão. A preocupação relacionada a este fato é grande nos AISD, já que estes são destinados a aplicações mais críticas ⁶.

As fases secundárias mais frequentemente relacionadas à soldagem das ligas duplex e superduplex são σ , χ , austenita secundária (γ_2) e nitretos. A abordagem destas fases, no âmbito da soldagem, é apresentada na seção 2.5.3.

2.4 - Transferência de calor na soldagem

Nesta seção, são abordados aspectos que são necessários para o entendimento do processo e de suas consequências sobre os metais de um modo geral, não havendo a intenção de apresentar modelos matemáticos para os fenômenos de transferência de calor na soldagem.

Nos processos de soldagem a arco elétrico, o calor necessário para fundir os metais de base e de adição é gerado pela potência do arco. O termo energia de soldagem é definido pela Equação 3 como a razão entre potência dissipada no arco elétrico – dada pelo produto da tensão e corrente de soldagem – e a velocidade de soldagem (V_{sold}). Assim, a energia de soldagem representa o calor gerado por unidade de comprimento ²⁰.

$$E = \frac{U \times I}{V_{sold}} \quad \text{Eq. 3}$$

Para uma determinada espessura do material de base, esta energia determina não só o volume da poça de fusão, mas também as velocidades de resfriamento e temperaturas máximas atingidas na junta soldada. Como apresentado pela equação (3), a energia de soldagem é maior quando a corrente de soldagem (I) é aumentada ou a velocidade de soldagem (V_{sold}) é reduzida, mantendo a tensão constante.

Nem toda a energia gerada pelo arco elétrico é transmitida para o metal de base. Neste processo existem perdas, como por radiação e convecção para o meio circundante. Por este motivo, define-se a eficiência térmica do processo de soldagem (η) como 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 ^{20,21}.

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

A história térmica de uma junta soldada é composta pelos ciclos térmicos e pela repartição térmica. Esta é determinada pelas propriedades físicas do material, pela temperatura inicial do metal de base, pela geometria da junta, pela energia de soldagem líquida, pelo formato da fonte de calor, etc. O ciclo térmico representa a variação da temperatura com o tempo, para um determinado ponto da junta soldada (Figura 5). Por repartição térmica entende-se a variação da temperatura máxima dos ciclos térmicos em função da distância ao centro do cordão do cordão de solda (Figura 6). Ela determina a extensão da zona fundida (ZF) e da zona afetada pelo calor (ZAC), por exemplo.^{3, 20, 21}

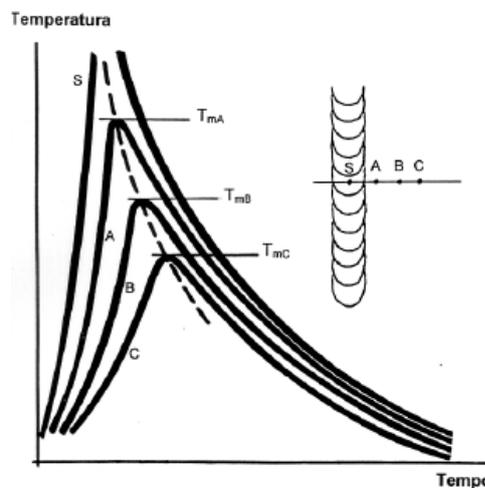


Figura 5 - Ciclo térmico em alguns pontos de uma junta soldada²¹.

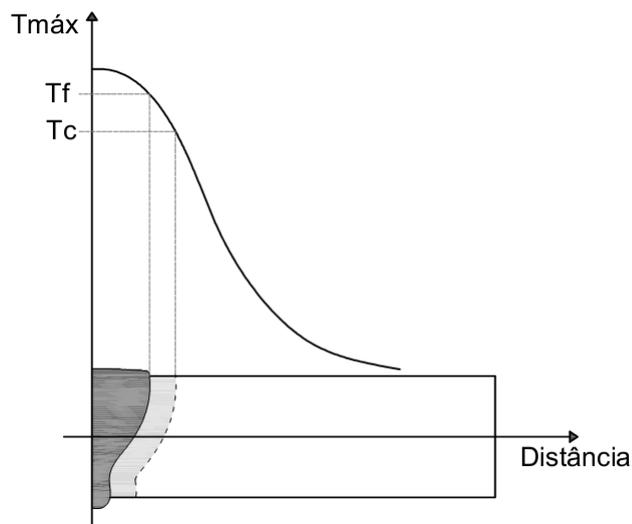


Figura 6 - Curva da repartição térmica em uma junta soldada²¹.

Durante a soldagem multipasse há a imposição de diversos ciclos térmicos. A Figura 7 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 200°C. ^{1,2, 6, 7}

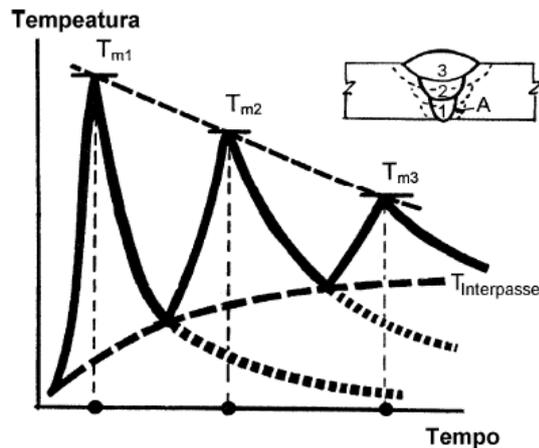


Figura 7 - Sucessão de ciclos térmicos para um ponto "A" da ZAC de uma junta soldada com três passes ²¹.

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 na poça de fusão, os modelos que visam descrevê-los são bastante elaborados. Já para o estudo da ZAC, devido à ausência de convecção (fluxo de calor no estado sólido), geralmente são usados modelos mais simples.

Nos momentos iniciais e finais do processo de soldagem em um material tem-se um regime térmico transiente. Mas em algum momento após o início do processo e antes do seu final, a distribuição de temperaturas é estacionária, ou em equilíbrio térmico, em relação às coordenadas móveis com origem no centro da fonte de calor ²⁰⁻²³.

As condições de fluxo de calor na soldagem determinam os ciclos térmicos experimentados pelas diferentes regiões da junta soldada. Dependendo das propriedades do material, espessura e do estado inicial (temperatura), estes ciclos térmicos podem acarretar em transformações microestruturais que pode ser críticas às propriedades do material ^{7, 20-23}. Para os AISD estas transformações podem resultar tanto em uma perda na resistência à corrosão quanto da tenacidade, conforme é comentado em maior detalhe nas próximas seções

2.5 - Soldagem dos AID

Devido à grande utilização dos AID nas indústrias, a soldagem destas ligas é muitas vezes essencial. Devido às transformações causadas por processos termomecânicos, este processo pode levar ao comprometimento das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destas ligas. 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 este processo é dependente das transformações ocorridas na microestrutura, principalmente devido ao aporte térmico empregado.

Caso se tenha um aporte térmico excessivo, a possibilidade de precipitação de fases intermetálicas se torna grande. Estas fases tendem a prejudicar as propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão. Porém, o aporte térmico também deve ser alto o suficiente para promover um balanço microestrutural entre as fases ferrita e austenita adequado na zona fundida. Assim, procedimentos de soldagem adequados devem ser seguidos de forma a não prejudicar as propriedades destas ligas.

2.5.1 - Microestrutura da soldagem

Na soldagem dos AID, a junta é separada por regiões bem características devido ao ciclo térmico e a repartição térmica decorrente da soldagem nestes materiais, como apresentado no diagrama esquemático da Figura 8.

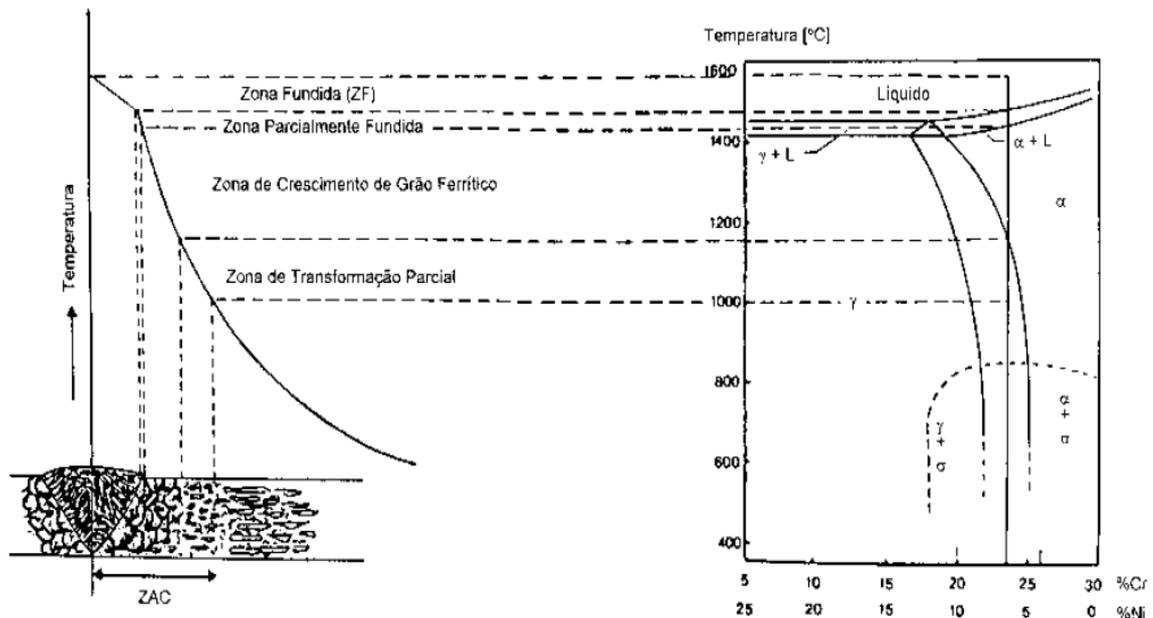


Figura 8 - Diagrama esquemático que mostra as regiões de um AID soldado relacionando ao diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni.²⁴

2.5.1.1 - Zona fundida (ZF)

Esta região é caracterizada por altas velocidades de resfriamento, logo a grande 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^{7,17}.

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 difusão⁶. A microestrutura resultante consiste de uma matriz ferrítica com grãos de austenita precipitados em diferentes morfologias. Muthupandi *et al* (2003)¹⁷ 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.

2.5.1.2 - Zona afetada pelo calor (ZAC)

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 9.

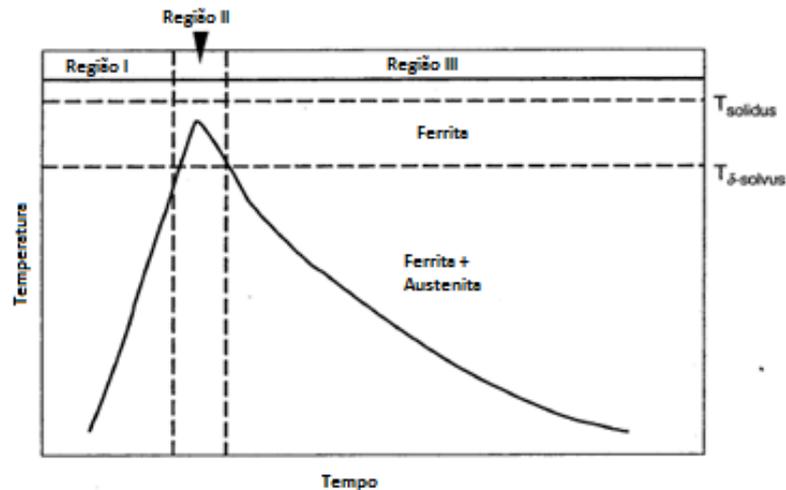


Figura 9 - Diagrama esquemático de um ciclo térmico genérico na ZAC de um AID ⁷.

Durante o aquecimento, no estágio 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 de um processo de crescimento do grão ferrítico controlado por difusão, até que a estrutura se torne completamente ferrítica. Nesta temperatura há também o início da dissolução de precipitados presentes na estrutura. ^{2, 7, 24}

Na região 2, acima da linha *solvus*, há o crescimento de grão ferrítico, similarmente ao rápido crescimento de grão observado em aços inoxidáveis ferríticos ⁶. Este crescimento é controlado pela composição química do AID, já que esta determina a temperatura da linha *solvus* da ferrita. Durante o resfriamento abaixo desta linha, na região 3, há a nucleação e crescimento de austenita e a precipitação de fases secundárias. A quantidade de austenita e precipitados dependem da taxa de resfriamento ²⁴.

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 10), dependendo da composição da liga, como indicado esquematicamente na.

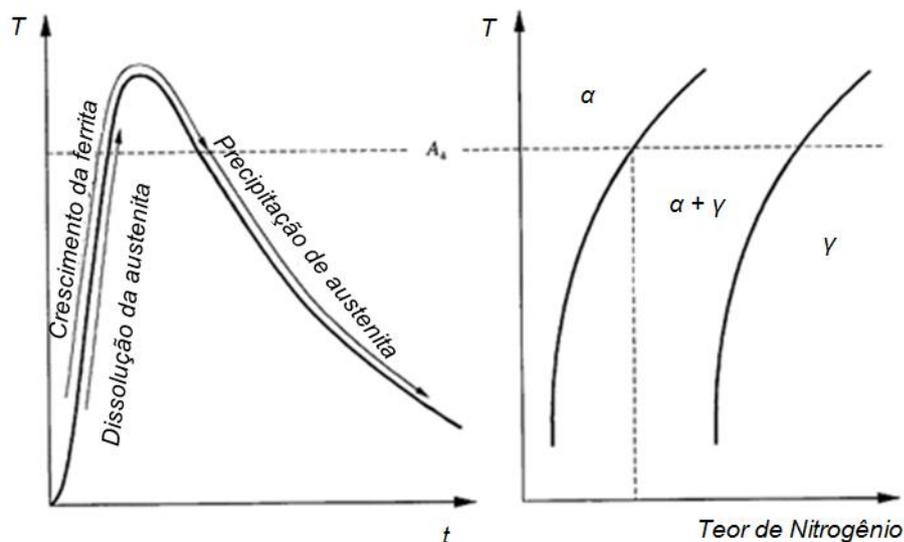


Figura 10. Representação esquemática da evolução microestrutural na ZAC durante a soldagem.²⁵

2.5.2 - Energia de soldagem

Um dos fatores principais na soldagem dos AID que determinam o tempo de exposição à faixa de temperatura crítica é a energia de soldagem. A utilização de uma energia de soldagem alta fará com que a ZF e a ZAC resfriem 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 ²⁶. Em relação à precipitação de nitretos, Liao (2001) ²⁹ 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. ²⁶

2.5.3 - Precipitação de fases induzida pela soldagem

Na soldagem, a zona afetada pelo calor (ZAC) e o reaquecimento da zona fundida (ZF) terão, invariavelmente, regiões que sofrerão exposição às temperaturas nas faixas em que ocorre a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N), fase σ e outras fases intermetálicas. Nos AID que contém 22%Cr, a formação de fases intermetálicas após a

soldagem é normalmente insignificante. 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.^{1,7, 26, 27}

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.⁶

2.5.3.1 - Austenita secundária (γ_2)

Em condições resfriamento rápido nos AID, como é experimentado pela ZF e ZAC, a formação de austenita tende a ser prejudicada e, conseqüentemente a razão 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 na direção do equilíbrio, resultando em um crescimento da austenita existente e a nucleação de uma “nova” austenita, denominada austenita secundária (γ_2)³.

Segundo Nilsson et al (1995)³⁰, dois tipos de austenita secundária podem ser identificados nas soldas dos AID. Uma delas é formada nas interfaces ferrita/austenita (intergranular), na faixa de temperatura de 800 a 900°C, o que foi comentado pelo autor como um crescimento das partículas preexistentes de austenita, porém com diferente composição química. O outro tipo é formado no interior da ferrita (intragranular), formando aglomerados de finas partículas aciculares, na faixa de temperatura de 800 a 1000°C (Figura 11). Segundo este autor, o processo de nucleação e crescimento desta austenita acicular mostra uma cinética de curva em “C”, indicando que a transformação é controlada por difusão. A precipitação de austenita secundária intragranular é comum na microestrutura da ZF em soldas multipasse, ocorrendo em regiões que foram reaquecidas pelos passes de soldagem.

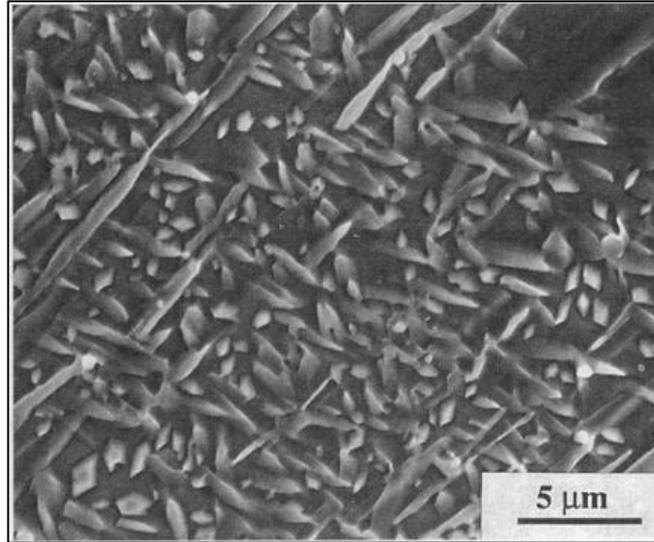


Figura 11. Aglomerado de grãos de γ_2 intragranular na ZF.

A austenita secundária pode causar um efeito deletério às propriedades de resistência à corrosão dos AISD, já que estas possuem geralmente um menor teor de Cr, Mo e N. Assim, esta fase pode gerar um processo de corrosão localizada^{1, 3, 30}.

2.5.3.2 - Nitretos de Cromo

A precipitação desta fase é comumente relacionada à ZAC dos AISD. A precipitação de Cr_2N ocorre devido a uma diferença na solubilidade do nitrogênio entre ferrita e austenita em baixas temperaturas (Figura 12). Assim, à medida que a microestrutura parcialmente ou totalmente ferritizada devido à ação dos ciclos térmicos de soldagem resfria rapidamente, a ferrita se torna supersaturada em nitrogênio, resultando em uma competição entre a precipitação de nitretos de cromo e austenita durante o resfriamento. A composição química da liga, a velocidade de resfriamento e o tamanho de grão da ferrita são fatores determinantes para a precipitação de um sobre o outro. Em tratamentos isotérmicos, estes nitretos também se precipitam à partir da ferrita por nucleação e crescimento, seguindo uma curva cinética em “C”^{1-5, 7, 26}. A nucleação desta fase ocorre em discordâncias, inclusões, contornos de grão α/α e α/γ ²⁹.

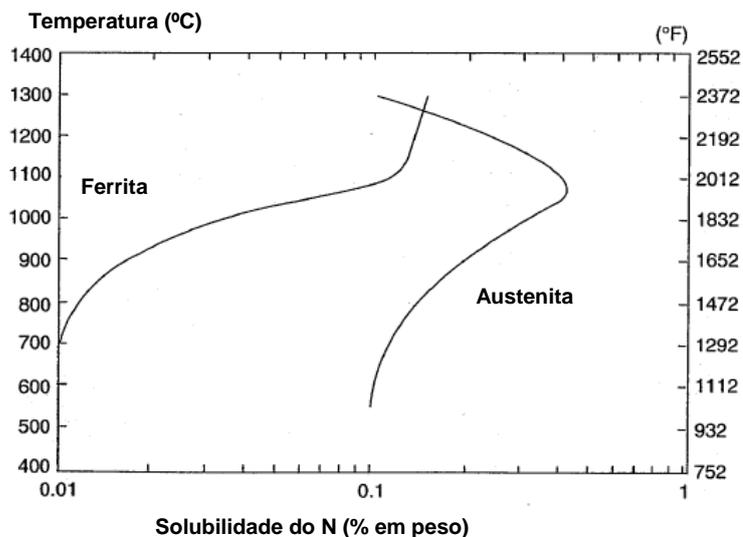


Figura 12 - Solubilidade do nitrogênio na ferrita e austenita ⁷.

Apesar de se formar predominantemente como Cr_2N hexagonal, o nitreto também pode se precipitar como CrN cúbico. Liao (2001) ²⁹ propõe que a precipitação de CrN cúbico na ZAC de um AID de composição 25% Cr - 4,6% Ni - 1,8% Mo - 0,14% N, é favorecida pela precipitação de Cr_2N . Isto é explicado pelo fato de que, próximo aos precipitados de Cr_2N de alta densidade a concentração de Cr pode se tornar muito baixa, enquanto que a concentração de N é um pouco elevada devido à maior difusividade do N, em relação ao Cr, na ferrita. Assim, a condição para a precipitação de CrN é satisfeita. Porém, Nilsson (1992) ¹ afirma que praticamente não há alteração em relação às propriedades de tenacidade e resistência à corrosão devido à presença desta fase

2.5.3.3 Precipitação cooperativa de austenita secundária e nitretos de cromo

O fenômeno de precipitação cooperativa de austenita secundária e nitretos de cromo foi estudado por Ramirez *et al* (2001) ^{3, 26} em ligas de duplex e superduplex. O diagrama esquemático do mecanismo de precipitação cooperativa proposto é apresentado na Figura 13. De acordo com este mecanismo, a fase Cr_2N é nucleada inicialmente na interface γ/α , resultando em uma depleção local dos elementos ferritizantes Cr e Mo. Esta depleção local e durante o reaquecimento este fato leva então à nucleação e crescimento de γ_2 na interface. Prosseguindo o crescimento da fase γ_2 , o Cr_2N presente anteriormente é então isolado da interface com a fase α e dissolvido. Assim, este processo resulta na formação de γ_2 com morfologia intergranular, como mostrada na micrografia da Figura 14.

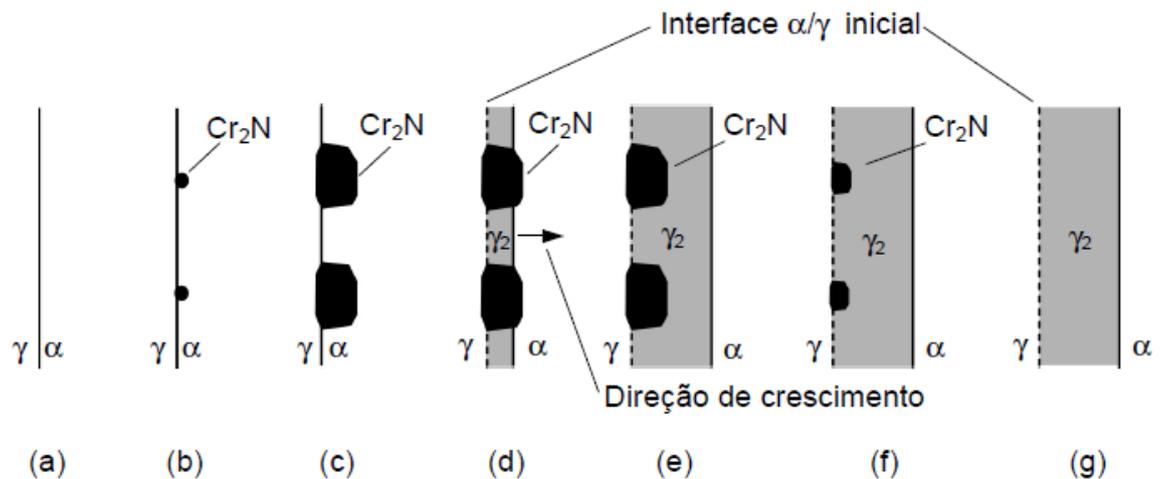


Figura 13 - Representação esquemática do mecanismo de precipitação cooperativa de nitretos e γ_2 na interface α/γ_1 .³

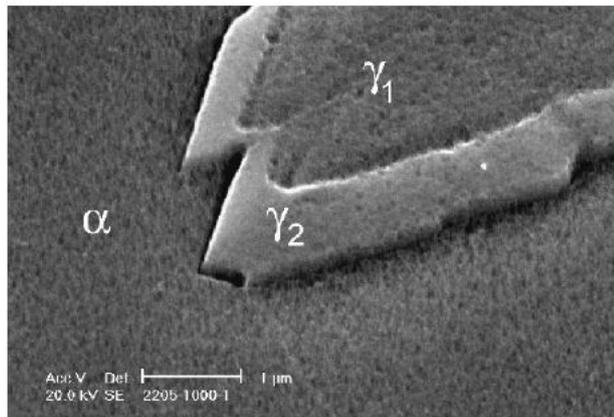


Figura 14 - Precipitação de austenita secundária intergranular em no aço inoxidável duplex 2205.²⁶

2.5.3.4 - Fase sigma (σ)

É provavelmente a mais estudada e indesejada fase intermetálica que pode ocorrer nos AID. Caracteriza-se pela alta dureza fragilidade e o alto teor de elementos como Cr, Mo, Si e W. 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^{6, 31, 32}.

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 $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ ²⁰. Por possuir uma composição mais próxima à da ferrita, a precipitação de fase σ é acelerada, em geral, por elementos estabilizadores de ferrita como Cr e Mo³³⁻³⁷.

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 *et al* (2006)³⁷. 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. Porém, baseando-se na liga SAF 2507, a simulação realizada por estes autores mostrou que o tempo necessário para a precipitação desta fase na ZF é maior que no metal de base (Figura 15). Segundo os autores, este resultado é atribuído aos menores teores de Cr e Mo na fase ferrítica devido às altas velocidades de resfriamento nesta região.

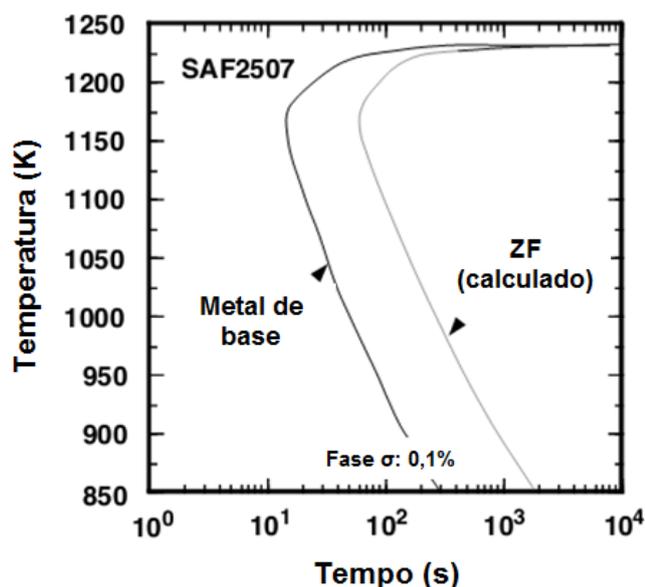


Figura 15. Diagrama TTT para a formação de fase σ no aço inoxidável superduplex SAF 2507.³⁷

É extensivamente relatado que a fase σ é uma fase muito dura e sua precipitação tem um efeito significativo na redução da tenacidade, como pode ser observado na Figura 16. 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 localizado de elementos passivadores (principalmente Cr e Mo) análogo ao da formação de nitretos (Figura 17)^{35,38}.

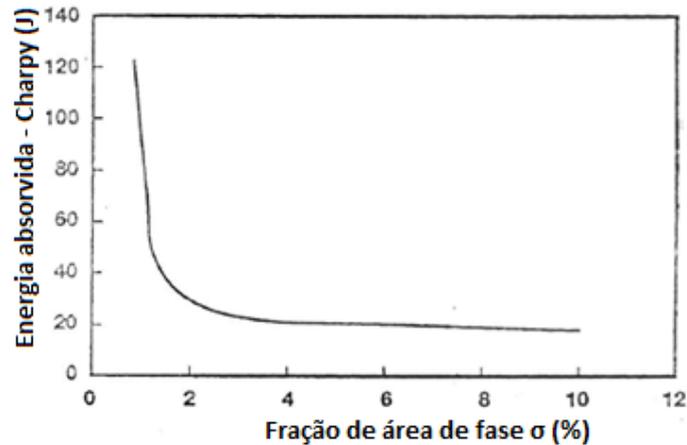


Figura 16 - Energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a -20°C para um AISD com 25% Cr em relação à fração volumétrica de fase σ . Adaptado de Karlsson et al (1999) ⁶.

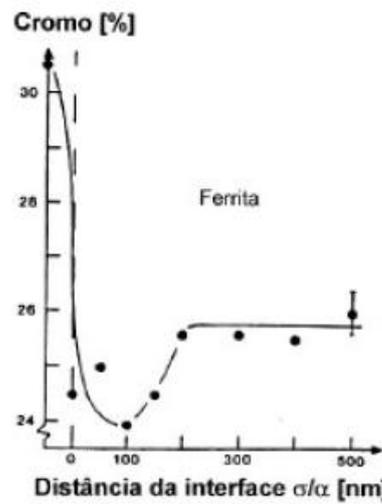


Figura 17 – Empobrecimento de Cr na ferrita adjacente à fase σ em um AID UNS S31803 tratado termicamente a 850°C por 10min. Adaptado de Karlsson et al (1999) ⁵.

2.5.3.5 - Fase chi (χ)

A fase intermetálica χ é rica em Mo, sendo frequentemente encontrada nos AID quando estes são expostos à temperaturas na faixa de $700-900^{\circ}\text{C}$. Composições para a fase χ 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 ³⁹. Diferentemente da fase σ , a fase χ 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% Cr⁹. A Figura 18 representa esquematicamente a precipitação de fase χ em um aço inoxidável duplex.

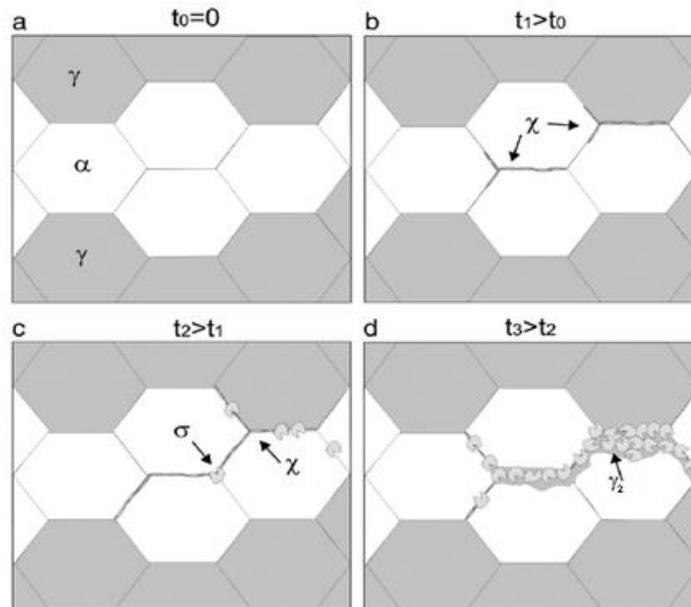


Figura 18 - Representação esquemática da precipitação das fases χ e σ em um aço inoxidável duplex conforme o tempo t na faixa de temperatura de precipitação desta fase.³⁶

Apesar de o efeito da precipitação desta fase ser dificilmente estudado separadamente, devido à sua coexistência com a fase σ , Calliari *et al* (2006)⁴⁰ 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.

2.5.4 – Soldagem multipasse dos AISD

Assim como tem sido exposto, a soldagem multipasse destas ligas deve seguir um adequado ajuste de parâmetros para que as propriedades destas ligas não sejam afetadas. O fator crítico na soldagem multipasse está no repetido número de ciclos térmicos, o que aumenta a possibilidade de precipitação de fases intermetálicas que são prejudiciais às propriedades na ZAC, principalmente a fase σ .

Em relação à ZF, a preocupação reside no balanço de fases α/γ e na presença de γ_2 nas faces expostas da junta. Em tubulações, por exemplo, a face normalmente exposta ao ambiente corrosivo é a raiz das juntas, e o procedimento adotado para evitar a precipitação de austenita secundária no passe de raiz é a técnica do passe frio. Neste procedimento, o segundo passe de soldagem deve ser realizado com uma menor

energia de soldagem que a utilizada no passe de raiz, com o objetivo de aumentar a velocidade de resfriamento e reduzir a sobreposição do passe de raiz. Isto implica em uma menor extensão da região do passe de raiz afetada e redução no tempo disponível para a precipitação desta fase.

Capítulo 3 - Materiais e métodos

3.1 - Materiais de consumo

Afim de atingir os objetivos estabelecidos, os materiais utilizados neste trabalho foram a chapa laminada, com 22 mm de espessura, do aço inoxidável superduplex UNS S32750 como material de base e o arame eletrodo AWS E2594-NL de 1,2 mm de diâmetro como metal de adição. A composição química dos materiais, de acordo com a especificação do fabricante SANDVIK® pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química dos materiais como especificado pelo fabricante (% em peso).

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Si	Mn	Fe
UNS S32750	25,0	7,0	4,0	0,3	0,03	0,8	1,2	Bal.
AWS E2594-NL	25,0	9,5	4,0	0,24	0,015	0,4	0,4	Bal.

O material de adição possui composição química similar, com exceção do elemento de liga Ni, no qual há uma adição de 2,5% em relação ao material de base. Esta adição é uma prática comum adotada para os metais de adição ligas inoxidáveis duplex e superduplex, que tem como objetivo melhorar o balanço microestrutural ferrita/austenita na ZF devido à maior formação de austenita durante o resfriamento. Este efeito é resultado da característica austenitizante do Ni.

3.1.1 - Gases de proteção

Foram utilizadas duas misturas para a soldagem multipasse:

- Mistura binária Argônio-Dióxido de Carbono (98% Ar + 2% CO₂)
- Mistura ternária Argônio-Hélio-Dióxido de Carbono (60% Ar + 38% He + 2% CO₂).

A mistura binária foi escolhida por ser comumente utilizada, onde a adição de CO₂ é feita para melhorar o potencial de oxidação do gás, permitindo um arco elétrico mais estável e um melhor perfil de penetração. A escolha por incluir a mistura ternária no estudo se deve em função de que adição de He promove 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

Os equipamentos utilizados são listados nas seções subsequentes de acordo com as diferentes etapas do trabalho.

3.2.1 - Soldagem dos corpos de prova

- Robô industrial para o acionamento e deslocamento automático da tocha durante a soldagem (Figura 19).
- Fonte eletrônica multiprocessado com capacidade para 450 A equipada com interface de comunicação com o robô.
- Tocha de soldagem MIG/MAG e alimentador de arame.
- Sistema de aquisição de dados para a obtenção das características dinâmicas do arco (tensão e corrente de soldagem) operando em frequência de 9600 Hz.



Figura 19. Bancada utilizada na soldagem das juntas. Robô industrial equipado com o equipamento de soldagem MIG/MAG.

3.2.2 - Preparação e caracterização microestrutural de amostras dos corpos de prova.

- 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) equipado com dispositivo de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS)

3.2.3 - Ensaio de corrosão

- Potenciostato
- Placa aquecedora termostática

3.3 - Metodologia

A metodologia seguida neste trabalho consistiu em três etapas principais: soldagem multipasse, caracterização microestrutural e ensaios de resistência à corrosão. Detalhe da sequência e dos procedimentos realizados em cada etapa estão ilustrados no fluxograma da Figura 20.

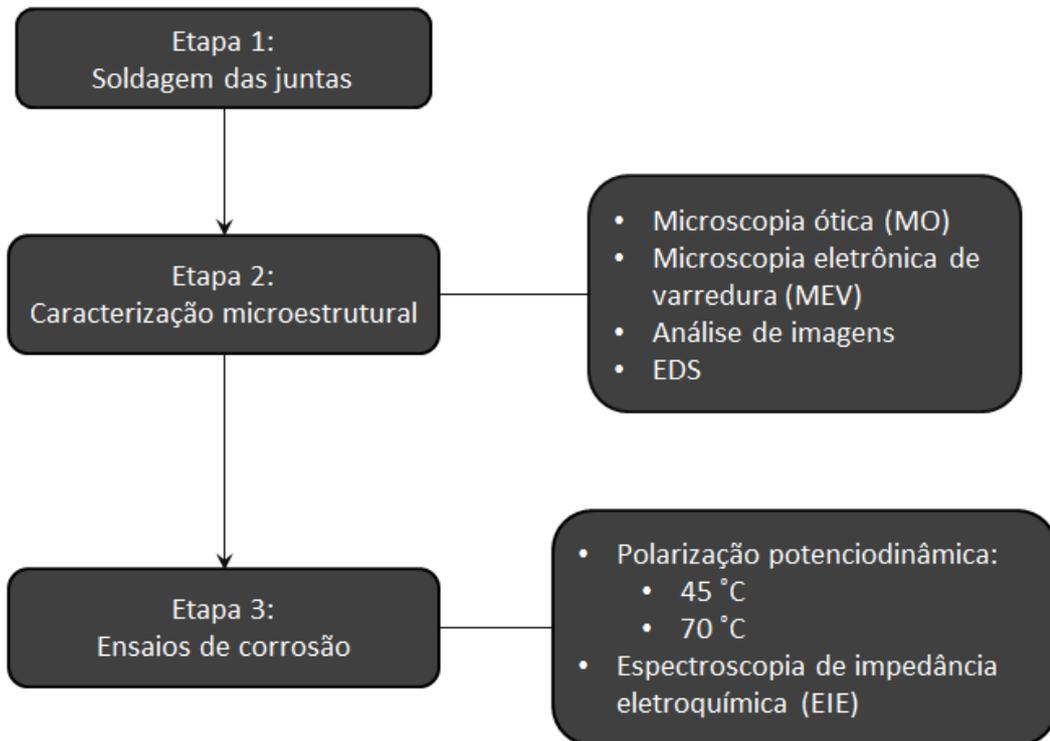


Figura 20. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.

3.3.1 - Etapa 1: Soldagem das juntas

Foram realizados testes iniciais para se verificar a faixa operacional do processo, a fim de determinar os níveis dos fatores de controle: energia de soldagem, gás de proteção e formato de onda; visando atender ao objetivo de estudar o efeito desses fatores de controle sobre as características avaliadas. Assim, pela variação na corrente de soldagem, foram escolhidos três níveis de energia de soldagem (0,6 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 1,8 kJ/mm). Para o formato de onda, foi escolhida a corrente contínua e corrente pulsada, com o intuito de avaliar o efeito do formato de onda da corrente. As misturas argônio-dióxido de carbono e argônio-hélio-dióxido de carbono foram utilizadas para avaliar o efeito da adição de uma mistura que proporcione uma melhor

molhabilidade da poça de fusão. Os fatores de controle e níveis estudados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. Fatores de controle e os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental

Fator de controle	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Energia de soldagem	0,6 kJ/mm	1,0 kJ/mm	1,8 kJ/mm
Formato de onda	Contínua	Pulsada	-
Gás de proteção	Ar + 38% He + 2% CO ₂	Ar + 2% CO ₂	-

A utilização do robô industrial neste trabalho é justificada pela necessidade de se manter os parâmetros de soldagem constantes em cada condição para uma correta avaliação de cada fator de controle nas características de resposta, já que a distância bico de contato-peça (DBCP) e a velocidade de soldagem são mantidas com grande precisão por este equipamento durante a soldagem. Conforme descrito na seção 2.4, a energia de soldagem é dada pela razão da potência do arco (produto da tensão e corrente) pela velocidade de soldagem (Equação 3). Logo, manutenção da energia de soldagem nos passes de soldagem durante o enchimento da junta foi atingida pela:

- imposição da corrente pela utilização da fonte operando no modo corrente constante;
- manutenção da tensão devido à velocidade de alimentação e DBCP mantidos constantes;
- velocidade de soldagem constante pelo deslocamento do robô.

Dada a quantidade de fatores de controle e seus níveis, o planejamento experimental pelo fatorial completo resultaria em 12 ensaios ($2^2 \times 3^1$), o que tornaria a exploração mais dispendiosa e lenta devido à maior complexidade na soldagem multipasse de juntas com a espessura adotada (22 mm). Assim, com o objetivo de reduzir a quantidade de experimentos sem prejudicar a determinação dos efeitos principais dos fatores de controle, optou-se em uma modificação do planejamento à partir do fatorial completo utilizando o planejamento por fatorial fracional com níveis mistos (2 e 3 níveis, neste caso). Esta matriz consiste de 8 ensaios com os fatores de controle e níveis dispostos conforme a Tabela 5. Apesar de não ser completa, a matriz experimental possui ortogonalidade, permitindo a estimativa pela análise de variância (ANOVA) do efeito principal dos fatores de controle sobre as características de resposta. Porém, os efeitos

de interação entre os fatores de controle não podem ser determinados por ANOVA neste tipo de planejamento ⁴¹.

Tabela 5. Matriz experimental adotada à partir do planejamento pelo fatorial fracional de níveis mistos

Ensaio	Energia de soldagem (3 níveis)	Formato de onda (2 níveis)	Gás de proteção (2 níveis)
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	1
4	2	2	2
5	2	1	2
6	2	2	1
7	3	1	2
8	3	2	1

Assim, os parâmetros de soldagem utilizados em cada ensaio são apresentados na Tabela 6. A alteração dos níveis de energia de soldagem se deu pelo aumento da corrente de soldagem, com a velocidade de soldagem mantida constante. Para a soldagem com corrente pulsada, a energia de soldagem foi calculada pelo conceito de corrente e tensão eficazes (I_{ef} e U_{ef}). A Tabela 7 apresenta os parâmetros de pulso, utilizado nas condições J2, J4, J6 e J8.

Tabela 6. Parâmetros de soldagem utilizados em cada junta.

Junta	Energia de soldagem (kJ/mm)	Formato de onda	Gás de proteção	I _{ef} (A)	U _{ef} (V)	Valim (m/min)	Vsold (cm/min)
J1	0,6	Contínua	60% Ar + 38% He + 2% CO ₂	130	26	3,7	35
J2	0,6	Pulsada	98% Ar + 2% CO ₂	130	24	3,4	35
J3	1,0	Contínua	98% Ar + 2% CO ₂	200	32	7,4	35
J4	1,0	Pulsada	98% Ar + 2% CO ₂	200	30	7,2	35
J5	1,0	Contínua	60% Ar + 38% He + 2% CO ₂	200	33	7,6	35
J6	1,0	Pulsada	60% Ar + 38% He + 2% CO ₂	200	32	7,4	35
J7	1,8	Contínua	98% Ar + 2% CO ₂	300	36	11,3	35
J8	1,8	Pulsada	60% Ar + 38% He + 2% CO ₂	300	36	11,1	35

Tabela 7. Parâmetros de pulso utilizados.

Condição	I _p (A)	t _p (ms)	I _b (A)	t _b (ms)	I _m * (A)	I _{ef} ** (A)
J2	270	1,8	70	8,0	107	132
J4	340	2,5	60	5,0	153	202
J6	340	2,5	60	5,0	153	202
J8	420	4,0	60	4,0	240	300

$$* I_m = \frac{I_p t_p + I_b t_b}{t_p + t_b}$$

$$** I_{ef} = \sqrt{\frac{I_p^2 t_p + I_b^2 t_b}{t_p + t_b}}$$

A soldagem multipasse foi realizada em juntas com configuração em “meio V” com ângulo de chanfro em 45° , altura da face de raiz de 1,5 mm e abertura de 2,5 mm (Figura 21).

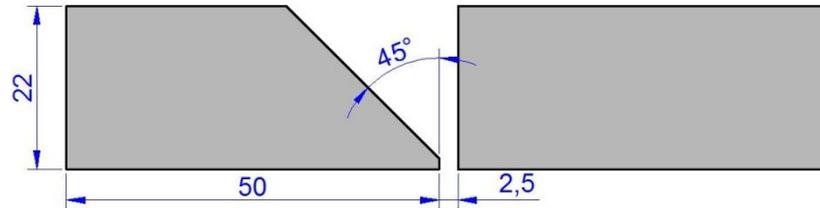


Figura 21. Dimensões das juntas soldadas

As juntas foram ponteadas nas extremidades para a manutenção da abertura de raiz durante a soldagem do passe de raiz. Após isto, estas foram posicionadas na bancada e fixadas por grampos para minimizar a distorção das juntas, aumentando a restrição. Para a proteção do metal de solda do passe de raiz, foi utilizada uma alimentação de gás de purga pelo lado inferior da junta com Ar puro (Figura 22).



Figura 22. Fixação da junta de soldagem na bancada e a indicação da mangueira de alimentação de gás de purga pelo lado inferior da junta.

A temperatura de interpasse máxima foi controlada por meio de um termopar tipo K em 150°C . Entre cada passe de soldagem, foi realizado um escovamento com escova rotativa de aço inoxidável e limpeza com acetona para remoção de impurezas.

3.3.1.1 - Passe de raiz

À partir de testes iniciais, os parâmetros de soldagem para o passe de raiz foram definidos conforme na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros utilizados no passe de raiz.

I (A)	U (V)	Vsold (cm/min)	Valim (m/min)	E (kJ/mm)
100	19	25	3,3	0,5

Durante os testes iniciais realizados, observou-se que o segundo passe de soldagem para as juntas nas condições J7 e J8 (nível de energia de soldagem 1,8 kJ/mm) danificaram a raiz das juntas devido à maior penetração ocasionada pelo aumento do aporte térmico, chegando a “furar” a raiz das juntas, como mostra a Figura 23. Assim, foi necessária a realização de um passe de soldagem com menor energia de soldagem para promover uma base na raiz da junta que suportasse a sobreposição de um passe de soldagem com maior nível de energia de soldagem. Nestes casos, foi realizado um passe de soldagem com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm (mesma energia das condições J3 à J6) e os demais passes com uma energia de soldagem de 1,8 kJ/mm.

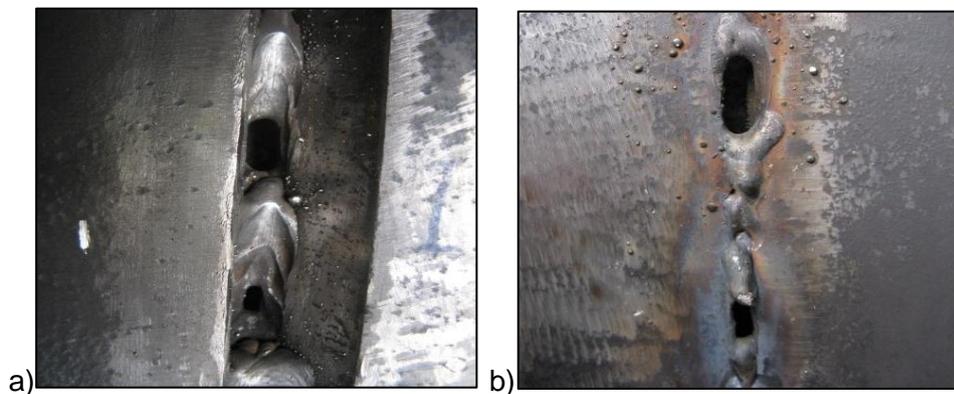


Figura 23. Raiz da junta danificada em testes pela execução do segundo passe de soldagem com energia de 1,8 kJ/mm. Vistas a) superior e b) inferior da junta.

Assim, a soldagem dos primeiros passes das juntas (Figura 24) ocorreu da seguinte forma:

- Primeiro passe de soldagem (passe de raiz): soldagem em curto-circuito utilizando os parâmetros na Tabela 8. Foi utilizado o mesmo parâmetro em todas as condições (nível de energia de soldagem em 0,5 kJ/mm).

- Segundo passe de soldagem: utilizados os parâmetros indicados na Tabela 1, porém nas condições J7 e J8 foi utilizada uma corrente eficaz de 200 A, resultando em uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm.
- Demais passes de soldagem: utilizados os parâmetros indicados na Tabela 1 de acordo com cada condição soldada.

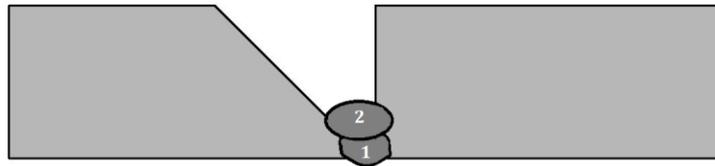


Figura 24. Desenho esquemático do posicionamento do primeiro e segundo passe.

3.3.2 - Etapa 2: Caracterização microestrutural

3.2.2.1 - Preparação das amostras

Amostras do material como recebido e dos corpos de prova soldados foram cortadas para a preparação metalográfica utilizando uma serra de fita com fluido de corte para refrigeração.

As amostras foram lixadas utilizando as granulometrias: 100, 220, 320, 400, 600 e 1200. Após o lixamento as amostras foram polidas com pastas de diamante sintético de 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm .

Para revelar a microestrutura adequadamente, foram utilizadas duas soluções para ataque eletrolítico: 20% NaOH e 40% HNO₃. Para a quantificação das fases α e γ , decidiu-se pela utilização do ataque eletrolítico utilizando a solução 40% HNO₃, com uma tensão de 1 V durante quatro minutos, devido ao bom contraste obtido entre as fases na zona fundida. A solução 20% NaOH foi utilizada com o objetivo de observar uma possível precipitação de fase σ , utilizando uma tensão de 2 V por um tempo de 20 segundos.

3.3.2.2 - Quantificação de fases

Foi realizada uma análise quantitativa do teor de ferrita pelo método de análise de imagens a partir das micrografias obtidas pelo MO nas regiões do reforço e raiz da ZF e ZAC das juntas, conforme indicado esquematicamente na Figura 25. Vale ressaltar que

a região da raiz analisada era composta pelo passe de raiz e do segundo passe de soldagem no qual, dependendo da condição, foi realizado com energia de soldagem diferente.

A técnica de análise de imagens se baseia na utilização de um programa que segmenta a imagem e quantifica a fração de área dos pixels da imagem segmentada, como exemplificado esquematicamente na Figura 26. Para este fim, utilizou-se o programa SVRNA, desenvolvido por Albuquerque *et al* (2007)⁴². Este software realiza uma segmentação da imagem via rede neural artificial.

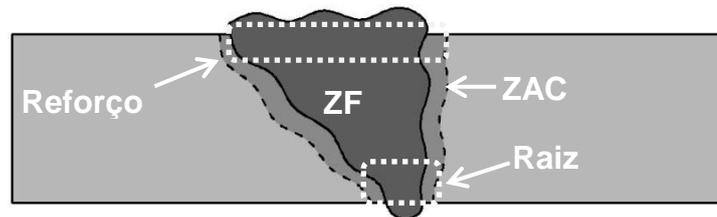


Figura 25. Regiões da junta onde foram retiradas as imagens para realização da quantificação.

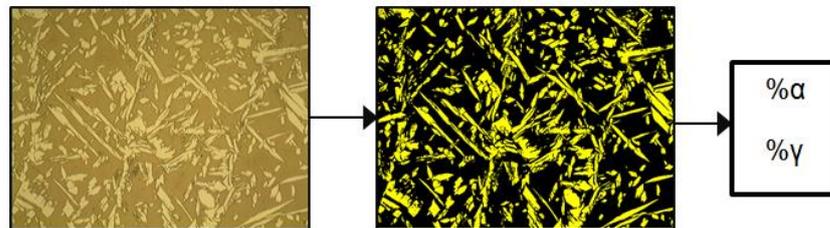


Figura 26. Desenho esquemático ilustrando a segmentação da imagem para a quantificação das fases presentes.

A norma ASTM E 1245-03⁴³ foi tomada como referência para a realização das medições e disposição dos resultados. Como recomendação da norma, o resultado final foi obtido através do cálculo do desvio-padrão e do intervalo de confiança em nível de 95% para a distribuição *t* de Student. O intervalo de confiança é dado pela Equação 5.

$$IC (95\%) = \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde *s* representa o desvio-padrão das medições, *n* o número de medições (imagens) e *t* o fator da distribuição *t* de Student. O fator depende do nível de confiança e do grau de liberdade das amostras (*n* - 1). A Tabela 9 mostra os valores de *t* para um nível de 95%.

Tabela 9. Valores t de *Student* em função do grau de liberdade para um nível de 95% de confiança.

Graus de liberdade, n-1	t	Graus de liberdade, n-1	t
5	2,571	13	2,106
6	2,447	14	2,145
7	2,365	15	2,131
8	2,306	16	2,120
9	2,306	17	2,110
10	2,228	18	2,101
11	2,201	19	2,093
12	2,179	20	2,086

De posse do intervalo de confiança para cada medição, os resultados das medições por análise de imagens foram dispostos conforme a Equação 6.

$$\text{Resultado de medição} = \text{Média das "n" medições} \pm \text{IC (95\%)} \quad \text{Eq. 6}$$

3.3.2.3 - Espaçamento entre os grãos de austenita

Baseado na norma ASTM 1382-97⁴⁴, para contagem de grão por métodos computacionais, foi utilizado o programa *ImageJ 1.44p* para a quantificação do espaçamento médio entre os grãos de austenita nas regiões do reforço e raiz da ZF e ZAC. Dentre os métodos recomendados pela norma, utilizou-se o “comprimento médio da linha” (“*mean linear intercept*”) que se baseia na medição do comprimento da linha que cruza uma determinada fase a partir de linhas traçadas em posições aleatórias e em diferentes orientações na micrografia. Segundo os critérios adotados, o espaçamento mínimo entre as linhas deve ser maior que o espaçamento médio dos grãos. Neste trabalho, as medições foram realizadas à partir de três linhas horizontais e verticais em cada micrografia, como demonstrado na Figura 27. Após alguns testes iniciais, decidiu-se pela utilização de um espaçamento entre as linhas de 20µm.

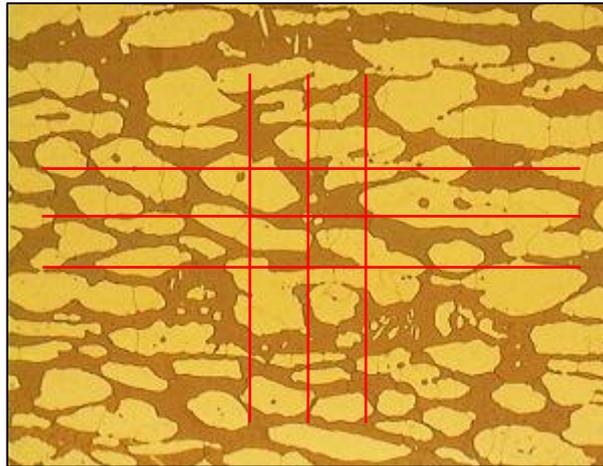
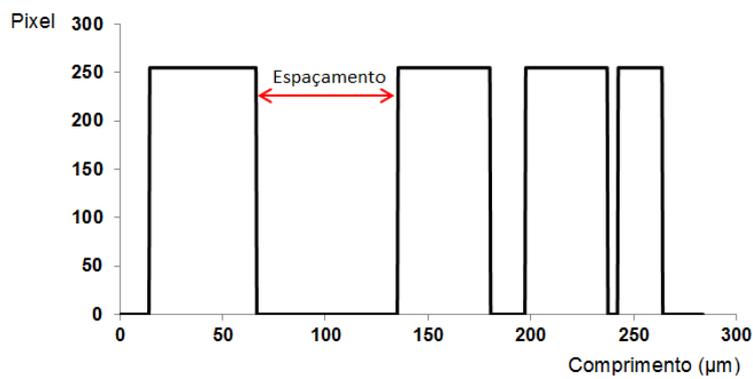
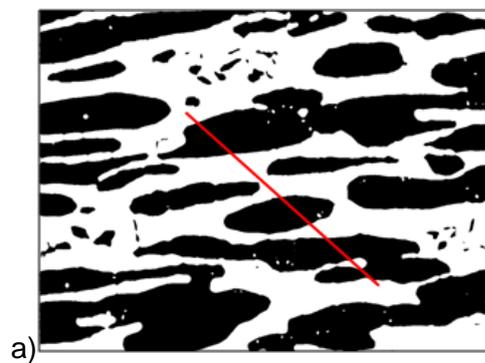


Figura 27. Exemplo da disposição das linhas para a medição do espaçamento entre os grãos.

Os dados foram obtidos pelo programa à partir de um recurso que traça o perfil da imagem em cada linha, gerando um gráfico “Pixel vs. Comprimento”, como mostra a Figura 28. Assim, a medição do espaçamento médio se deu pela medição direta do espaçamento entre os picos, representando o comprimento da linha sobre a fase ferrítica.



b)

Figura 28. Exemplo de medição do espaçamento conforme realizado em uma microestrutura em a) do metal de base e em b) o perfil dos pixel em relação ao comprimento da linha.

3.3.2.4 - Espectroscopia dispersiva de raios-X

O EDS é uma técnica que faz a determinação semi-quantitativa da composição química do material, através da incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra. Esta incidência desloca os elétrons das camadas eletrônicas externas, provocando a emissão de raios X característicos que são quantificadas por um detector. Como cada elemento possui um deslocamento eletrônico de elétrons característico (quantizados), pode-se utilizar esta característica para determinar qualitativamente a composição do material. Esta técnica permite que seja estimada a maioria dos elementos metálicos, contudo, há limitações na quantificação de elementos como o C, N e O. Outra limitação da técnica é que o diâmetro do feixe normalmente utilizado entre 4 e 5 μm impede uma análise mais precisa de precipitados com diâmetros menores, devido ao feixe incidir também sobre a matriz. Apesar destas limitações o EDS é uma importante ferramenta na caracterização de estruturas e foi utilizado em diferentes regiões da microestrutura obtidas na soldagem das juntas.

3.3.3 - Etapa 3: Ensaios de corrosão

Amostras de cada junta soldada foram submetidas aos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Foram avaliadas amostras das regiões do reforço e raiz das juntas, por serem os locais expostos a um eventual ambiente corrosivo. Com o objetivo de avaliar uma condição geral da peça soldada, as amostras foram confeccionadas de forma a abranger regiões de interface entre cordões de solda (ZF) e entre cordão de solda e metal de base (ZAC), como indica o desenho esquemático na Figura 29.

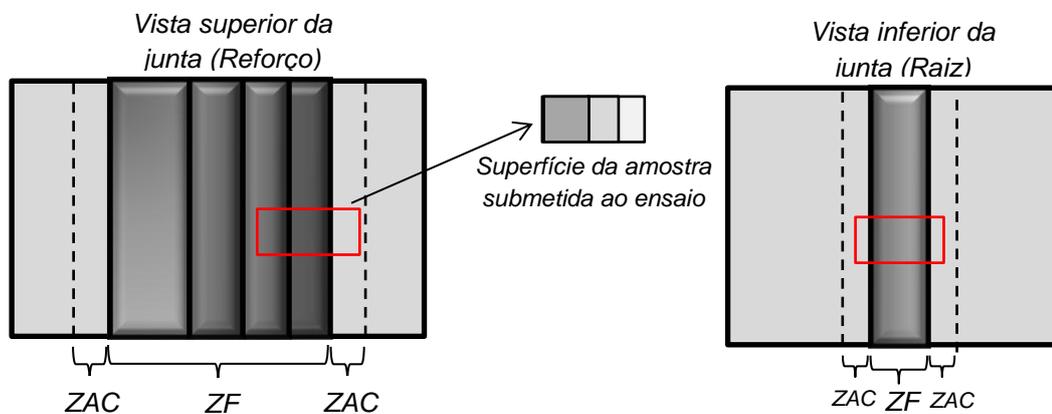


Figura 29. Desenho esquemático indicando como foram retiradas as amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos.

3.3.3.1 - Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Utilizou-se um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência (ER) e uma placa de platina como contra eletrodo (CE). O eletrodo de trabalho (ET) foi retirado de regiões das juntas como foi indicado na Figura 29. Após o corte, o eletrodo de trabalho foi embutido em resina acrílica, lixado e polido até o acabamento de 3 μm . Para evitar a corrosão por frestas, a interface entre o eletrodo de trabalho e a resina foi protegida com esmalte. Antes de se realizar o ensaio, as amostras foram fotografadas (para determinação da área efetivamente exposta do eletrodo de trabalho através da análise de imagens), lavadas em água destilada, álcool e secadas com ar quente. Utilizou-se uma solução naturalmente aerada com 3,56% NaCl. Os ensaios foram realizados com a temperatura da solução em 45°C e 70°C. O aquecimento foi realizado à partir de uma placa termostática com incerteza de ± 2 °C.

Como parâmetros do ensaio, a varredura de potencial, com velocidade de 1 mV/s, foi iniciada após o eletrodo de trabalho estar imerso por um tempo de 15 minutos para a estabilização do potencial de equilíbrio. A varredura foi encerrada quando a densidade de corrente atingiu o valor de 1 mA/cm² e os ensaios foram realizados em triplicata. Com o objetivo de verificar os locais onde ocorreu a corrosão, a superfície das amostras submetidas à polarização foi analisada por MO e MEV após lavagem e secagem com acetona e água destilada, respectivamente. Algumas amostras foram, ainda, atacadas em solução 40% HNO₃ para análise por MO e MEV da microestrutura que sofreu ataque corrosivo.

3.3.3.2 - Ensaio por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de polarização cíclica, apesar de amplamente utilizados, são geralmente criticados por provocarem uma alteração na condição da superfície do material (acúmulo de cargas) devido à grande mudança no potencial da amostra, se afastando da condição do material em uma condição real no ambiente exposto⁴³.

Apesar de ser uma técnica ainda pouco utilizada a EIE permite, com relativa simplicidade, a estimativa de parâmetros de resistência à corrosão bem como informações sobre o mecanismo de corrosão em um determinado sistema sem a alteração das condições da interface metal/solução. Aspectos teóricos relacionados à técnica são apresentados no Anexo.

Assim, ensaios por EIE foram realizados utilizando a mesma configuração de célula eletroquímica e os critérios de preparação do eletrodo de trabalho utilizados nos ensaios de polarização cíclica. Porém, neste ensaio, utilizou-se uma temperatura de 25°C, já que esta se mostrou suficiente para diferenciar as condições estudadas. Antes do início do ensaio, as amostras foram deixadas imersas na solução por 25 minutos, para a estabilização do potencial de equilíbrio. A impedância foi medida na faixa de frequência de 40 kHz – 10 mHz em 8 pontos por década, gerando um total de 54 pontos medidos. Foi utilizada uma onda senoidal com amplitude de 10 mV sobre o potencial de equilíbrio (potencial de corrosão).

Uma importante forma de análise de dados dos resultados obtidos por EIE é o ajuste da curva experimental por meio da simulação computacional de circuitos equivalentes. Neste trabalho, o programa IviumSoft v. 1.7 foi utilizado para o ajuste dos modelos de circuitos equivalentes. Este programa calcula o conjunto de parâmetros que melhor se ajustam aos dados experimentais através do método de regressão de Levenberg-Marquardt ⁴³. Segundo Barsoukov e Macdonald (2005) ⁴⁵, o ajuste das curvas pode ser considerado satisfatório quando o erro relativo for inferior a 3%. Assim, este parâmetro foi utilizado para a obtenção dos resultados.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização Microestrutural

Neste capítulo, tem-se a avaliação dos aspectos referentes à distribuição das fases ferrita e austenita e precipitação de fases secundárias. A discussão é dividida em Zona Fundida e Zona Afetada pelo Calor, abordando as características das regiões do reforço e raiz das juntas soldadas.

4.1.1 - Zona Fundida

A Figura 30 apresenta a micrografia da ZF das juntas soldadas com energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. A observação da micrografia permite identificar a microestrutura típica da ZF dos aços inoxidáveis superduplex, composta por ferrita e grãos de austenita em diferentes morfologias, como a alotriomórfica de contorno de grão e a de Widmanstätten. É comum na literatura a identificação da austenita intragranular, porém a diferenciação desta fase se torna difícil quando se considera o fato de que os grãos intragranulares podem ser confundidos com a seção transversal de grãos de austenita de Widmanstätten, como sugere a Figura 31.

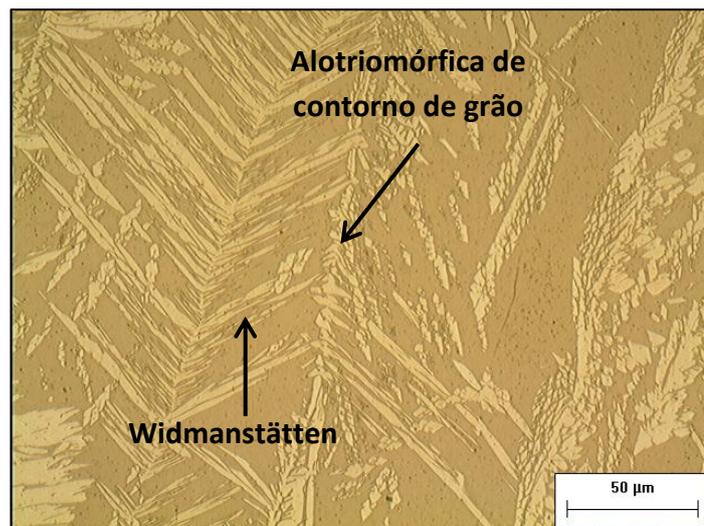


Figura 30. Microestrutura da ZF da junta soldada na condição J5 mostrando as morfologias dos grãos de austenita. Ampliação 500X.

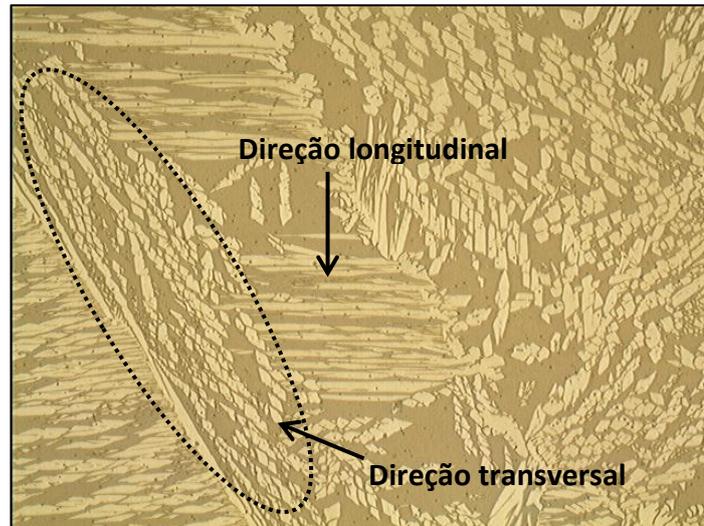


Figura 31. Micrografia da ZF indicando o aspecto dos grãos de Widmanstätten nas seções longitudinal e transversal. Ampliação 500X.

Na Figura 32, onde é representada a micrografia da região de interface ZF/ZAC da condição J5, é possível notar que a formação da ZF ocorre à partir do crescimento de grãos colunares de ferrita com a formação de austenita nos contornos (alotriomórfica de contorno de grão) e no interior dos grãos colunares (Widmanstätten), em detalhe na Figura 33. De fato, a solidificação das ligas duplex é completamente ferrítica, com a posterior precipitação dos grãos de austenita durante o resfriamento. Contudo, também é descrito na literatura que a solidificação das ligas superduplex não é completamente ferrítica, havendo também um processo de solidificação mista ferrítica-austenítica. Tal fato reportado para os aços inoxidáveis superduplex devido, principalmente, ao maior teor de N (que é um elemento austenitizante) nestas ligas.³

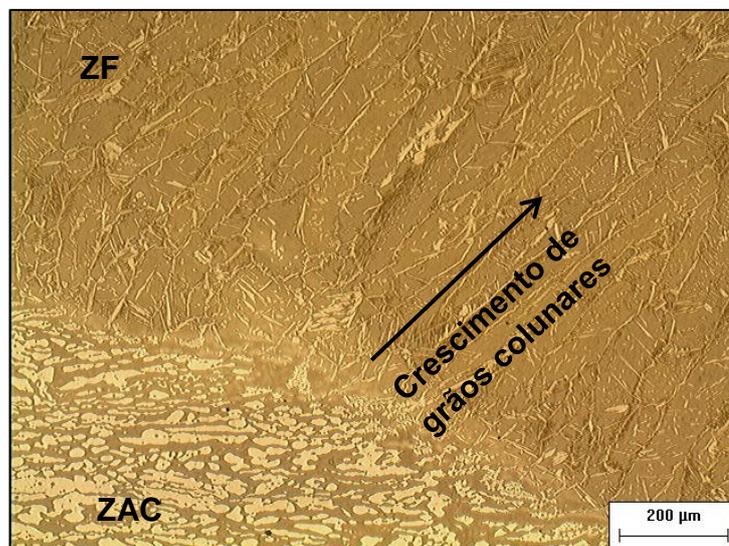


Figura 32. Micrografia da interface ZF/ZAC da junta soldada na condição J5. Ampliação 100X.

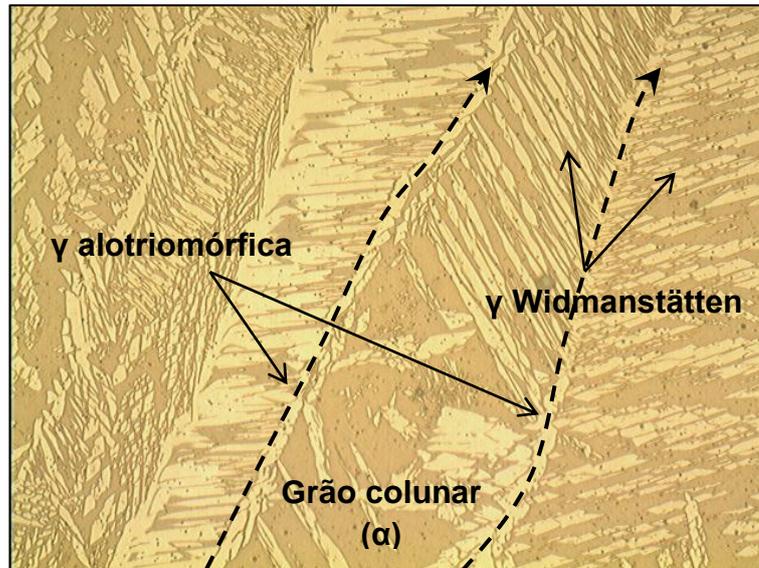


Figura 33. Micrografia indicando a morfologia colunar o grão de α e a formação de γ alotriomórfica e de Widmanstätten à partir deste.

Na soldagem multipasse, o reaquecimento provocado pela sobreposição dos cordões de solda provoca uma alteração na microestrutura do passe anterior. Na Figura 34 é possível perceber que a microestrutura do passe anterior é mais refinada, com uma maior fração de austenita. Deve ser destacado que o efeito do ciclo térmico, conforme indicado esquematicamente na Figura 35, na alteração da microestrutura resulta em dois aspectos:

- Regiões próximas à linha de fusão experimentam uma temperatura de pico elevada, em temperaturas nas quais há a dissolução da fase austenítica ($\gamma \rightarrow \alpha$) promovendo uma “ferritização” na microestrutura já que não há tempo suficiente para a nucleação e crescimento dos grãos de austenita nestas regiões durante o resfriamento, pois as velocidades de resfriamento também são elevadas;^{6, 7, 16, 25}
- Em regiões mais afastadas da linha de fusão, a temperatura de pico é menor e a velocidade de resfriamento também é menor. Em uma faixa de temperaturas que pode variar de 600°C a 1200°C dependendo da composição da liga, cálculos termodinâmicos indicam que há no equilíbrio uma maior fração de austenita devido à decomposição da ferrita ($\alpha \rightarrow \gamma$)^{25, 47}. Assim, a microestrutura que é reaquecida por tempo suficiente em temperaturas nesta faixa tende a possuir maiores teores de austenita. Vale ressaltar que, neste caso, não está sendo considerada a dissolução da ferrita para a formação de compostos intermetálicos como, por exemplo, a reação eutetóide de que resulta na formação de fase σ ($\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$).

Na ZF das condições soldadas não foi observada uma região “ferritizada” na interface dos passes de soldagem, diferente do que ocorre na interface ZF/ZAC (seção 4.1.2). Este aspecto se deve à diferente morfologia dos grãos de austenita e dos teores de ferrita entre estas regiões.

Foi observado também que o reaquecimento provocou na ZF a formação de novos grãos de austenita, que são os grãos de austenita secundária (γ_2). A quantidade de austenita secundária precipitada sofreu influência da energia de soldagem. Aspectos relacionados à γ_2 neste trabalho são discutidos, com maior detalhamento, na seção 4.1.1.4



Figura 34. Micrografia da ZF da junta soldada na condição J4 onde o passe anterior apresenta uma microestrutura mais refinada. Montagem, ampliação 200X.

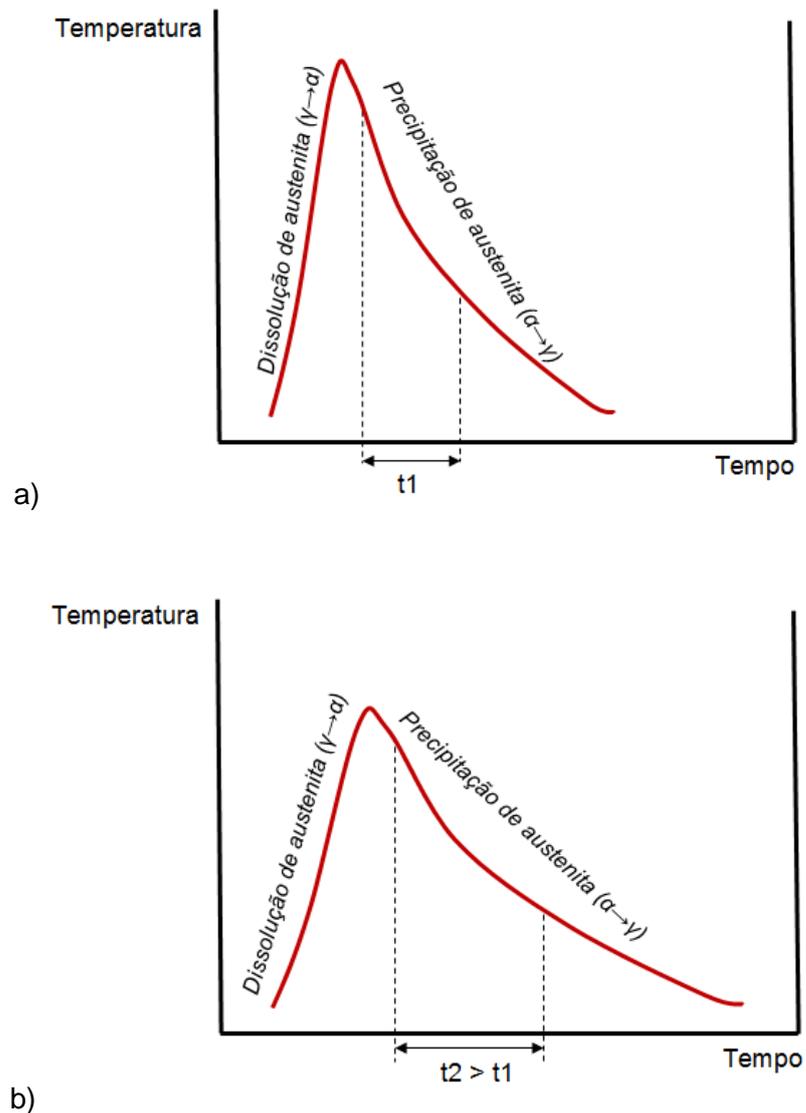


Figura 35. Figura esquemática do ciclo térmico a) de uma região próxima e b) mais afastada da linha de fusão. Adaptado de Hemmer e Grong (1999)²⁵.

4.1.1.1 - Teor de ferrita

Conforme descrito na metodologia, o teor de ferrita na ZF das juntas soldadas foi investigado nas regiões do reforço e raiz utilizando a técnica de análise de imagens. Para facilitar a visualização, os resultados são discutidos separadamente para as duas regiões das juntas nas seções subsequentes.

- **Reforço**

Na Tabela 10, os resultados obtidos para cada condição soldada pela análise de imagens são apresentados. A partir da ANOVA dos dados obtidos, o efeito principal dos fatores de controle pode ser analisado na Tabela 11, onde são apresentados os

coeficientes F e p. O coeficiente F representa a razão da variância dos valores medidos entre os grupos (níveis dos fatores de controle) pela variância do erro (dispersão dos valores “dentro” dos grupos). Desta forma, quanto maior for o efeito provocado pela mudança de nível do fator de controle sobre a característica de resposta, maior será o valor de F. Porém, para o nível de 95% de confiança, esta mudança é considerada estatisticamente significativa quando o valor p, que representa o nível de significância, for menor que 0,05 (5%).⁴¹

Nos casos em que mais de um fator de controle afetar a característica de resposta de forma estatisticamente significativa – $p < 0,5$ – o valor de F será considerado na discussão do tamanho, ou importância, do efeito destes sobre a característica analisada. Em outras palavras, o fator de controle com maior valor de F possui maior efeito sobre a característica de resposta.

Tabela 10. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na região do reforço das juntas soldadas.

Condição	Energia de soldagem (kJ/mm)	Fração de α, %
J1	0,6	61,2 \pm 1,3
J2	0,6	63,8 \pm 1,5
J3	1,0	59,7 \pm 1,9
J4	1,0	60,0 \pm 1,3
J5	1,0	65,2 \pm 2,2
J6	1,0	58,1 \pm 1,5
J7	1,8	56,1 \pm 1,5
J8	1,8	57,4 \pm 2,1

Tabela 11. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.

Fator	F	p
Energia de soldagem	23,55	0,000
Gás de proteção	2,98	0,088
Formato de onda	0,10	0,749

À partir dos dados da Tabela 11, nota-se que somente a energia de soldagem foi o fator que influenciou de forma estatisticamente significativa sobre o teor de ferrita (nível de significância menor que 5%), no sentido de que o aumento da energia de soldagem reduziu o teor de ferrita na região do reforço da junta. Esta tendência pode ser melhor visualizada no gráfico da Figura 36, onde é traçada a curva de variação da média dos teores de ferrita devido à alteração na energia de soldagem. Porém, apesar da

tendência, é possível notar que o maior teor de ferrita ocorreu para a região do reforço da junta soldada na condição J5, na qual foi utilizada uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm.

A redução do teor de ferrita com o aumento da energia de soldagem era um resultado já esperado, pois há uma redução na velocidade de resfriamento com o aumento da energia de soldagem, resultando assim em um maior tempo para a nucleação e crescimento dos grãos de austenita e gerando, conseqüentemente, uma microestrutura com menor teor de ferrita. Em relação à faixa admissível para o teor de α , não há um consenso na literatura quanto à mais indicada. Alguns trabalhos sugerem que o teor de ferrita adequado para os aços inoxidáveis duplex e superduplex deve estar na faixa de 30 – 70% ^{6, 7, 17}. Porém esta é uma faixa muito ampla, onde importantes mudanças nas propriedades da liga podem fazer com que a aplicação desta seja inapropriada. Ainda, se for considerada esta faixa, os valores obtidos para todas as condições são satisfatórios e a diferença entre o maior e menor valor médio (condições J7 e J5) é pequena quando comparada com a extensão desta faixa (diferença de 9,1%). No entanto, não há um consenso sobre estes valores já que outros trabalhos sugerem limites diferentes, como de 35 – 65% ⁴⁸, por exemplo.

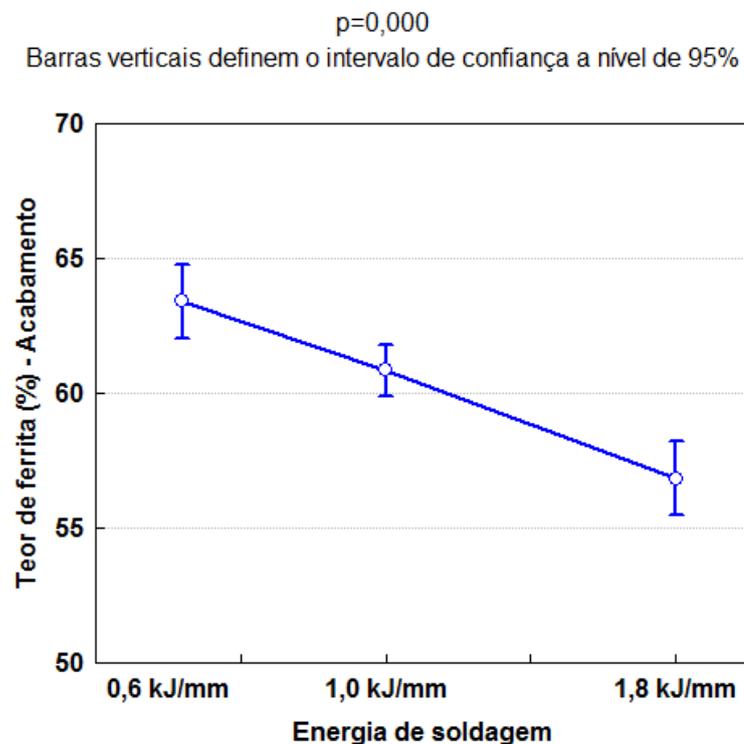


Figura 36. Variação do teor de ferrita na região do reforço das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.

- **Raiz**

Os resultados obtidos pela quantificação são apresentados na Tabela 12, e o efeito dos fatores de controle obtido pela ANOVA é apresentado na Tabela 13

Tabela 12. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na região da raiz das juntas soldadas.

Condição	Energia de soldagem (kJ/mm) (1° passe - 2°passe)	Fração de α, %
J1	0,5 – 0,6	59,6 \pm 1,5
J2	0,5 – 0,6	64,7 \pm 1,5
J3	0,5 – 1,0	58,0 \pm 1,4
J4	0,5 – 1,0	58,6 \pm 1,2
J5	0,5 – 1,0	49,3 \pm 0,8
J6	0,5 – 1,0	55,1 \pm 1,8
J7	0,5 – 1,0	55,4 \pm 0,8
J8	0,5 – 1,0	54,3 \pm 1,5

Tabela 13. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.

Fator	F	p
Energia de soldagem	47,30	0,000
Gás de proteção	53,66	0,000
Formato de onda	13,62	0,000

Nesta região das juntas todos os fatores de controle investigados apresentaram um efeito estatisticamente significativo em um nível de significância de 5%. Vale ressaltar, conforme comentado na seção 3.3.1.1, que a alteração microestrutural nesta região se deve ao efeito dos passes de enchimento (principalmente os primeiros passes após o passe de raiz), pois em todas as condições o passe de raiz foi executado com o mesmo parâmetro (soldagem com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm). Assim, o efeito dos fatores de controle é avaliado em relação a sua capacidade de reaquecer, ou promover uma “austenitização” da raiz das juntas:

- Energia de soldagem - A variação do teor de ferrita com o aumento da energia de soldagem é apresentado na Figura 37. Observa-se que o aumento da energia de soldagem reduziu o teor de ferrita nesta região. Tal fato ocorre devido à redução na velocidade de resfriamento nesta região provocada pelo aumento do aporte térmico dos passes que sobrepuseram a raiz das juntas. Para as juntas soldadas com 1,0 kJ/mm e 1,8 kJ/mm se nota que praticamente não houve alteração nos valores

médios do teor de ferrita. Tal fato ocorreu porque, conforme descrito anteriormente, o segundo passe nas juntas soldadas com 1,8 kJ/mm foi, na verdade, executado com uma energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Assim, conclui-se que o efeito de reaquecimento provocado pelo segundo passe foi determinante para a alteração no balanço microestrutural na raiz das juntas.

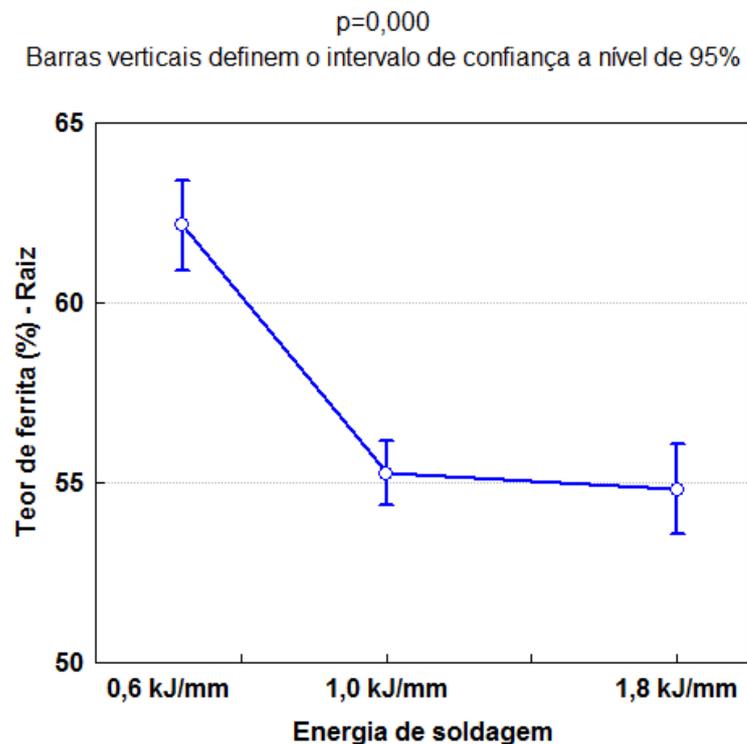


Figura 37. Variação do teor de ferrita na raiz das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.

- Formato de onda - A variação do teor médio de ferrita na raiz provocado pela alteração no formato de onda da corrente de soldagem é apresentada no gráfico da Figura 38. Apesar de haver significância estatística neste resultado, a alteração na média dos valores é pouco relevante já que a diferença entre os teores médios de α devido à mudança no formato de onda da corrente é menor que 5%. Apesar de ter se mantido o nível de energia de soldagem com a utilização de corrente pulsada o mesmo da corrente contínua através do cálculo desta pela corrente eficaz, a pulsação da corrente resulta em um menor valor de corrente média. Assim, isto resulta em um menor aquecimento e, conseqüentemente uma maior velocidade de resfriamento na ZF, havendo menos tempo para a formação de austenita. Isto também pode gerar uma menor sobreposição (área fundida do passe anterior) quando comparada com a corrente contínua. Desta forma, isto explicaria uma menor região reaquecida e, conseqüentemente maiores teores de ferrita no passe de raiz.

Porém, isto exige um estudo do efeito dos parâmetros de soldagem utilizados sobre a geometria dos cordões de solda

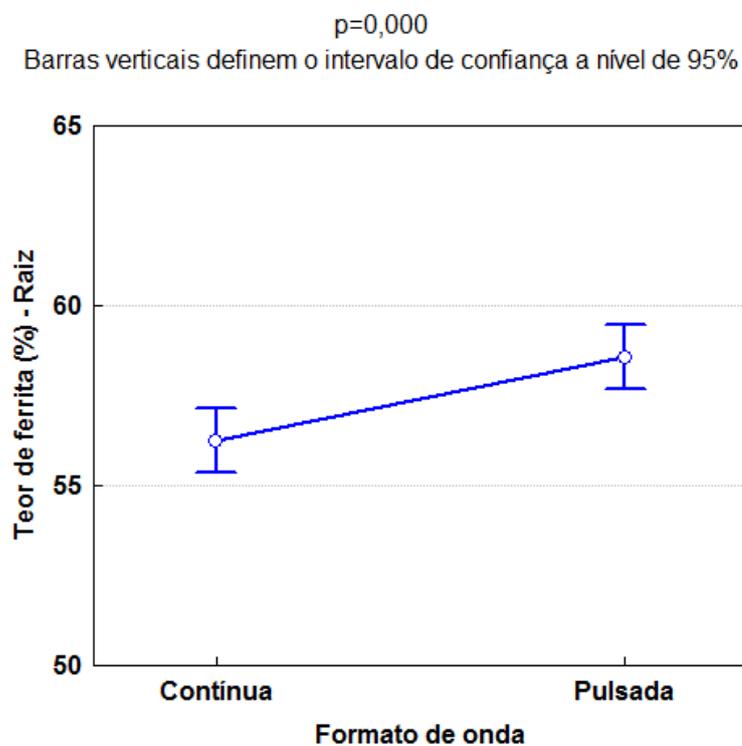


Figura 38. Variação do teor de ferrita na raiz das juntas soldadas devido a mudança no formato de onda da corrente.

- Gás de proteção - A variação do teor de ferrita na raiz provocado pela alteração na composição do gás de proteção é apresentada na Figura 39. Observa-se que a participação de He no gás de proteção mostra uma tendência na redução do teor de ferrita na ZF do passe de raiz. Assim como ocorreu para o formato de onda, a diferença entre os valores médios provocado pela alteração do gás de proteção foi menor que 5%, porém o valor de F pela ANOVA foi o maior para este fator, inclusive maior que o obtido para a energia de soldagem (Tabela 13). Isto decorre do fato de que praticamente não houve alteração entre os valores obtidos para os dois últimos níveis no fator energia de soldagem, reduzindo assim o valor de F para este fator de controle. O efeito da composição do gás de proteção é associado à participação de He, que para o mesmo comprimento do arco este tende a gerar uma maior tensão devido ao maior potencial de ionização e condutividade térmica. Assim, a maior tensão resulta em uma maior energia de soldagem, tendendo assim a aumentar a área fundida e, conseqüentemente, a sobreposição e o reaquecimento, resultando em uma maior “austenitização” do passe de raiz

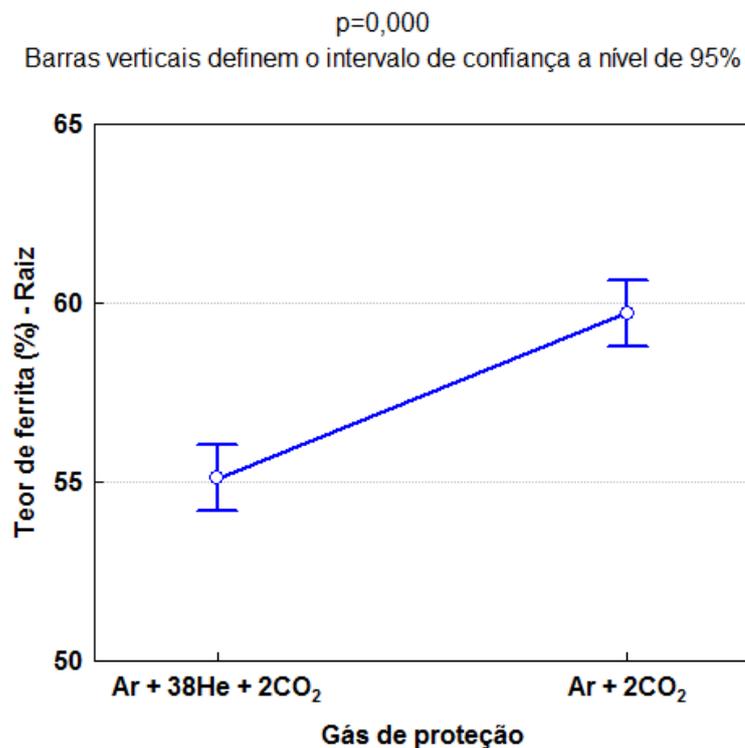


Figura 39. Variação do teor de ferrita na raiz das juntas soldadas devido a mudança na composição química do gás de proteção.

4.1.1.2 - Espaçamento entre os grãos de austenita

Com o objetivo de se complementar a investigação do comportamento microestrutural da ZF, o espaçamento médio entre os grãos de austenita foi medido nas juntas onde se obteve a maior diferença no teor de ferrita, condições J5 e J7 na região do reforço, e J5 e J2 na raiz. Este estudo foi realizado por análise de imagens, seguindo os critérios comentados na seção 3.3.2.3.

- **Reforço**

A Figura 40 apresenta micrografias da ZF das juntas J5 e J7, com a alteração da energia de soldagem de 1,0 kJ/mm para 1,8 kJ/mm e do gás de proteção 60% Ar + 38 % He + 2% CO₂ para 98% Ar + 2 % CO₂, respectivamente. Além da condição J7 apresentar um menor teor de ferrita, é possível observar qualitativamente a diferença na espessura dos grãos de austenita alotriomórficos nos contornos e grãos de Widmanstätten. Neste contexto, percebe-se que o aumento da energia de soldagem teve efeito superior que a alteração do gás de proteção (“maior energia” para “menor energia”) no aumento do tamanho das placas de austenita.

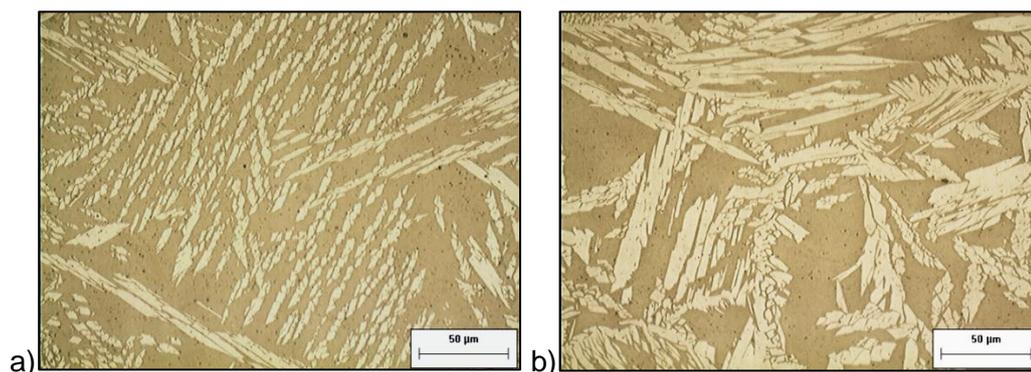


Figura 40. Micrografia da ZF na região do reforço das juntas soldadas nas condições a) J5 e b) J7. Ampliação 500x.

Apesar da diferença no tamanho das placas de austenita nas micrografias, observou-se que não há uma alteração marcante na média dos valores do espaçamento dos grãos de austenita, utilizando o método de medição do “comprimento médio da linha” (“*mean linear intercept*”). Assim, também conforme recomendação da norma, os resultados são apresentados na forma de histogramas na Figura 41 e Figura 42.

Uma observação na forma como estes valores medidos são distribuídos em relação à sua frequência mostra que estes não ocorrem como uma distribuição normal, já que esta não é simétrica e nem centrada na média aritmética. O tipo de distribuição observado assemelha-se com uma distribuição do tipo log-normal, na qual os logaritmos dos valores obtidos obedecem a uma distribuição normal. Apesar de a norma recomendar o cálculo da média e do desvio-padrão à partir dos resultados obtidos por este método, para uma distribuição do tipo log-normal os estimadores apropriados são a média geométrica e desvio-padrão da média geométrica. Assim, os resultados são apresentados e avaliados segundo o cálculo destes parâmetros (Tabela 14).

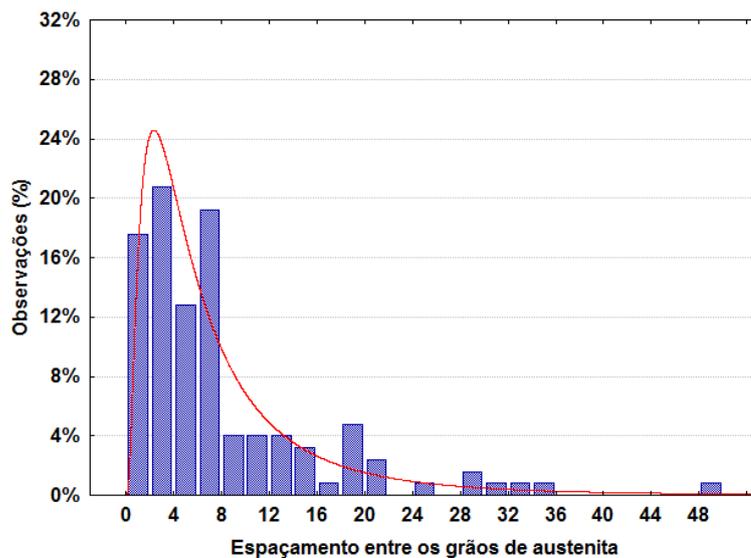


Figura 41. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J5.

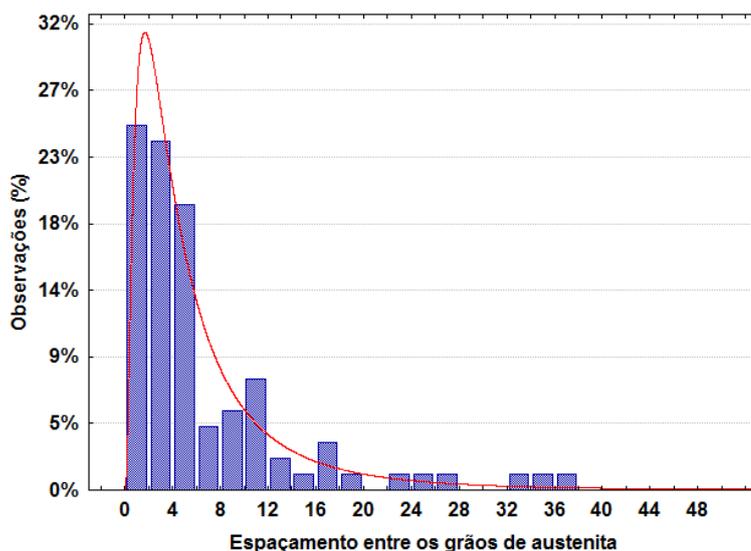


Figura 42. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J7.

Tabela 14. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas no reforço.

Condição	Teor médio de α (%)	Espaçamento médio (μm)*	Desvio-Padrão (μm)**	Espaçamento máximo (μm)
J5	65,2	5,3	1,9	50,0
J7	56,1	4,2	1,4	37,0

*Os resultados foram medidos pela média geométrica dos valores.

**O desvio padrão calculado é referente à média geométrica dos valores.

Conforme discutido, não foi notada uma diferença no valor do espaçamento médio apesar da diferença nos valores do espaçamento máximo, onde a junta soldada na condição J7 (1,8 kJ/mm) que apresentou menor teor médio de ferrita obteve o menor espaçamento máximo quando comparada com a condição J5 (1,0 kJ/mm). Porém, a observação dos histogramas indica que a média não reflete bem a distribuição devido à grande quantidade de valores observados no início da distribuição, onde se tem os menores valores de espaçamento.

Este aspecto se manteve em todas as condições, contudo observou-se pelos histogramas que houve uma mudança na frequência de medições para os maiores valores de espaçamento. Assim, além de apresentar os valores médios e máximos do espaçamento, foi realizada uma análise da média e da frequência de observação para as medições do espaçamento abaixo e acima de um determinado valor. Para a análise na ZF, este valor foi definido empiricamente em 10 μm pela observação dos histogramas. Na Tabela 15 pode-se observar que apesar dos valores médios serem muito próximos, há uma diferença na frequência de observação, onde o menor nível de energia na região do reforço resultou em uma microestrutura onde há uma maior frequência para valores de espaçamento acima de 10 μm .

Tabela 15. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 10 μm no reforço das juntas J5 e J7.

Condição	Espaçamentos < 10 μm		Espaçamentos > 10 μm	
	Média (μm)	Observações (%)	Média (μm)	Observações (%)
J5	4,6	79%	21,1	21%
J7	4,2	86%	22,6	14%

- **Raiz**

Pela análise dos histogramas da Figura 43 e Figura 44, observou-se que os valores também obedecem a uma distribuição assimétrica, assemelhando-se com também com uma distribuição do tipo log-normal. Assim como ocorreu para a região do reforço, a maioria das observações ocorreu para valores de espaçamento de até 10 μm .

A Tabela 16 apresenta os valores para os espaçamentos médio e máximo para as condições analisadas. É possível observar o mesmo resultado observado anteriormente, ou seja, uma coerência do valor do espaçamento máximo com o teor médio de ferrita, porém a média se manteve praticamente a mesma.

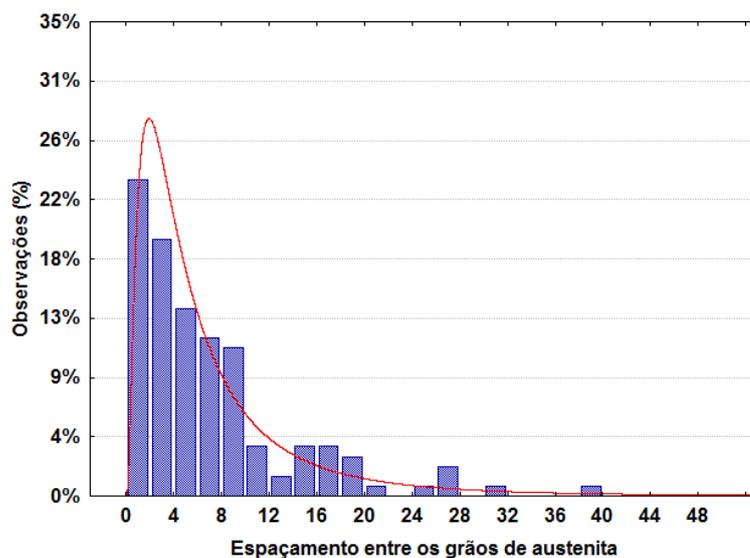


Figura 43. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J2.

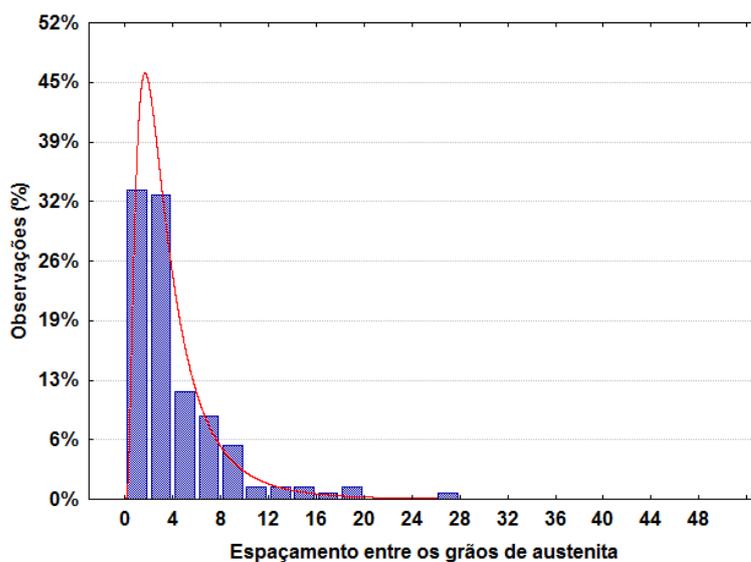


Figura 44. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J5.

Tabela 16. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas na raiz.

Condição	Teor médio de α (%)	Espaçamento médio (μm)	Desvio-Padrão (μm)	Espaçamento máximo (μm)
J2	64,7	4,6	2,0	39,0
J5	49,3	3,3	1,7	26,0

Na Tabela 17 é apresentado o resultado da análise separada dos valores do espaçamento para as amostras da região da raiz. Observa-se que a raiz da junta soldada na condição J5 apresenta uma menor frequência dos valores de espaçamento médio acima de 10 μm (6%), quando comparada com a condição J2.

Tabela 17. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 10 μm na raiz das juntas J2 e J5.

Condição	Espaçamentos < 10 μm		Espaçamentos > 10 μm	
	Média (μm)	Observações (%)	Média (μm)	Observações (%)
J2	4,6	84%	20,0	16%
J5	3,3	94%	17,1	6%

Pelos resultados obtidos, mostra-se que mesmo com a diferença no teor médio de ferrita, o espaçamento entre os grãos de austenita na ZF não é fortemente afetado, mantendo uma microestrutura refinada onde as condições avaliadas apresentaram valores médios inferiores a 5 μm . Um valor de espaçamento muito grande pode afetar a resistência à propagação de trincas assistida pelo meio dos AISD devido à maior facilidade de propagação de trincas na ferrita, que é a fase menos tenaz. A norma DNV-RP-F112 (2008)⁴⁹ recomenda que este valor seja inferior a 30 μm , para evitar o risco de falha devido à fragilização por hidrogênio de equipamentos submersos, e sujeitos à proteção catódica, que sejam fabricados com aços inoxidáveis duplex.

4.1.1.3 - Composição química das fases ferrita e austenita

A composição química das fases ferrita e austenita foi obtida por meio da técnica EDS em amostras das regiões do reforço e raiz de todas as condições soldadas.

As medições foram obtidas para se ter a média da composição de Cr, Mo e Ni, à partir de três medições em cada fase no reforço e raiz das juntas, respectivamente. O particionamento químico destes elementos entre as fases é um critério importante e que deve ser considerado quando são estudadas as ligas duplex. O que ocorre é que, devido à alteração no balanço microestrutural, elementos ferritizantes (Cr e Mo) e austenitizantes (Ni e N) tendem à ser diluídos ou concentrados em uma determinada fase. Assim, devido a esta não homogeneidade, estas fases podem estar enriquecidas ou empobrecidas em elementos, como o Cr, Mo e N, que são essenciais para propiciar

boas propriedades como a resistência à corrosão por pites, por exemplo. Os resultados são apresentados na Tabela 18 e na Tabela 19.

Tabela 18. Composição química das fases ferrita e austenita na região do reforço da ZF das juntas soldadas.

Condição	α			γ			$P_{Cr}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Ni}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Mo}^{\alpha/\gamma}$
	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni	Mo			
J1	25,4	9,4	4,5	25,0	10,1	4,3	1,0	0,9	1,0
J2	25,8	9,6	4,3	24,8	10,7	4,0	1,0	0,9	1,1
J3	25,5	9,5	4,2	25,1	10,3	3,9	1,0	0,9	1,1
J4	25,3	9,6	4,4	25,0	10,2	3,8	1,0	0,9	1,2
J5	25,3	9,9	4,9	25,4	10,5	4,2	1,0	0,9	1,2
J6	25,5	9,5	4,0	24,8	10,2	3,0	1,0	0,9	1,3
J7	24,8	9,4	4,7	24,8	10,1	4,1	1,0	0,9	1,1
J8	25,3	9,4	4,8	25,0	9,7	4,2	1,0	1,0	1,1

Tabela 19. Composição química das fases ferrita e austenita na região da raiz da ZF das juntas soldadas.

Condição	α			γ			$P_{Cr}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Ni}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Mo}^{\alpha/\gamma}$
	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni	Mo			
J1	25,4	9,5	4,3	24,9	9,7	3,6	1,0	1,0	1,2
J2	25,2	9,5	4,5	25,0	9,9	3,9	1,0	1,0	1,2
J3	25,4	9,4	4,7	24,8	10,2	4,0	1,0	0,9	1,2
J4	25,3	9,2	4,5	25,1	9,8	3,8	1,0	0,9	1,2
J5	26,0	9,6	5,1	25,2	10,3	4,0	1,0	0,9	1,3
J6	25,5	9,0	4,3	25,2	9,9	3,8	1,0	0,9	1,1
J7	25,3	9,9	4,8	24,8	10,5	4,2	1,0	0,9	1,1
J8	25,6	8,9	4,1	24,9	10,2	3,5	1,0	0,9	1,2

Nestas tabelas também são apresentados os coeficientes de particionamento químico (P) de cada elemento entre as fases α e γ . A partir dos dados obtidos, observa-se que apesar de haver uma diferença no balanço microestrutural na ZF devido, principalmente, à variação da energia de soldagem nas diferentes condições estudadas conforme discutido anteriormente, não houve uma diferença notável no particionamento de Cr, Ni e Mo entre as fases da ZF. Isto ocorre porque, apesar da diferença na

velocidade de resfriamento devido ao aumento da energia de soldagem, esta ainda é elevada o suficiente para que não haja tempo necessário para a difusão destes elementos já que, por serem elementos substitucionais, a difusão destes no material é lenta. Assim, o valor dos coeficientes mostra que, no geral, o Mo é o elemento que sofre maior particionamento químico (chegando a atingir o valor de 1,3 na condição J6), enriquecido na ferrita. É possível observar também que o teor de Cr entre as fases ferrita e austenita é praticamente o mesmo, independente da condição soldada.

De acordo com a literatura, o elemento que apresenta o maior particionamento entre α e γ nas ligas superduplex é o N (que é altamente particionado para a austenita). Liljas (1994)²⁸ mostrou que o coeficiente de particionamento para o N na ZF das ligas duplex é aproximadamente 0,1. Isto ocorre porque o N possui uma difusividade elevada na fase ferrítica e, além disso, a solubilidade do N nesta fase é limitada em baixas temperaturas. Assim, quase todo o N presente na liga tende a migrar para a austenita ou precipitar na ferrita como nitretos. No entanto, devido à limitação da técnica EDS, este elemento não pôde ser quantificado no presente trabalho.

4.1.1.4 - Austenita secundária

Conforme descrito no Capítulo 2 - Revisão bibliográfica, a soldagem multipasse das ligas superduplex é caracterizada pela presença, dependendo das condições de soldagem, de austenita secundária (γ_2). Esta fase é formada durante o reaquecimento da ZF pelos passes subsequentes durante o enchimento das juntas soldadas.

Nas condições soldadas neste trabalho, observou-se a formação de γ_2 na ZF das juntas em duas morfologias:

- a) intragranular – presente no interior dos grãos de ferrita com uma morfologia agulhada (Widmanstätten). A precipitação γ_2 intragranular ocorre como grãos de menor tamanho (quando comparado com os grãos de γ primária) e se apresentam como aglomerados no interior dos grãos de α , formando o que será chamado neste trabalho de “ilhas de γ_2 ”. As micrografias da Figura 45 mostram, em detalhe, os grãos de γ_2 intragranulares;
- b) intergranular - este tipo é formado nas interfaces α/γ (Figura 46). Ramirez (2001)³ 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 formação desta fase na ZF foi observada somente nas interfaces α/γ que circundam as ilhas de γ_2 .

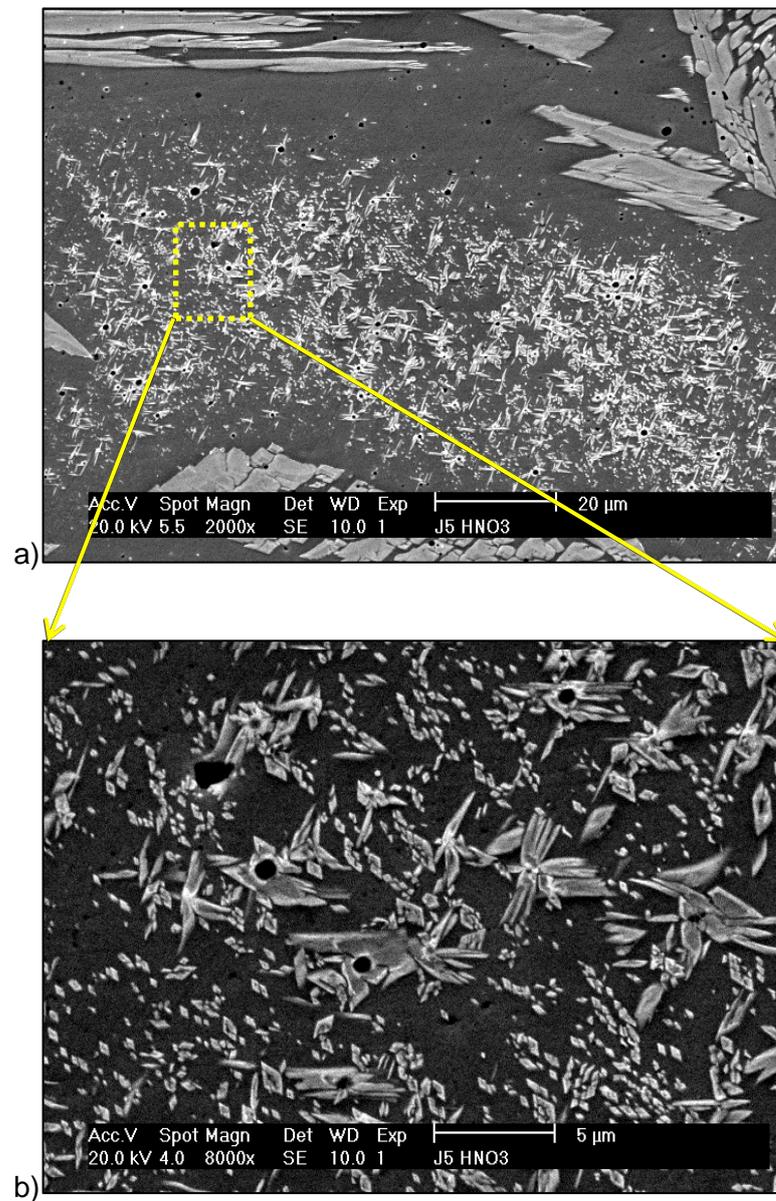


Figura 45. Em a) micrografia da região da ZF onde houve a formação de uma ilha de γ_2 e em b) detalhe da microestrutura mostrando os grãos intragranulares.

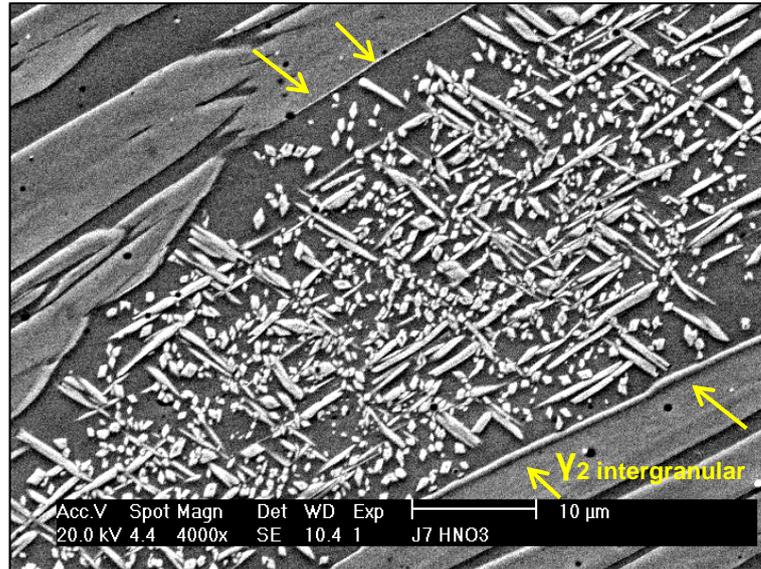


Figura 46. Formação de γ_2 com morfologia intergranular.

Análises das composições químicas por EDS destas fases, como mostrado na Figura 47 e na Tabela 20, indicaram que há um empobrecimento de Cr e enriquecimento de Ni em ambas as morfologias de γ_2 , em relação à γ . De fato, esta depleção em Cr na γ_2 é motivo de preocupação na soldagem destas ligas devido à uma perda na resistência à corrosão^{6, 7, 30}. É possível notar que a γ_2 intergranular apresentou um menor teor de Cr (22,92%) e maior teor Ni (13,51%) em relação à morfologia intragranular. No entanto, não foram realizadas medidas suficientes que pudessem indicar estatisticamente que esta diferença possui significância. Além disso, a composição da γ_2 depende da temperatura máxima atingida devido ao ciclo térmico.

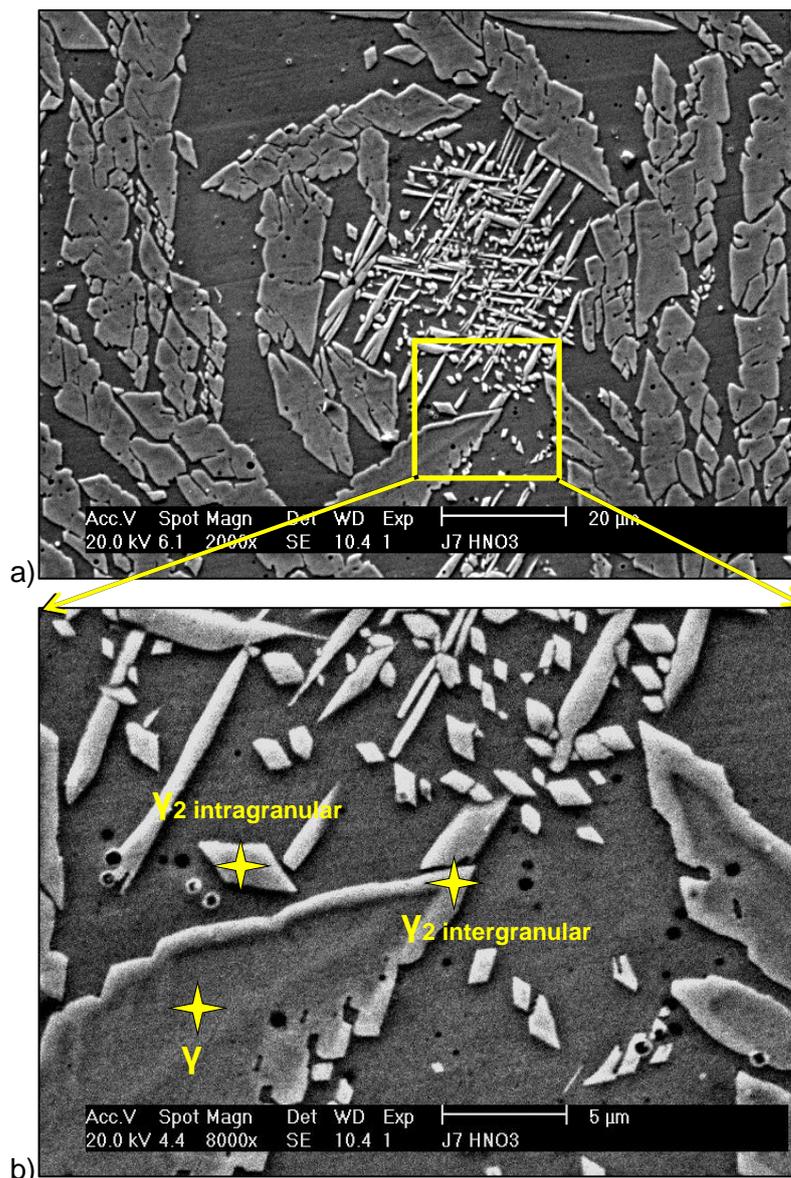


Figura 47. Em a) micrografia da ZF de uma ilha de γ_2 e b) detalhe da microestrutura indicando onde foram realizadas as medições de composição química por EDS.

Tabela 20. Análise por EDS nos pontos indicados na micrografia da Figura 47.

Fase	Composição química, % em peso		
	Cr	Mo	Ni
γ_2 intergranular	22,9	3,6	13,5
γ_2 intragranular	23,9	4,3	11,6
γ	25,6	4,6	9,7

A Figura 48 mostra a presença de ilhas de γ_2 precipitadas na ZAC de um cordão sobreposto da junta soldada na condição J5. Observa-se que apesar de se precipitarem em uma faixa em volta das regiões sobrepostas dos cordões de solda, devido ao

reaquecimento promovido nestas regiões, há a presença também de algumas ilhas de γ_2 em regiões mais afastadas.

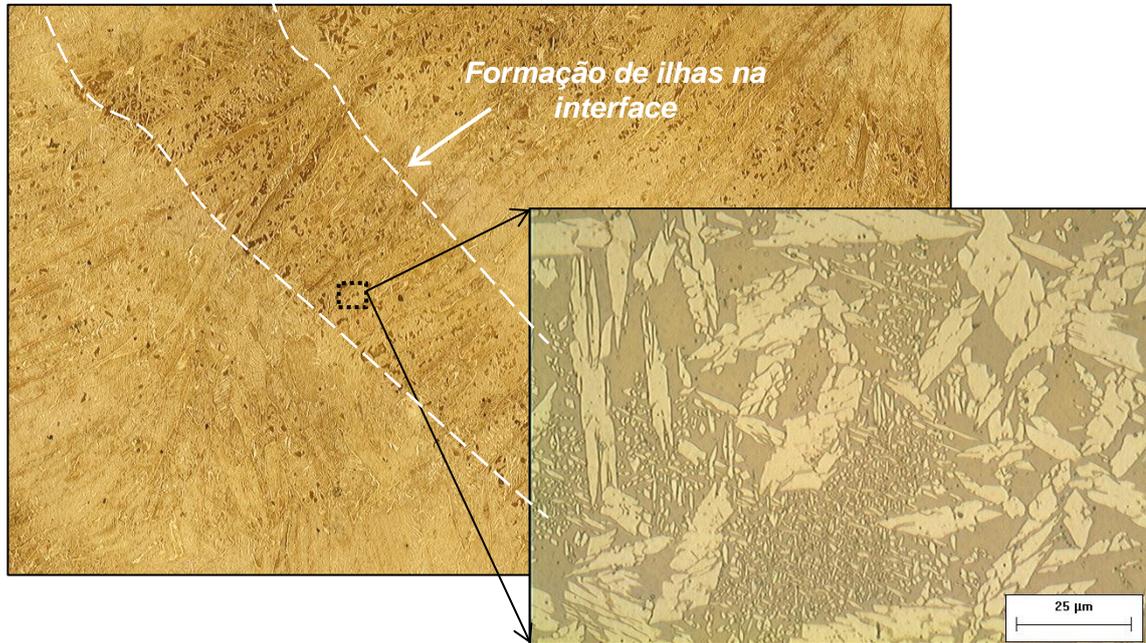


Figura 48. Montagem da ZF mostrando a formação de ilhas de γ_2 na interface entre os cordões de solda. Condição J5.

Como se sabe, a precipitação de γ_2 ocorre durante o reaquecimento devido ao distanciamento do teor γ presente no material antes do reaquecimento e o teor de γ previsto pelo equilíbrio termodinâmico em temperaturas elevadas, devido às altas velocidades de resfriamento na ZF. Assim, como sugerido por Nilsson *et al* (1996)⁵⁰, a diferença entre o teor inicialmente presente no material (γ) e o teor esperado pelo equilíbrio em temperaturas elevadas durante o reaquecimento (γ_{eq}) representa a força motriz para a formação de γ_2 . Devido a influência da energia de soldagem no ciclo térmico, é possível assumir que a quantidade de γ_2 precipitada na ZF em uma soldagem multipasse depende da energia de soldagem em dois aspectos:

- a) níveis de energia que promovam um baixo teor de γ na ZF no primeiro passe;
- b) e níveis de energia de soldagem no segundo passe que promovam o alcance de temperaturas elevadas na ZF por tempo suficiente para a precipitação de γ_2 ;

Desta forma, como a redução da energia de soldagem resulta em maiores velocidades de resfriamento e menores quantidades de γ na ZF, é razoável considerar que uma redução da energia de soldagem tende a facilitar a precipitação de γ_2 até um determinado limite no qual, apesar de se obter um baixo teor de γ no primeiro passe, as velocidades de resfriamento são elevadas o suficiente para suprimir a precipitação desta fase (redução do tempo necessário para a difusão).

Com o objetivo de observar este efeito, foi realizada uma quantificação da fração de área das ilhas de γ_2 na interface entre os dois últimos passes das juntas soldadas através da análise de imagens. Esta região foi escolhida com o objetivo de quantificar a fração de γ_2 formada somente devido ao reaquecimento provocado por um passe de soldagem. O resultado é apresentado na Tabela 21. Vale ressaltar que este resultado foi obtido por meio da segmentação das áreas escuras em regiões próximas às interfaces entre os cordões de solda na ZF formada pelas ilhas de γ_2 em imagens obtidas com baixa ampliação (200X) pelo MO (Figura 49). Logo, a medição foi realizada somente com o objetivo de realizar uma comparação entre a quantidade de γ_2 entre as amostras avaliadas, já que é reconhecido que este valor superestima a fração real de γ_2 devido à segmentação também da ferrita entre os grãos.

Tabela 21. Fração média de austenita secundária da interface entre os dois últimos cordões soldados.

Condição	Energia de soldagem (kJ/mm)	Média da fração de γ , %	Média da fração das ilhas de γ_2 , %
J1	0,6	38,8	0,20 \pm 0,5
J2	0,6	36,2	1,04 \pm 0,3
J3	1,0	40,3	1,90 \pm 0,3
J4	1,0	39,4	0,94 \pm 0,7
J5	1,0	34,4	2,14 \pm 0,2
J6	1,0	41,9	1,58 \pm 0,1
J7	1,8	42,6	1,27 \pm 0,3
J8	1,8	43,4	1,33 \pm 0,1

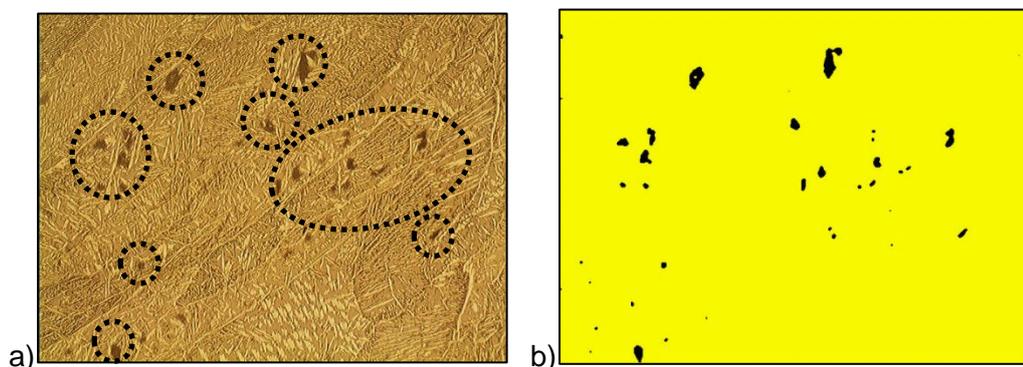


Figura 49. Micrografia da região de interface entre dois cordões de solda na ZF da condição a) J6 e b) a segmentação das ilhas realizada pelo programa de análise de imagens.

Como se observa na Tabela 21, apesar da menor fração de γ apresentada nas condições soldadas com menor energia (J1 e J2), em média a quantidade de γ_2 é

relativamente reduzida quando comparada com a condição soldada com uma maior energia de soldagem como a condição J3, por exemplo. Porém, deve ser ressaltado que este tipo de análise direta pode ser prejudicada pela dispersão dos resultados, como para a condição J4. Assim, fez-se necessária realizar a ANOVA destes dados. À partir do gráfico da Figura 50 e do resultado dos níveis de significância na Tabela 22 é possível notar que, de fato, as amostras soldadas com o nível de energia de soldagem de 1,0 kJ/mm apresentaram em média uma maior presença de γ_2 . Assim, este resultado ajuda a reforçar a discussão anterior indicando que a precipitação de γ_2 deve atingir uma maior intensidade quando há uma redução na energia de soldagem até um determinado valor no qual deve haver um compromisso entre o baixo teor de γ no primeiro passe e reaquecimento suficiente para a formação de γ_2 .

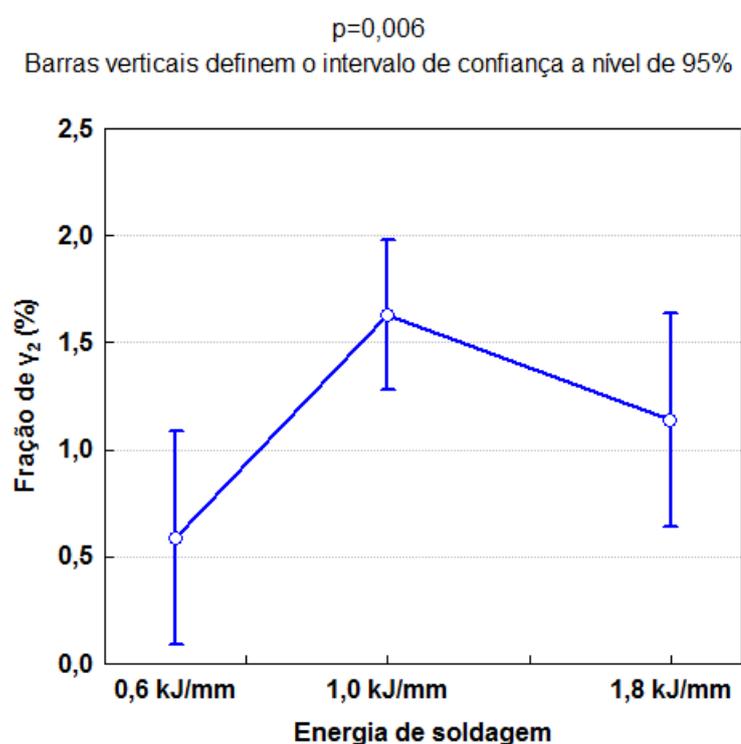


Figura 50. Variação da fração de γ_2 na interface entre os dois últimos passes das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.

Tabela 22. Efeito dos fatores de controle sobre a fração de γ_2 na interface entre os dois últimos cordões de solda.

Fator	F	p
Energia de soldagem	6,533	0,006
Gás de proteção	0,101	0,752
Formato de onda	0,421	0,523

Na região da raiz, o aspecto observado na distribuição dos grãos intragranulares de γ_2 na matriz ferrítica foi um pouco diferente. Nesta região, os grãos de γ_2 intragranulares não se encontraram em aglomerados com tanta frequência como na região do reforço, mas sim de forma mais dispersa nos grãos de α , como indicado nas micrografias da Figura 51. Este aspecto deve ter sido influenciado pela microestrutura mais refinada encontrado no passe de raiz, onde foi observado que mesmo na raiz da condição J2 (64,7% de ferrita) houve uma menor frequência no espaçamento grosseiro dos grãos de γ , e também menor espaçamento máximo observado quando comparado com a condição houve a maior precipitação de ferrita na região do reforço (65,3% na condição J5). Assim, por se encontrarem dispersos, os grãos de γ_2 contribuíram para estes resultados.

Devido a esta maior dispersão dos grãos de γ_2 , não foi possível utilizar a mesma técnica para a quantificação desta fase por meio da medição da fração de área das ilhas. De forma qualitativa, observou-se que nas amostras onde houve a sobreposição do passe de raiz com passe na energia de 1,0 kJ/mm (J3 à J8) foram as que apresentaram a maior quantidade desta fase.

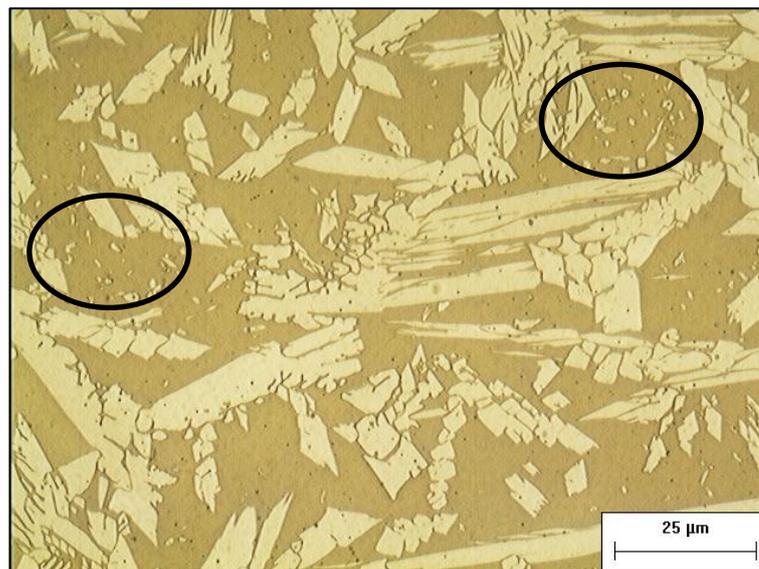


Figura 51. Micrografia da ZF na raiz da junta solda na condição J3 indicando o aspecto da precipitação de γ_2 nesta região.

4.1.1.5 - Precipitação de fases intermetálicas

Nas condições estudadas, foi possível observar somente alguns precipitados nos grãos de ferrita, como mostra a microestrutura obtida por MEV na Figura 52. Estes precipitados se apresentaram de forma intragranular e intergranular nos contornos α/γ , formando uma espécie de filme. Devido à pequena dimensão dos precipitados e da resolução do equipamento EDS, não foi possível determinar a composição química dos mesmos, já que a composição obtida era similar à da matriz. Porém, pela morfologia os precipitados são identificados como nitretos.

A condição onde se observou os precipitados com maior frequência foi na J5. De fato, esta foi a que apresentou o maior teor de ferrita na ZF (65,2%). Conforme abordado no capítulo 3, a precipitação de nitretos ocorre preferencialmente no interior dos grãos de ferrita devido à baixa solubilidade do N na fase α em baixas temperaturas. Logo, a menor quantidade de austenita tende à fazer com que as distâncias de difusão que devem ser percorridas pelos átomos de N durante o resfriamento sejam maiores. Desta forma, microestruturas ferritizadas devem proporcionar uma maior quantidade de nitretos na ZF. Mas apesar disto, a presença destes precipitados é pequena quando comparada com a região da ZAC, mesmo quando a fração de ferrita é maior na ZF. Porém, conforme é apresentado adiante, este fato pode estar relacionado com o menor espaçamento médio entre os grãos de austenita na ZF quando comparado com à ZAC.

Em nenhuma das condições avaliadas foi possível a observação de fase σ na ZF das juntas soldadas, nem mesmo nas juntas soldadas nas condições J7 e J8 (ambas soldadas com 1,8kJ/mm).

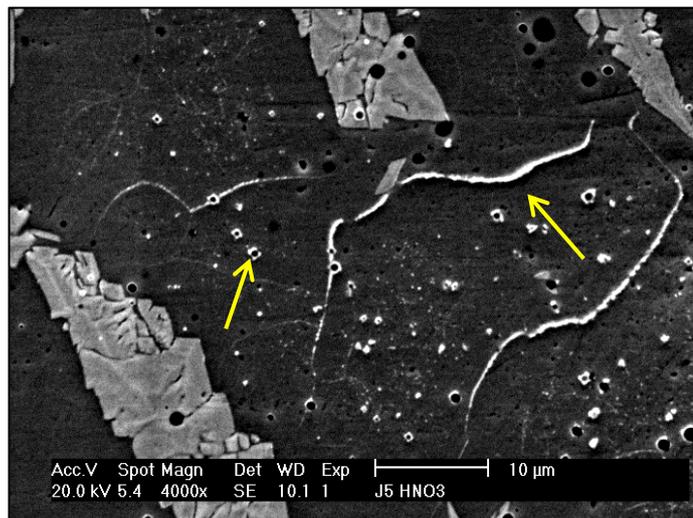


Figura 52. Micrografia indicando precipitados no interior do grão ferrítico na ZF da condição J5. MEV, 4000X.

4.1.2 - Zona Afetada pelo Calor

A ZAC da soldagem das ligas superduplex é a região do material de base próxima à linha de fusão que sofre transformações relevantes às propriedades da liga devido ao reaquecimento provocado pelos ciclos térmicos da soldagem. Devido ao aspecto da microestrutura, observou-se que a ZAC pode ser dividida em duas regiões:

- A primeira, próxima à interface com a ZF, apresenta grãos poligonais de ferrita, indicando um processo de crescimento destes grãos, presença de precipitados e grãos de austenita nos contornos de grão (Figura 53b).
- A segunda região, um pouco mais afastada, o aspecto dos grãos de ferrita e austenita não sofreram alteração (em relação à do metal de base) mas ainda há a presença de fases intermetálicas no interior dos grãos de ferrita e nos contornos α/γ (Figura 53c).

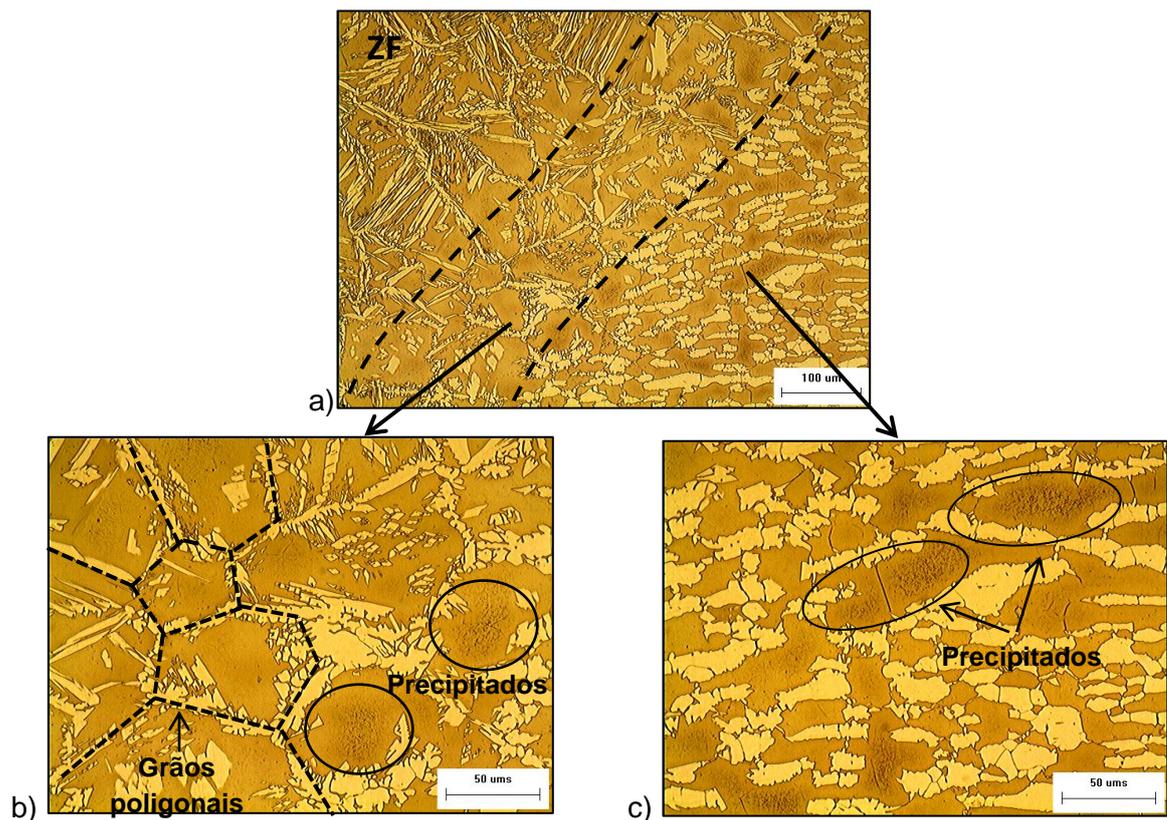


Figura 53. Micrografia da ZAC em a) da junta soldada na condição J3, em b) detalhe da região mais próxima à interface e c) da região mais afastada da interface.

De fato, na literatura, estas duas regiões são descritas como a zona afetada pelo calor em temperatura elevada (ZACTE) e zona afetada pelo calor em temperatura baixa (ZACTB), respectivamente ⁵¹. A diferenciação reside nas alterações microestruturais decorrentes da temperatura de pico e velocidade de resfriamento devido ao ciclo térmico

sofridas por estas regiões, ambas maiores nas proximidades da interface ZAC/ZF. A caracterização das fases precipitadas nestas regiões é discutida na seção 4.1.2.5.

Assim como ocorreu para a ZF, o ciclo térmico gerado pelos passes durante o enchimento provocou uma “austenitização” da ZAC do passe anterior, como mostrado na Figura 54. Assim, a evolução microestrutural da ZAC ao longo da junta (raiz, enchimento e reforço) apresenta uma mudança de aspecto, principalmente na ZACTE.

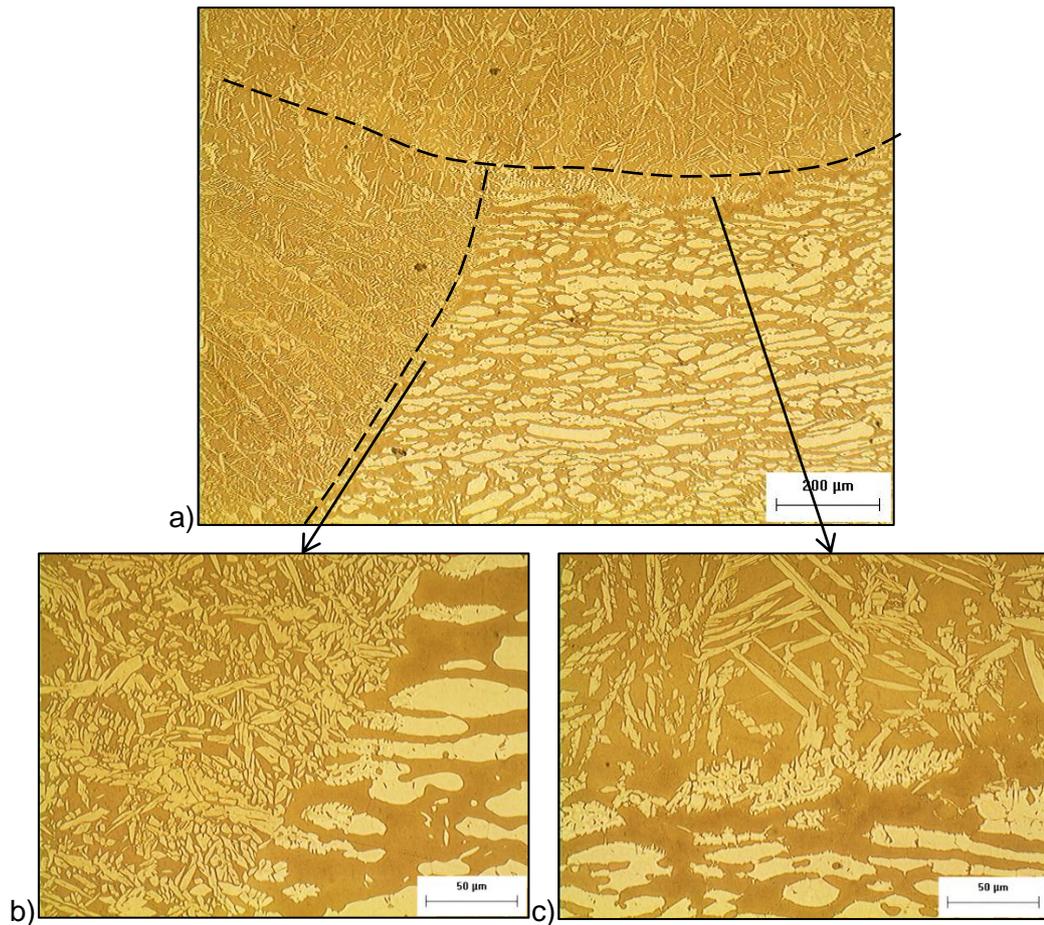


Figura 54. Micrografia a) da junta soldada na condição J4, em b) detalhe da ZAC do passe sobreposto e c) da ZAC do passe superior.

De uma forma geral, para todas as condições soldadas, foi observado que a ZAC da raiz e reforço apresentam um maior crescimento de grão ferrítico, quando comparados com a região de enchimento.

4.1.2.1 - Teor de ferrita

Assim como realizado para a ZF, o teor de ferrita da ZAC das regiões do reforço e raiz foi medida por análise de imagens. Da mesma forma, os resultados são discutidos separadamente para as duas regiões das juntas nas seções subsequentes.

- **Reforço**

Na Tabela 23, os resultados obtidos para a região do reforço da ZAC de cada condição soldada, pela análise de imagens, são apresentados. À partir da ANOVA dos dados obtidos, o efeito principal dos fatores de controle é dado na Tabela 24.

Tabela 23. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na ZAC do reforço das juntas soldadas.

Condição	Energia de soldagem (kJ/mm)	Fração de α , %
J1	0,6	60,4 \pm 2,5
J2	0,6	60,8 \pm 1,9
J3	1,0	65,3 \pm 2,8
J4	1,0	65,5 \pm 3,2
J5	1,0	64,0 \pm 2,7
J6	1,0	64,2 \pm 2,8
J7	1,8	67,3 \pm 2,2
J8	1,8	66,0 \pm 3,0

Tabela 24. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.

Fator	F	p
Energia de soldagem	31,99	0,000
Gás de proteção	3,37	0,082
Formato de onda	0,05	0,819

Conforme os resultados apresentados, somente o fator de controle energia de soldagem alterou (com nível de significância menor que 5%) o teor de ferrita medido na ZAC da região do reforço das juntas. O gráfico da Figura 55 apresenta o efeito deste fator de controle. É possível observar que o aumento do nível de energia de soldagem proporciona um maior teor de ferrita na ZAC, de forma contrária ao que ocorre na ZF. Este resultado se deve à região da ZAC próxima à interface (ZACTE), pois nesta região o material é exposto a temperaturas elevadas, ocorrendo um processo de “ferritização”

pela dissolução da austenita segundo transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ (ver Figura 35). Assim, com o aumento do nível de energia de soldagem, a ZACTE se torna mais extensa e o teor médio de α da ZAC tende a ser maior.

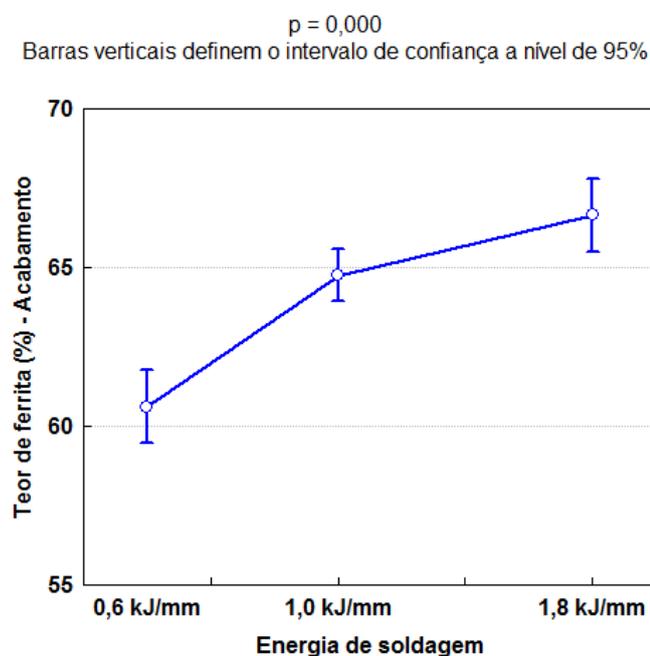


Figura 55. Variação do teor de ferrita na região do reforço das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.

- **Raiz**

Os resultados obtidos pela quantificação são apresentados na Tabela 25, e o efeito dos fatores de controle pela ANOVA é apresentado na Tabela 26.

Tabela 25. Teor médio de ferrita para cada condição soldada na região da raiz das juntas soldadas.

Condição	Energia de soldagem (kJ/mm)	Fração de α , %
J1	0,6	57,3 ± 2,1
J2	0,6	58,7 ± 2,6
J3	1,0	62,0 ± 2,5
J4	1,0	60,6 ± 1,7
J5	1,0	62,3 ± 2,2
J6	1,0	61,9 ± 2,9
J7	1,8	62,9 ± 1,3
J8	1,8	61,5 ± 1,8

Tabela 26. Efeito dos fatores de controle sobre o teor médio de ferrita.

Fator	F	p
Energia de soldagem	16,37	0,000
Gás de proteção	0,24	0,632
Formato de onda	0,68	0,419

Conforme ocorreu para a região do reforço, a ZAC na raiz das juntas apresentou um comportamento semelhante, com o aumento do teor de ferrita devido ao aumento do nível de energia de soldagem, como se observa na Figura 56. Da mesma forma, a energia de soldagem foi o único fator que alterou o teor médio de α com significância estatística. Vale ressaltar que o passe de raiz foi realizado com o mesmo parâmetro em todas as condições (0,5 kJ/mm), e o segundo passe com energia de 0,6 kJ/mm para as condições J1 e J2 e energia de 1,0 kJ/mm nas demais condições. Logo, este resultado mostra que o aumento da energia de soldagem no segundo passe provocou uma sobreposição considerável no passe de raiz, já que as temperaturas atingidas na ZAC desta região ainda foram altas o suficiente para promover um crescimento de grão ferrítico.

Entre as juntas soldadas com os níveis de 1,0 kJ/mm e 1,8 kJ/mm não houve diferença entre os valores do teor médio de α . Isso ocorreu porque, conforme explicado anteriormente, o segundo passe de soldagem nas juntas soldadas com 1,8 kJ/mm foi realizado com o nível de energia de soldagem de 1,0 kJ/mm. Assim, o efeito do ciclo térmico na ZAC desta região foi similar nas duas condições.

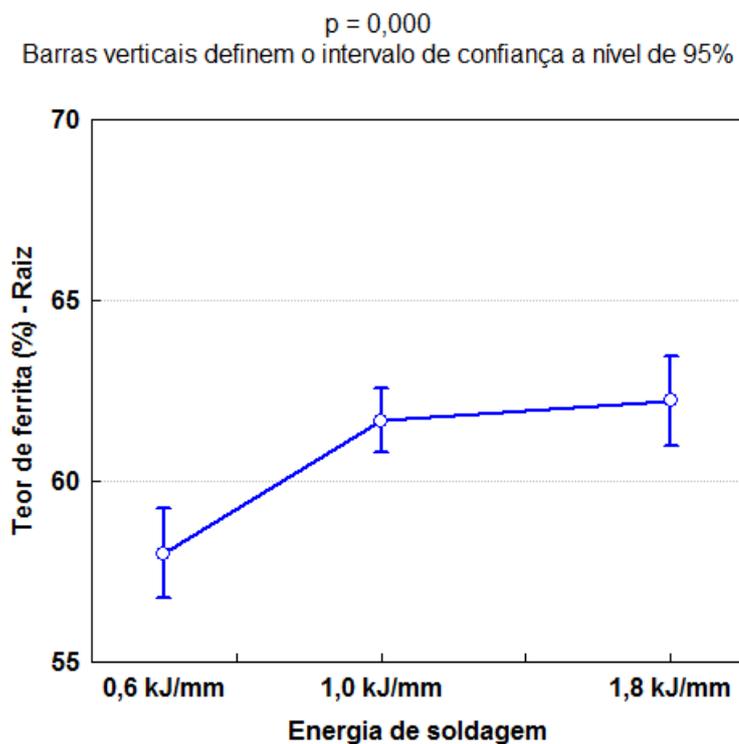


Figura 56. Variação do teor de ferrita na região da raiz das juntas soldadas devido ao aumento da energia de soldagem.

4.1.2.2 - Espaçamento entre os grãos de austenita

Foram realizadas medidas do espaçamento médio entre os grãos de austenita nas regiões do reforço e raiz da ZAC das amostras que apresentaram os maiores e menores valores do teor médio de ferrita através da análise de imagens. Em ambas as regiões, estas condições foram a J1 e J7, havendo alteração da energia de soldagem de 0,6 kJ/mm para 1,8 kJ/mm e do gás de proteção 60%Ar + 38%He + 2%CO₂ para 98%Ar + 2%CO₂, respectivamente. Estas duas condições foram soldadas com corrente contínua.

- **Reforço**

A Figura 57 e a Figura 58 apresentam os resultados obtidos, em forma de histogramas, para as condições J1 e J7, que foram as que apresentaram o menor e maior valor do teor médio de ferrita, respectivamente. Os resultados obtidos para a região da ZAC também seguem uma distribuição assimétrica, do tipo log-normal semelhante ao que ocorreu para a ZF. Contudo, observou-se para a ZAC que a queda na frequência da distribuição ocorre para maiores valores de espaçamento, indicando uma microestrutura mais grosseira nesta região. Desta forma, adotou-se como critério de

separação da distribuição o valor de 20 μm . Os valores do espaçamento médio são apresentados na Tabela 27 e a análise separada na Tabela 28.

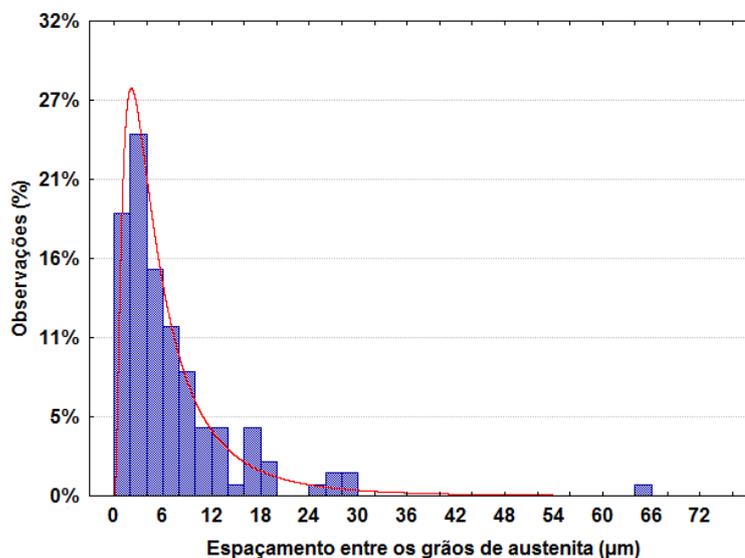


Figura 57. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J1.

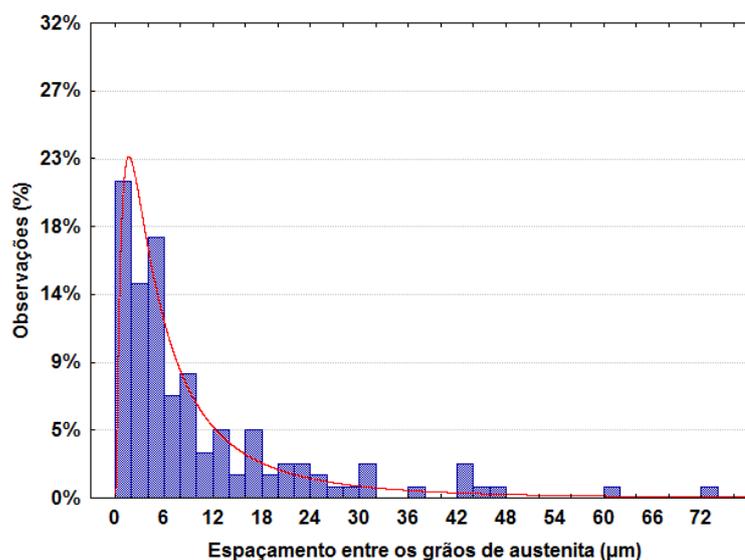


Figura 58. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região do reforço da condição J7.

Tabela 27. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas no reforço.

Condição	Teor médio de α (%)	Espaçamento médio (μm)	Desvio Padrão (μm)	Espaçamento máximo (μm)
J1	60,4	5,8	2,1	65,0
J7	67,3	6,7	2,6	73,0

Tabela 28. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 20 μm no reforço das juntas J1 e J7.

Condição	Espaçamentos < 20 μm		Espaçamentos > 20 μm	
	Média (μm)	Observações (%)	Média (μm)	Observações (%)
J1	5,4	95%	38,8	5%
J7	5,9	84%	34,1	16%

Em relação aos valores máximos, a condição J1 apresenta um espaçamento máximo de 65,0 μm e a J7 de 73,0 μm . Ao se comparar estes resultados com o obtido na ZF, nota-se que os valores máximos obtidos para a região da ZAC são maiores (o maior espaçamento medido na ZF foi de 50,0 μm). Estes valores são atribuídos à região da ZAC próxima à da interface (ZACTE), onde há um crescimento de grão mais acentuado, conforme discutido anteriormente e apontado na Figura 59.

O resultado obtido pela análise separada também foi coerente com o teor médio de ferrita, onde na condição J1 (energia de soldagem de 0,6 kJ/mm) 95% das observações ocorreram para valores do espaçamento menores que 20 μm .

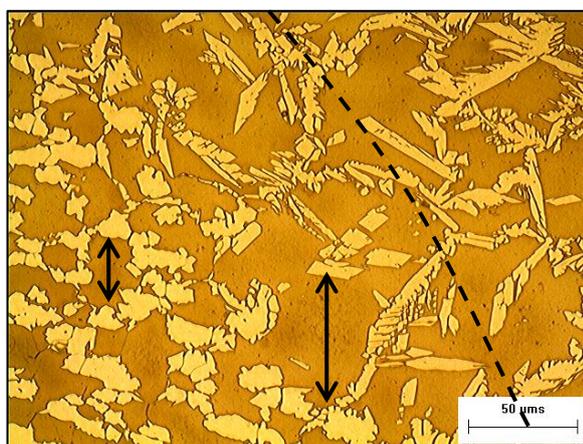


Figura 59. Micrografia da ZAC indicando a diferença no espaçamento entre os grãos de γ devido à distância da interface com a ZF.

- **Raiz**

Para a região da raiz, as Figura 60 e Figura 61 apresentam os histogramas das condições J1 e J7, que também apresentaram o menor e maior valor do teor médio de ferrita, respectivamente. Os resultados são apresentados na Tabela 29 e na Tabela 30.

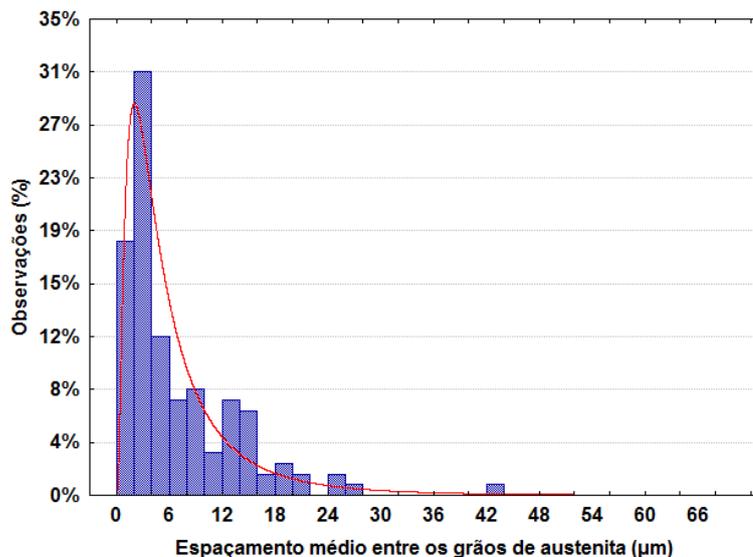


Figura 60. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J1.

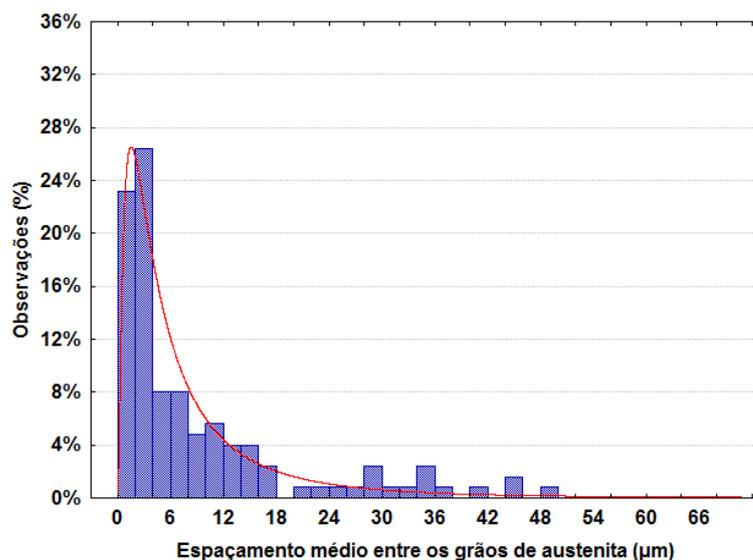


Figura 61. Histograma dos valores de espaçamento entre os grãos de austenita para a região da raiz da condição J7.

Tabela 29. Espaçamento dos grãos de austenita das medições realizadas na raiz.

Condição	Teor médio de α (%)	Espaçamento médio (μm)	Desvio Padrão (μm)	Espaçamento máximo (μm)
J1	57,3	5,6	2,4	42,0
J7	62,9	5,9	2,7	49,0

Tabela 30. Valores médios e quantidades de observações para valores de espaçamento menores e maiores que 20 μm na raiz das juntas J1 e J7.

Condição	Espaçamentos < 20 μm		Espaçamentos > 20 μm	
	Média (μm)	Observações (%)	Média (μm)	Observações (%)
J1	5,5	94%	25,3	6%
J7	5,3	86%	17,1	14%

Dentre as análises do espaçamento entre os grãos de austenita, estas duas condições foram as que apresentaram como resultado os valores mais próximos, tanto de espaçamento máximo quanto da frequência de observação acima e abaixo de um determinado valor (20 μm neste caso). De fato, o teor médio de ferrita para estas duas condições foi muito próximo. Mesmo com a proximidade dos valores, a ZAC da raiz da junta soldada com maior nível de energia (1,8 kJ/mm) gerou uma microestrutura onde há uma maior frequência de espaçamentos maiores que 20 μm entre os grãos de austenita.

Apesar de a região da ZAC apresentar valores médios e máximos do espaçamento maiores que na ZF, a média dos valores obtidos está compreendida na faixa entre 5 – 7 μm , bem menores que o valor crítico adotado de 30 μm . Desta forma, é possível notar que a análise do espaçamento médio dos grãos de austenita não se apresentou uma medida tão sensível à alteração microestrutural na ZF e ZAC das condições avaliadas quanto a medida do teor médio de ferrita. De fato, a avaliação do espaçamento não é critério suficiente na avaliação microestrutural das ligas duplex e superduplex, onde deve ser levado em consideração o balanço de fases e a presença de fases intermetálicas na avaliação da microestrutura.

4.1.2.3 - Composição química das fases ferrita e austenita

A composição química das fases α e γ na região da ZAC também foi medida por EDS. Os resultados são apresentados em uma média de três pontos para cada fase e também estão separados pelas regiões do reforço e raiz.

Os resultados para o teor de Cr, Ni e Mo das fases e o coeficiente de particionamento para cada elemento para a ZAC das regiões do reforço e raiz são apresentados na Tabela 31 e na Tabela 32, respectivamente.

Tabela 31. Composição química das fases ferrita e austenita na ZAC da região do reforço das juntas soldadas.

Condição	A			Y			$P_{Cr}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Ni}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Mo}^{\alpha/\gamma}$
	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni	Mo			
J1	25,6	7,3	4,4	24,5	8,0	3,2	1,0	0,9	1,4
J2	25,7	7,4	4,2	24,3	8,5	2,9	1,1	0,9	1,4
J3	25,5	7,0	4,0	24,2	8,8	3,1	1,1	0,8	1,3
J4	25,7	7,2	4,5	24,3	8,9	3,0	1,1	0,8	1,5
J5	25,9	7,5	4,5	24,5	9,0	3,0	1,1	0,8	1,5
J6	25,9	7,4	4,3	24,2	9,4	2,9	1,1	0,8	1,5
J7	26,1	7,1	4,5	24,3	8,5	2,8	1,1	0,8	1,6
J8	25,8	7,5	4,7	24,6	8,4	3,7	1,1	0,8	1,3

Tabela 32. Composição química das fases ferrita e austenita na ZAC da região da raiz das juntas soldadas.

Condição	A			Y			$P_{Cr}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Ni}^{\alpha/\gamma}$	$P_{Mo}^{\alpha/\gamma}$
	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni	Mo			
J1	25,8	7,1	4,6	24,3	8,5	3,5	1,1	0,8	1,3
J2	25,8	7,0	4,3	24,5	8,6	2,8	1,1	0,8	1,5
J3	26,0	7,1	4,6	24,8	8,8	3,2	1,0	0,8	1,4
J4	25,7	7,0	4,0	24,6	8,4	2,9	1,0	0,8	1,4
J5	25,8	7,4	4,4	24,5	8,9	2,9	1,1	0,8	1,5
J6	25,9	7,1	4,5	24,3	8,4	3,1	1,1	0,8	1,5
J7	25,9	7,3	4,4	24,1	9,4	3,0	1,1	0,8	1,5
J8	26,1	7,4	4,6	24,4	9,0	3,0	1,1	0,8	1,5

É possível observar que também não houve uma diferença grande no particionamento em função da condição soldada para a ZAC. Mas, se for comparada com a ZF, observa-se que há um maior particionamento dos elementos, com o valor típico de 1,1 para o Cr. Mas o maior coeficiente obtido foi para o Mo, que chegou a atingir o valor de 1,6 (condição J7). Este particionamento revela um aspecto negativo da microestrutura presente na ZAC, em comparação com a ZF, em relação à resistência à corrosão por pites. Apesar de não participar efetivamente no espessamento da camada passiva, como o Cr, o Mo é um elemento de liga que incorpora e beneficia a camada passiva nos aços inoxidáveis⁵².

A Figura 62 exemplifica, graficamente, o comportamento diferente no particionamento dos elementos químicos entre as regiões da ZAC e da ZF. O gráfico foi construído tomando como base os resultados obtidos na região do reforço da junta soldada na condição J7.

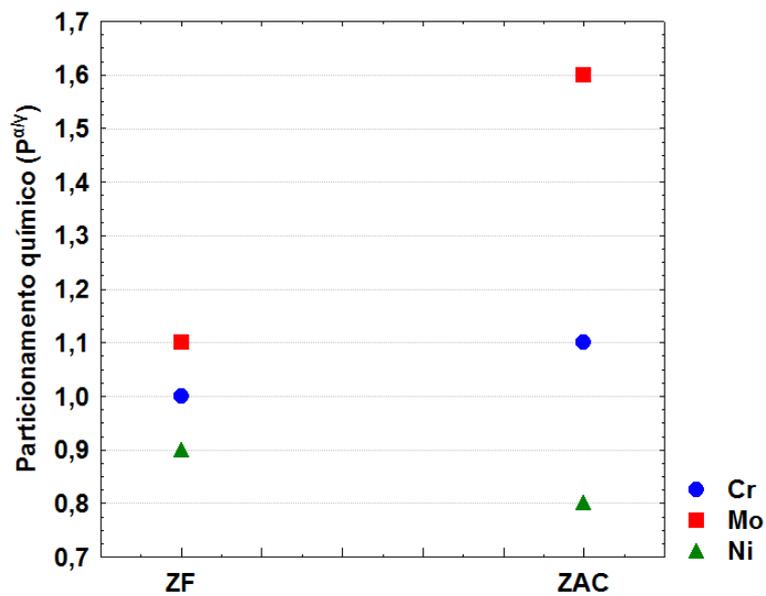


Figura 62. Gráfico indicando a variação do particionamento químico de Cr, Mo e Ni entre as fases ferrita e austenita na ZF e ZAC do reforço da junta soldada na condição J7.

4.1.2.4 - Austenita secundária

Pela análise microestrutural da ZAC, foi possível notar que a precipitação de austenita secundária na ZAC não ocorre com a mesma intensidade que na ZF. Mesmo com a presença de nitretos e do maior espaçamento entre os grãos de γ na ZACTE, observa-se que esta região não apresenta as ilhas de γ_2 características da ZF devido ao

reaquecimento. Em algumas situações foi observado que a ZACTE não propiciou condições para a formação das ilhas mesmo quando a região vizinha da ZF apresentou este aspecto, conforme mostra a Figura 63. Uma explicação provável para este fato é que a nucleação no interior dos grãos na ZF, em relação ao metal de base, deve ser facilitada pelas tensões decorrentes da solidificação, vacâncias e uma maior quantidade de inclusões, já que estes aspectos típicos em microestruturas soldadas, decorrente da solidificação em condições longe do equilíbrio termodinâmico⁵⁰

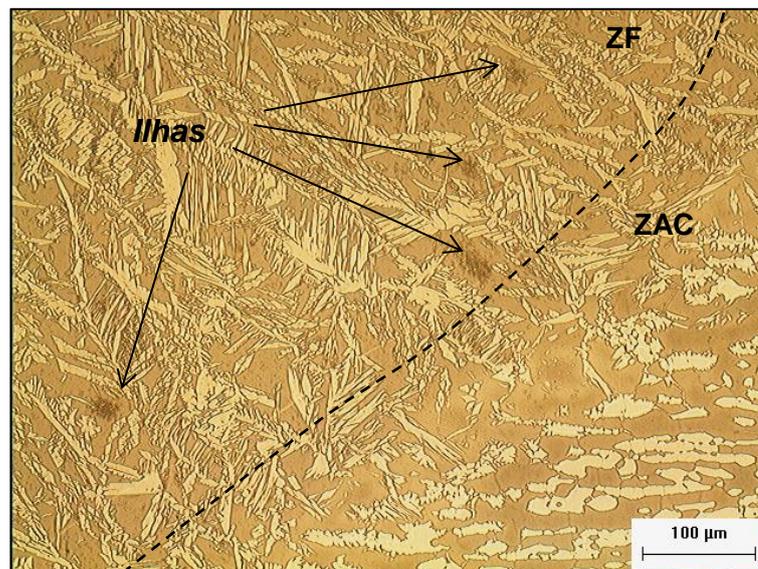


Figura 63. Micrografia da ZAC da junta soldada na condição J3 indicando a precipitação de ilhas de γ_2 na região da ZF próxima à interface com a ZAC.

4.1.2.5 - Precipitação de fases intermetálicas

Na ZAC de todas as condições soldadas, foi possível observar precipitados intragranulares do grão ferrítico, nos contornos de grão α/α e, eventualmente nos contornos α/γ , como indicado na Figura 64 e Figura 65. Assim como ocorreu para os precipitados presentes na ZF, devido à pequena dimensão dos precipitados não foi possível determinar a composição química por EDS. Porém, pela morfologia os precipitados são identificados também como nitretos. Os nitretos são comuns na ZAC dos AID e AISD devido à baixa solubilidade do N na ferrita em baixas temperaturas.

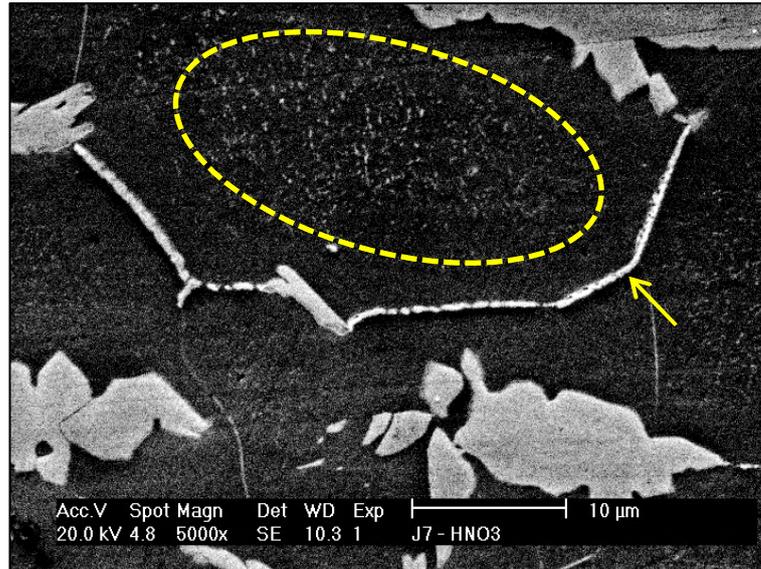


Figura 64. Micrografia indicando a precipitação de nitretos intragranulares e intergranulares na ZAC.

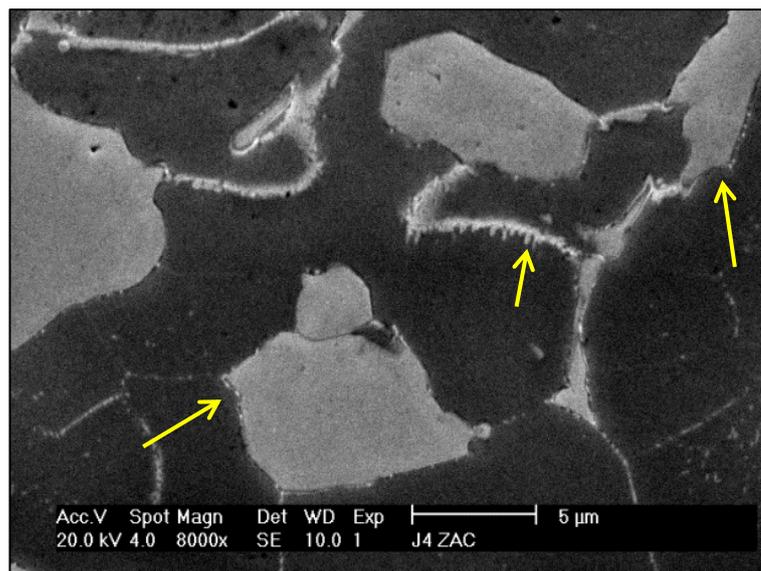


Figura 65. Micrografia indicando a precipitação de nitretos intergranulares nos contornos α/α e α/γ .

Foi observado de forma qualitativa que, ao longo da junta, a maior incidência dos precipitados ocorre na região do reforço, contudo a diferenciação em relação às diferentes condições soldadas não foi realizada devido à dificuldade em se quantificar estes precipitados pela análise de imagens. Além disso, foi possível observar pela Figura 66 que a ZAC na região da raiz e eventualmente na região de enchimento, uma maior presença de grãos de γ juntamente com os precipitados nos contornos α/α , indicando que a precipitação de γ pode ter sido favorecida pelos nitretos devido ao ciclo térmico dos passes de subsequentes.

Conforme já abordado neste trabalho, esta relação entre os nitretos e a precipitação de γ_2 já têm sido abordada na literatura à partir de um modelo no qual o nitreto intergranular fornece condições necessárias para a precipitação de austenita secundária, sendo dissolvidos no final do processo ³. Porém este modelo foi descrito em relação à precipitação de austenita secundária intergranular, ou seja, à partir de nitretos precipitados em contornos α/γ , e não à partir dos contornos α/α .

Apesar da soldagem multipasse, não foi possível observar a precipitação de fase σ na ZAC das juntas soldadas, nem mesmo nas condições J7 e J8 (ambas soldadas com 1,8kJ/mm).

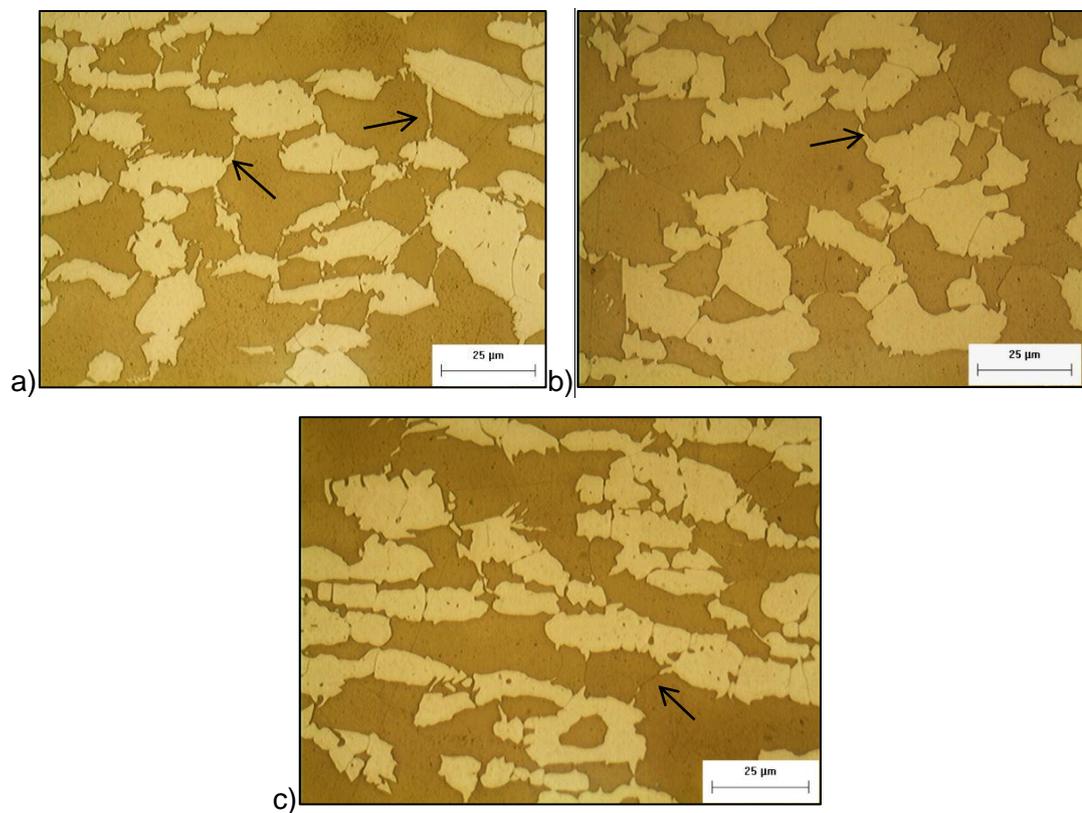


Figura 66. Micrografias da ZAC da junta soldada na condição J8 nas regiões a) da raiz, b) do enchimento e c) do reforço.

4.2 – Ensaio de corrosão

4.2.1 - Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica – 45° C

Com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão por pites das regiões do reforço e raiz das juntas soldadas, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, conforme descrito na metodologia.

A escolha da temperatura da solução em 45°C foi adotada como ponto de partida 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%), a solução à temperatura ambiente não proporcionaria uma condição agressiva o suficiente para a geração de pites, e conseqüentemente, diferenciar a resistência à corrosão por pites das condições estudadas ^{3, 52, 53}.

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas são similares à apresentada na Figura 67. Estas 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_{cor}), no qual pela teoria eletroquímica há o equilíbrio das reações anódicas e catódicas e a densidade de corrente (i_{cor}) 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 e por fim um aumento súbito e contínuo da densidade de corrente em um determinado potencial, E_b . 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_b for maior que o potencial de evolução de oxigênio para as condições de ensaio (concentração e temperatura da solução) ⁵⁵.

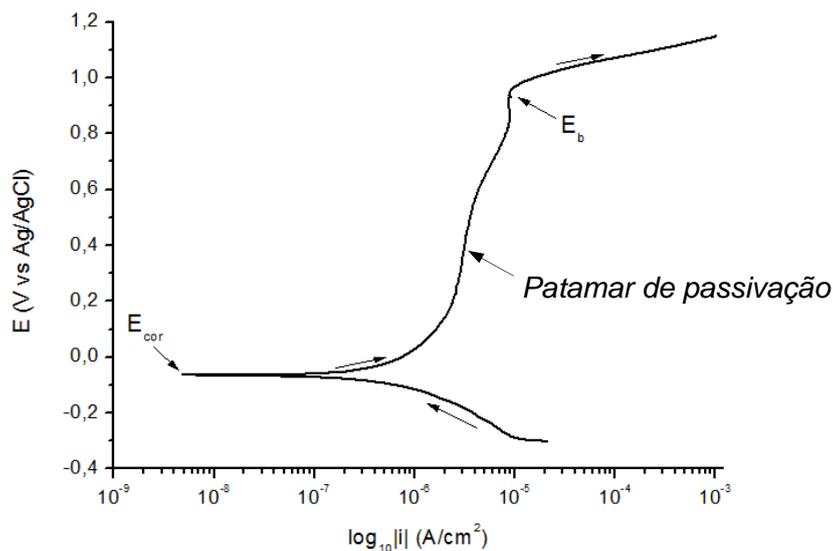


Figura 67. Características de uma curva de polarização potenciodinâmica típica dos ensaios realizados com solução naturalmente aerada com 3,56%NaCl à 45°C.

As curvas de polarização obtidas para as amostras da região do reforço das juntas soldadas nas condições J1 à J8 são apresentadas nas Figura 68 e Figura 69.

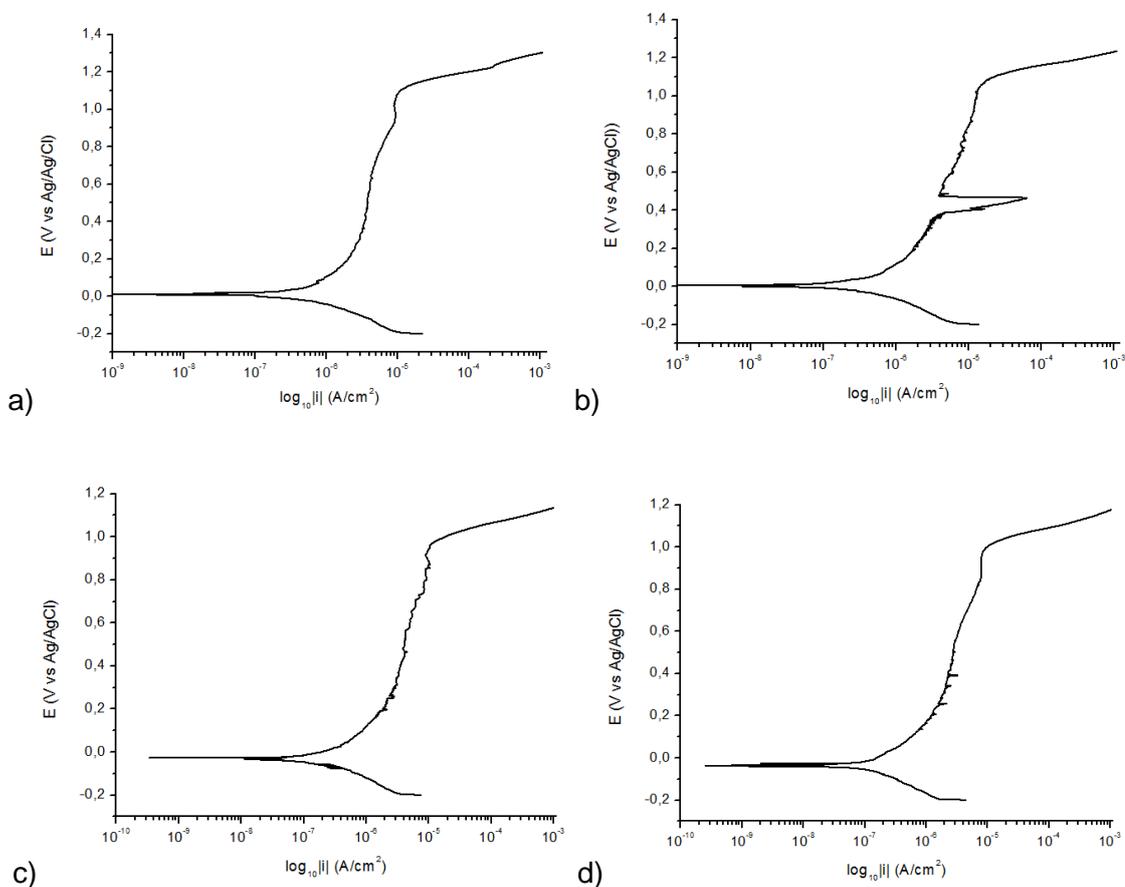


Figura 68. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1, b) J2, c) J3 e d) J4. Solução 3,56%NaCl (45°C).

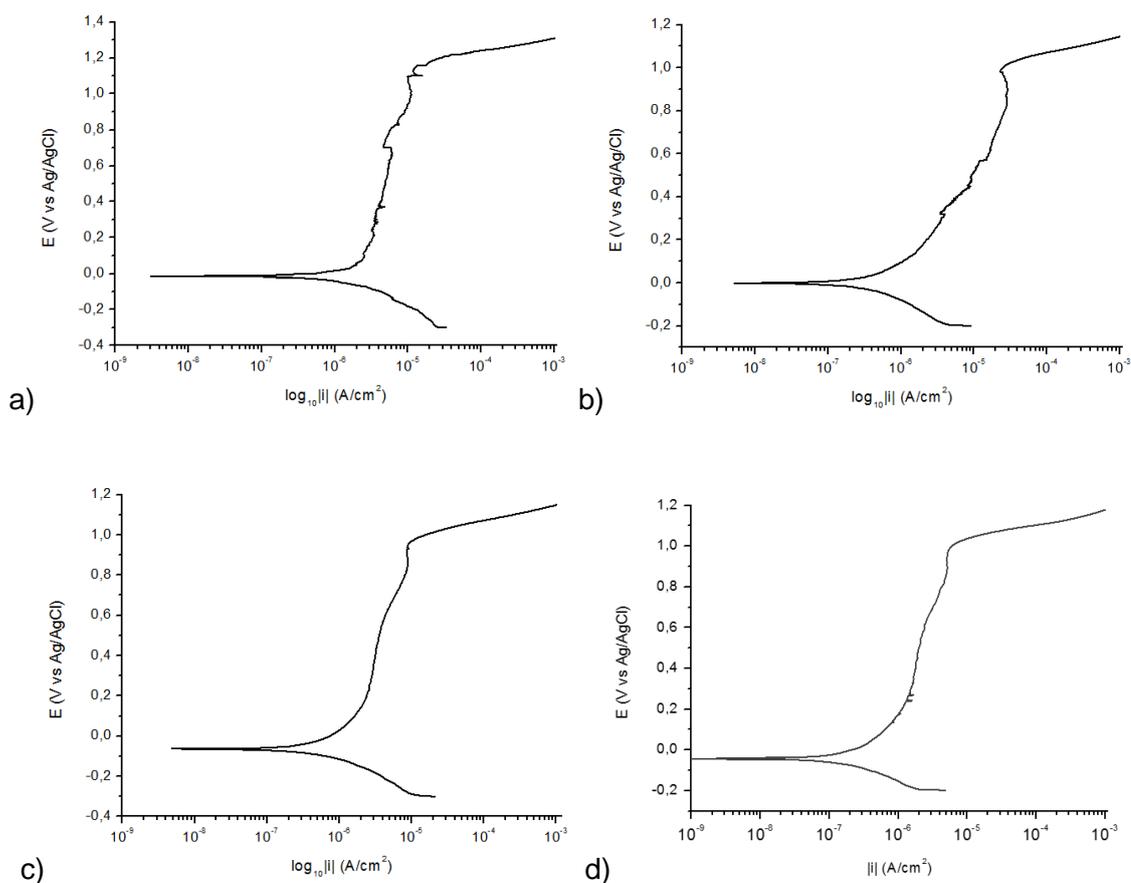


Figura 69. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J5, b) J6, c) J7 e d) J8. Solução 3,56%NaCl (45°C).

Através dos dados fornecidos pelas curvas, os valores médios do potencial de corrosão (E_{cor}), e potencial de quebra (E_b) para cada amostra são apresentados na Tabela 33. Devido ao pequeno número de repetições (três ensaios), as médias são referentes à três ensaios para cada condição.

Tabela 33. Média e desvio-padrão dos valores de E_{cor} e E_b das regiões do reforço das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (45°C).

Amostra	E_{cor} (V)	E_b (V)
J1	-0,01± 0,09	1,05 ± 0,15
J2	0,00± 0,10	1,02 ± 0,21
J3	-0,02± 0,07	0,93 ± 0,14
J4	0,04± 0,11	1,07 ± 0,10
J5	-0,03± 0,08	1,10 ± 0,15
J6	-0,01± 0,13	0,98 ± 0,18
J7	-0,05± 0,12	0,94 ± 0,22
J8	-0,04± 0,09	0,95 ± 0,14

A partir dos resultados, foi possível observar que não houve muita diferença entre os valores do E_{corr} , que esteve na faixa de -0,1 à 0 V, enquanto que o potencial de quebra apresentou valores de aproximadamente 0,9 - 1,1 V. De fato, a ANOVA realizada à partir destes resultados (Tabela 34) indicou que não houve diferença estatisticamente significativa entre as condições avaliadas nos potenciais de corrosão e de quebra, nem mesmo para o fator de controle energia de soldagem, já que os valores de p foram todos acima de 0,5.

Tabela 34. Parâmetros da ANOVA para E_{cor} e E_b das regiões do reforço das juntas soldadas.

Parâmetro	Fator	F	p
E_{cor}	Energia de soldagem	2,613	0,167
	Gás de proteção	0,105	0,758
	Formato de onda	0,282	0,617
E_b	Energia de soldagem	0,737	0,524
	Gás de proteção	0,101	0,763
	Formato de onda	0,042	0,845

Na Figura 70 e Figura 71 são mostradas as curvas de polarização obtidas pelo ensaio realizado nas amostras da região da raiz das juntas soldadas nas condições J1 a J8.

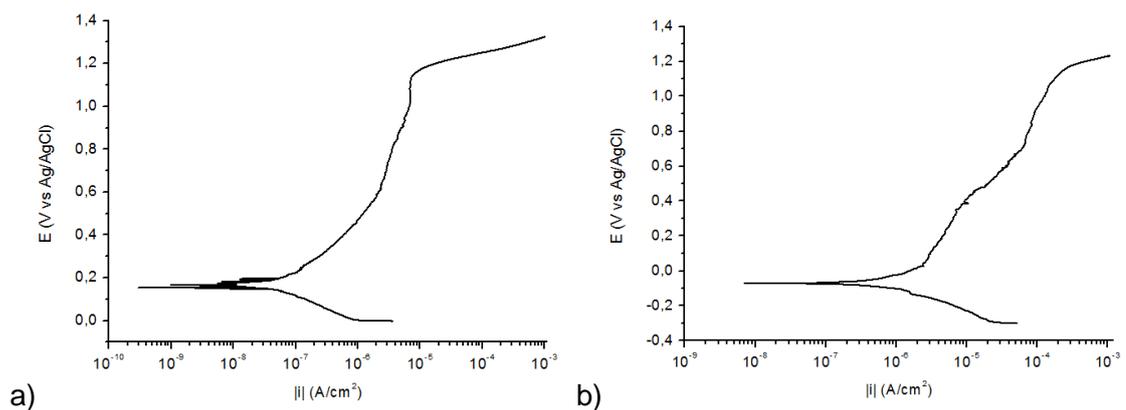


Figura 70. Curvas de polarização da região da raiz das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1e b) J2. Solução 3,56%NaCl (45°C).

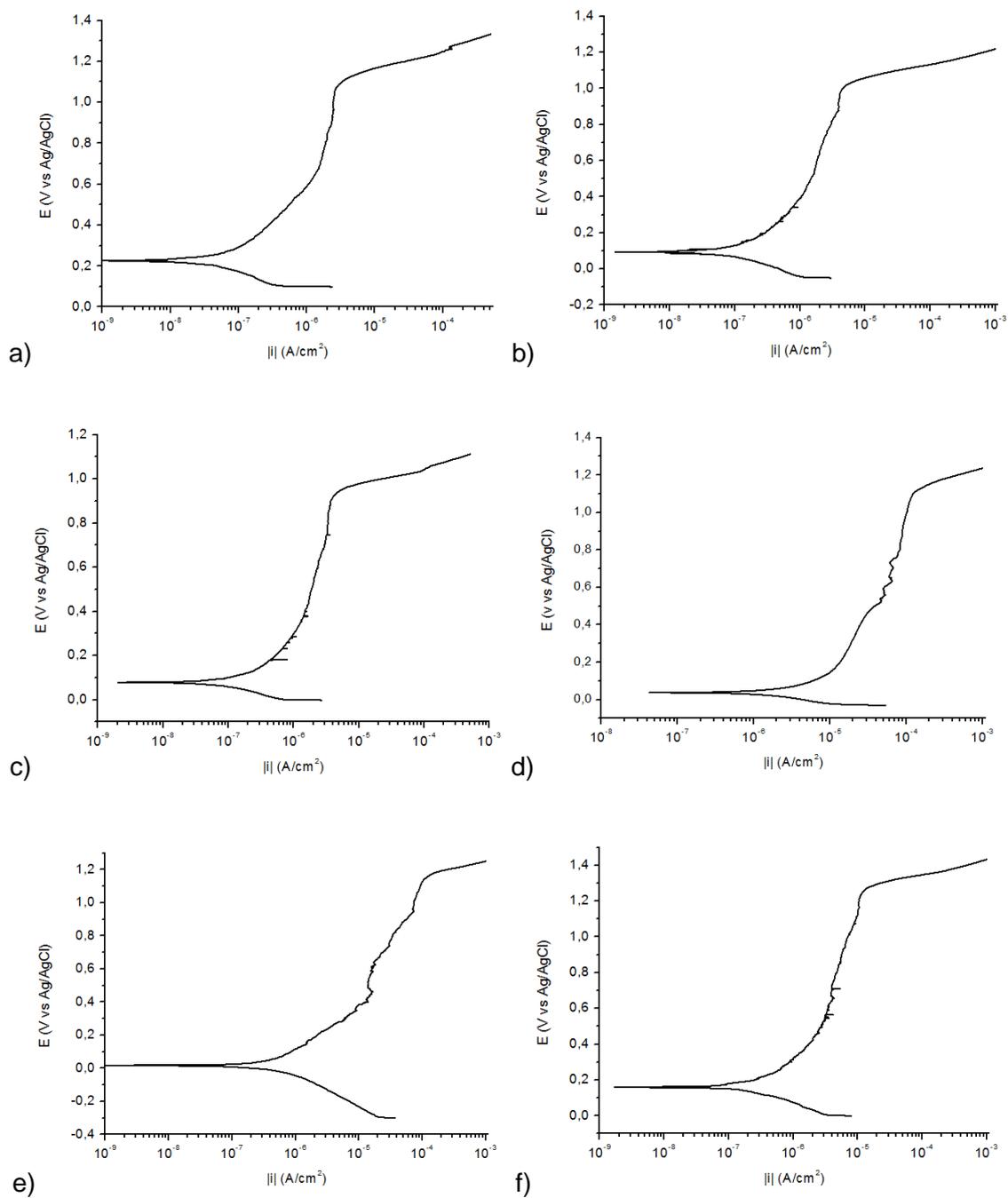


Figura 71. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J3, b) J4, c) J5, d) J6, e) J7 e f) J8. Solução 3,56%NaCl (45°C).

Os valores médios de E_{cor} e E_b para cada amostra são apresentados na Tabela 35. É possível observar que os resultados na região da raiz também foram muito parecidos com os resultados médios obtidos para a região do reforço, ou seja, com o valor de E_{cor} na faixa 0 V a 0,2 V e E_b estando compreendido entre 0,9 a 1,2 V. Além disso, entre as condições avaliadas, os resultados também foram muito próximos, como de fato pode ser observado pelo resultado da ANOVA na Tabela 36. Assim como para a região do reforço, nos dois parâmetros estudados (E_{cor} e E_b), nenhum dos fatores de controle apresentou significância estatística ($p > 0,5$).

Tabela 35. Média e desvio-padrão dos valores de E_{cor} e E_b das regiões da raiz das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (45°C).

Amostra	E_{cor} (V)	E_b (V)
J1	0,18± 0,11	1,10 ± 0,12
J2	0,06± 0,06	1,12 ± 0,09
J3	0,16± 0,09	1,18 ± 0,15
J4	0,10± 0,08	0,95 ± 0,17
J5	0,04± 0,08	1,06 ± 0,20
J6	0,05± 0,13	1,00 ± 0,19
J7	0,02± 0,07	1,11 ± 0,15
J8	0,16± 0,05	1,20 ± 0,14

Tabela 36. Parâmetros da ANOVA para E_{cor} e E_b das regiões da raiz das juntas soldadas.

Parâmetro	Fator	F	p
E_{cor}	Energia de soldagem	0,102	0,903
	Gás de proteção	0,006	0,937
	Formato de onda	0,096	0,761
E_b	Energia de soldagem	1,011	0,398
	Gás de proteção	0,000	0,998
	Formato de onda	0,669	0,432

Após o ensaio a superfície das amostras foram avaliadas por MO e MEV, visando investigar a possível formação de pites nas amostras submetidas à polarização potenciodinâmica.

As micrografias apresentadas na Figura 72 mostram o aspecto da superfície de algumas amostras por análise no MO. Foi possível notar um ataque localizado em regiões em formatos alongados, assemelhando-se à morfologia dos precipitados de nitretos nos contornos de α/α .

Pelas micrografias, observou-se que a corrosão se apresentou com formato circular, e em alguns casos próximos aos possíveis nitretos. Assim, acredita-se que esse tipo de aspecto pode indicar a formação de pites devido à precipitação destes. Porém, os pites encontrados nas amostras submetidas ao ensaio com o eletrólito à 45°C se apresentaram em pequena quantidade e com dimensão micrométrica, sendo difíceis de serem caracterizados por MO. Este tipo de corrosão localizada é típica da formação de pites metaestáveis. Os pites metaestáveis são aqueles que nucleiam e crescem por um período de tempo muito curto antes de serem repassivados. São formados em potenciais menores que o potencial de pite e o tamanho micrométrico é resultado da rápida repassivação⁵⁶. Nas curvas de polarização potenciodinâmica, a formação destes pites é frequentemente associada à presença ruídos (pequenos picos) presentes na região passiva. Porém, a correta análise deste fenômeno se dá pela avaliação eletroquímica à partir da observação destes ruídos em uma curva sob controle potencioestático, ou galvanostático, durante um determinado período de tempo⁵⁷.



Figura 72. Micrografias obtidas por MO das superfícies das amostras após o ensaio de polarização indicando a formação de pites metaestáveis de amostras das condições: a) J2, b) J1 e c) J7 (raiz).

Com o intuito de investigar com maior detalhe os possíveis sítios de nucleação dos pites metaestáveis, foi realizado o ataque eletrolítico com solução 40% HNO_3 e a observação no MO e MEV, após limpeza ultrassônica com água destilada nas amostras. Pelas observações das micrografias das Figura 73 a Figura 75, é possível perceber a formação dos pites metaestáveis associados aos nitretos intragranulares e intergranulares precipitados nos contornos α/α . Além disso, também houve um ataque corrosivo nos contornos α/γ .

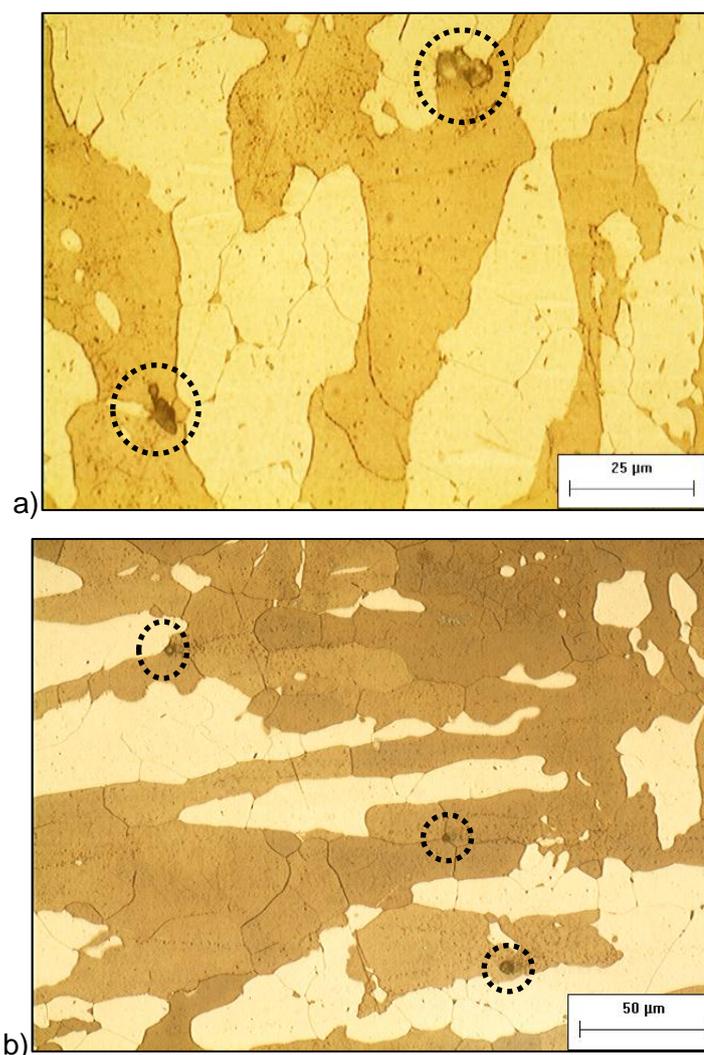


Figura 73. Micrografias obtidas por MO das superfície das amostras após o ataque eletrolítico das amostras das juntas soldadas nas condições: a) J8 (raiz) e b) J1.(reforço).

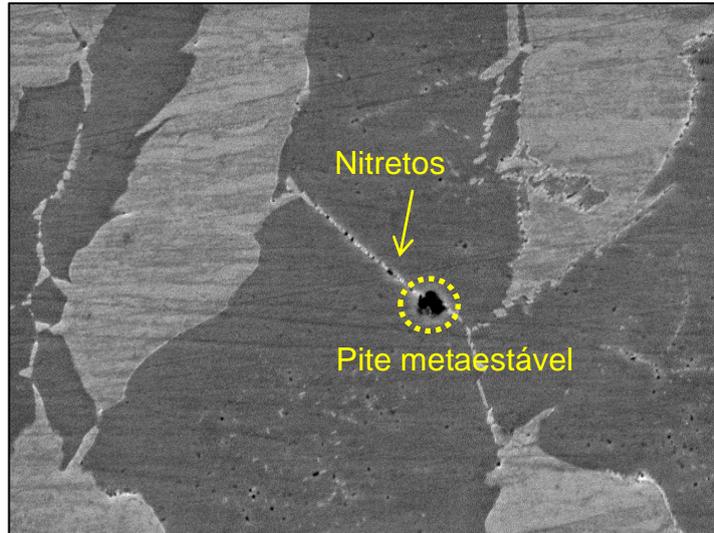


Figura 74. Micrografia indicando a formação de pite metaestável e nitretos no contorno α/α obtida por MEV. Condição J8 (reforço).

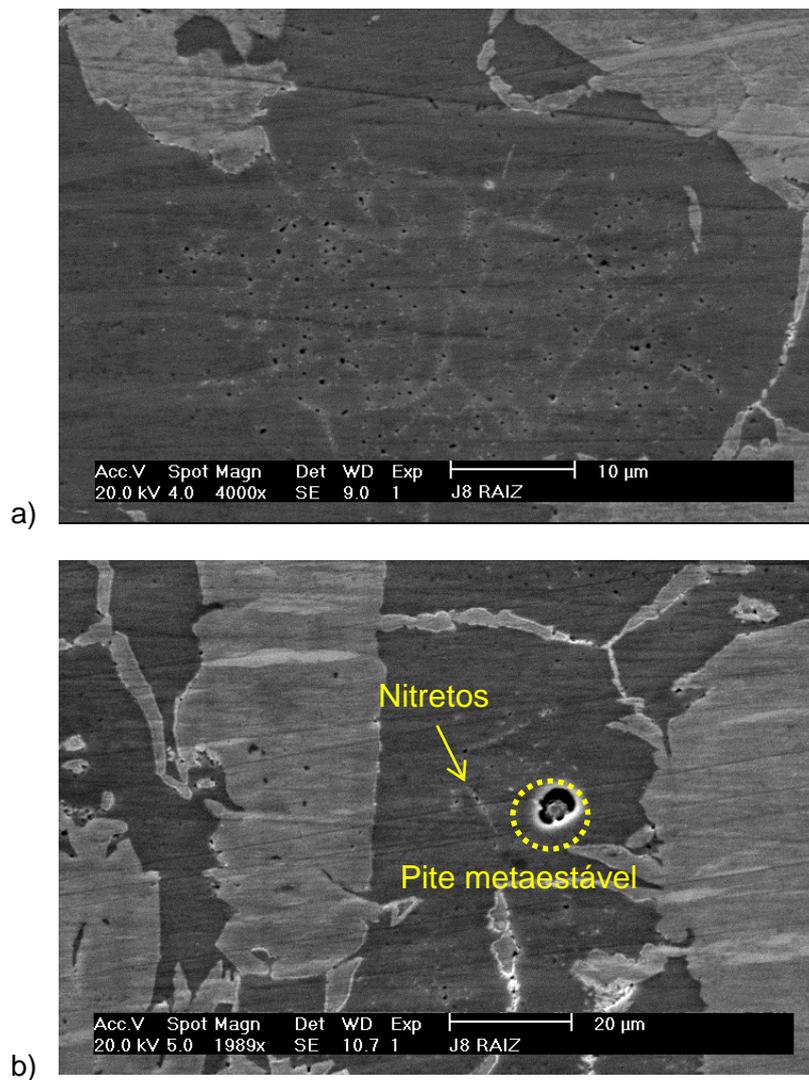


Figura 75. Micrografia indicando a formação de pite metaestável e nitretos intragranulares. Em a) pites metaestáveis dispersos e em b) pite metaestável de maior dimensão.

Os nitretos são precipitados do tipo M_2N , cuja a composição metálica é composta em sua maior parte por Cr, mas dependendo da composição da liga também pode conter Mo e W, além de Fe ³. Nas ligas duplex e superduplex a participação de Mo na composição dos nitretos aumenta de acordo com o acréscimo do teor deste elemento na composição química da liga. Na literatura é comum a denominação desta fase somente como nitretos de cromo (Cr_2N). Por ser uma fase rica em elementos que são responsáveis pela resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis (Cr, Mo e N), a sua formação gera um empobrecimento destes elementos na vizinhança, que pode tornar estas regiões suscetíveis à corrosão. Como a formação de nitretos é maior na ZAC, a observação das amostras indicou que a formação dos pites metaestáveis foi mais intensa nessa região das juntas soldadas.

Apesar da presença de austenita secundária, não foi possível a observação de pites metaestáveis na ZF com a mesma frequência que na ZAC. Ainda, devido ao formato, a identificação dos pites metaestáveis foi dificultada pela presença das inclusões não-metálicas. Estas inclusões possuem formato circular e, em alguns casos, com dimensões próximas às dos pites metaestáveis, como mostrado na micrografia da Figura 76.

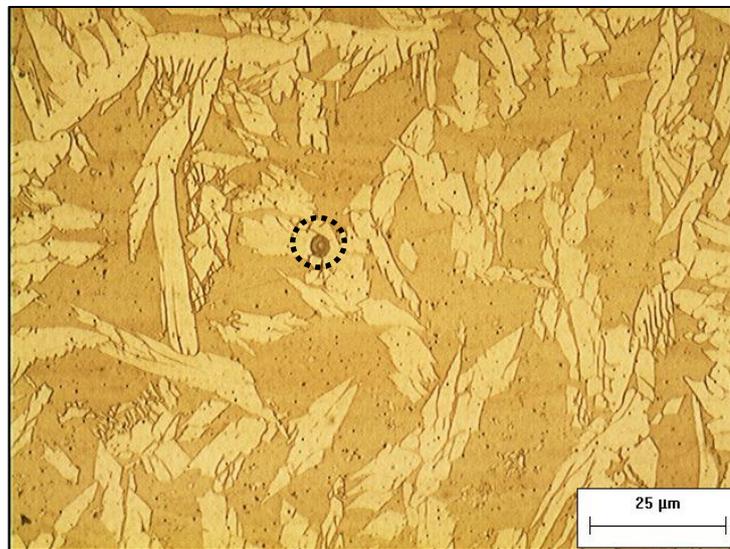


Figura 76. Micrografia obtida por MO da ZF indicando a presença de inclusões não-metálicas. Condição J4 (reforço).

Conforme foi observado, não houve a presença de pites estáveis em nenhuma das amostras avaliadas. Adicionalmente, os valores de E_b obtidos nos ensaios foram elevados, estando compreendidos na faixa de 0,9 - 1,2 V. Devido a isto, acredita-se que o aumento súbito da densidade de corrente esteja associado à evolução de oxigênio ou ao fenômeno de dissolução transpassiva. A dissolução transpassiva de um metal ou liga

é um fenômeno complexo que ocorre em ambientes altamente oxidantes. Resumidamente, este fenômeno pode ser definido como a formação de espécies químicas em um estado de valência maior que daquelas que são formadas no filme passivo⁵⁸. Assim, na região transpassiva, o filme passivo deixa de ser termodinamicamente estável. Nas curvas obtidas por polarização potenciodinâmica, este fenômeno se caracteriza pelo aumento da densidade de corrente no final da região passiva, como é indicado esquematicamente na Figura 77. Diferente da dissolução transpassiva, o processo de corrosão por pites é indicado pelo aumento súbito da densidade de corrente em um valor de potencial menor.⁵⁹

Assim, como não houve um processo de corrosão por pites, os valores obtidos para o potencial de quebra foram muito próximos (região transpassiva), não havendo significância estatística entre as condições avaliadas. Assim, decidiu-se realizar uma nova bateria de ensaios com a temperatura da solução em 70°C para verificar se haveria alguma diferença na resistência à corrosão por pites entre as condições avaliadas.

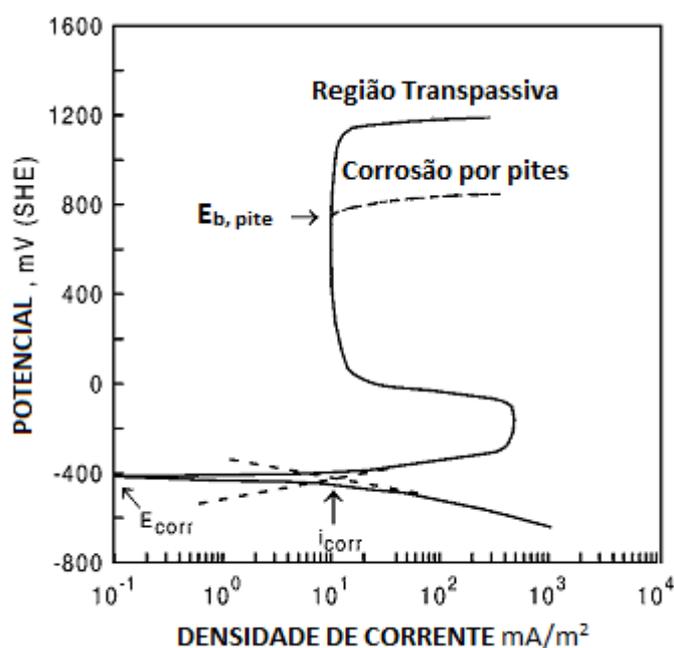


Figura 77. Curva de polarização esquemática indicando os potenciais relacionados à dissolução transpassiva e corrosão por pites⁵⁹.

4.2.2 Ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica – 70°C

As curvas de polarização obtidas para as amostras com a solução a 70°C são apresentadas na Figura 78a e Figura 79.

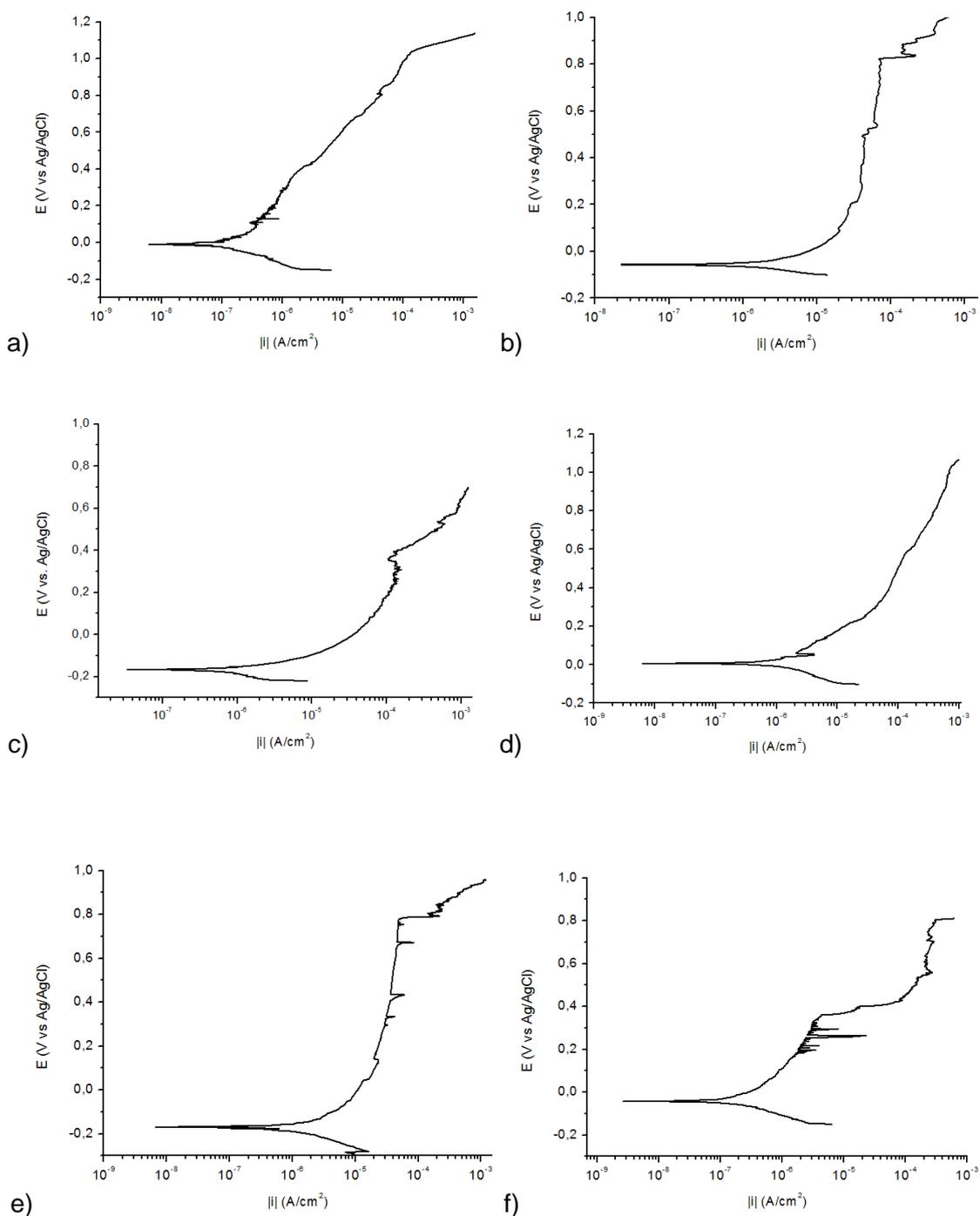


Figura 78. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1, b) J2, c) J3, d) J4, e) J5 e f) J6 . Solução 3,56%NaCl (70°C).

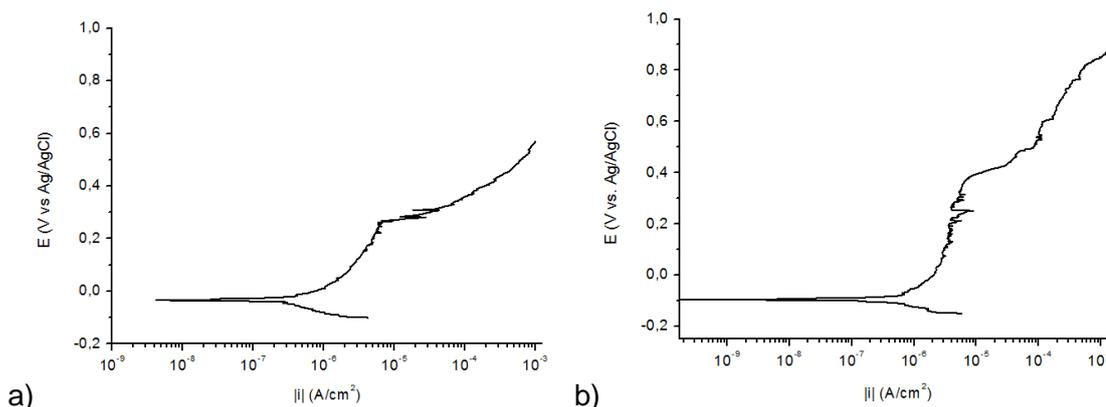


Figura 79. Curvas de polarização da região do reforço das amostras das juntas soldadas nas condições a) J7 e b) J8. Solução 3,56%NaCl (70°C).

Observa-se que os valores dos potenciais onde há um aumento súbito na densidade de corrente (E_b) são menores quando comparados com os valores obtidos na polarização a 45°C. Ainda, o aspecto da curva nestes potenciais mostra uma certa flutuação na corrente. Este aspecto da curva no ensaio a 70°C difere das realizadas a 45°C. Quando o potencial de pite da amostra é atingido durante a varredura, esta instabilidade pode ocorrer devido à nucleação e repassivação dos pites, até que a estabilidade seja atingida e estes possam se propagar⁵⁹. De fato, a investigação da superfície das amostras submetida ao ensaio nesta temperatura indicou que houve um processo de corrosão por pites, como será mostrado adiante. De antemão, devido à diferença no processo de corrosão envolvido, o potencial de quebra (E_b) será denominado aqui como o potencial de quebra para a formação de pites, $E_{b, pite}$.

Através dos dados obtidos à partir das curvas, os valores médios de E_{cor} e $E_{b, pite}$ para cada amostra são apresentados na Tabela 37. Na Tabela 38 o resultado da ANOVA destes resultados são mostrados.

Tabela 37. Média dos valores de E_{cor} e $E_{b, pite}$ das regiões do reforço das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).

Amostra	E_{cor} (V)	$E_{b, pite}$ (V)
J1	-0,02± 0,14	0,40± 0,25
J2	-0,08± 0,17	0,58± 0,28
J3	-0,20± 0,22	0,37± 0,30
J4	-0,16± 0,10	0,67± 0,11
J5	-0,03± 0,18	0,66± 0,17
J6	-0,24± 0,15	0,38± 0,19
J7	-0,07± 0,15	0,34± 0,14
J8	-0,01± 0,11	0,38± 0,14

Tabela 38. Resultado da ANOVA para E_{cor} e $E_{b, pite}$ das regiões do reforço das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).

Parâmetro	Fator	F	p
E_{cor}	Energia de soldagem	1,281	0,396
	Gás de proteção	1,725	0,280
	Formato de onda	3,392	0,162
$E_{b, pite}$	Energia de soldagem	0,554	0,623
	Gás de proteção	0,001	0,972
	Formato de onda	0,066	0,813

Mesmo com a redução dos potenciais de quebra e com o fenômeno de pite ocorrendo, não houve diferença estatisticamente significativa entre os potenciais de corrosão e de pite entre as condições avaliadas.

As Figura 80 e Figura 81 apresentam as curvas de polarização para os ensaios realizados nas amostras da região da raiz das juntas soldadas nas condições J1 a J8. Os resultados médios obtidos são apresentados na Tabela 39 e a Tabela 40 mostra os resultados do teste de significância da ANOVA.

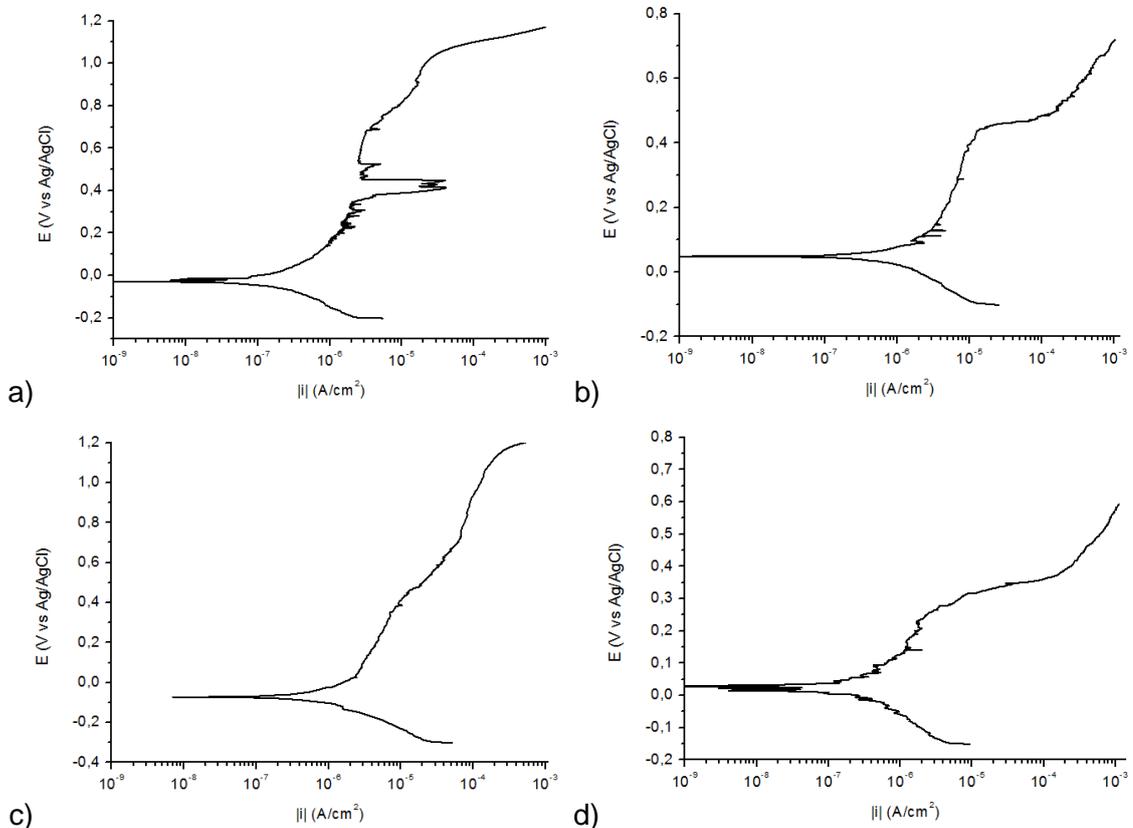


Figura 80. Curvas de polarização da região da raiz das amostras das juntas soldadas nas condições a) J1, b) J2, c) J3 e d) J4. Solução 3,56%NaCl (70°C).

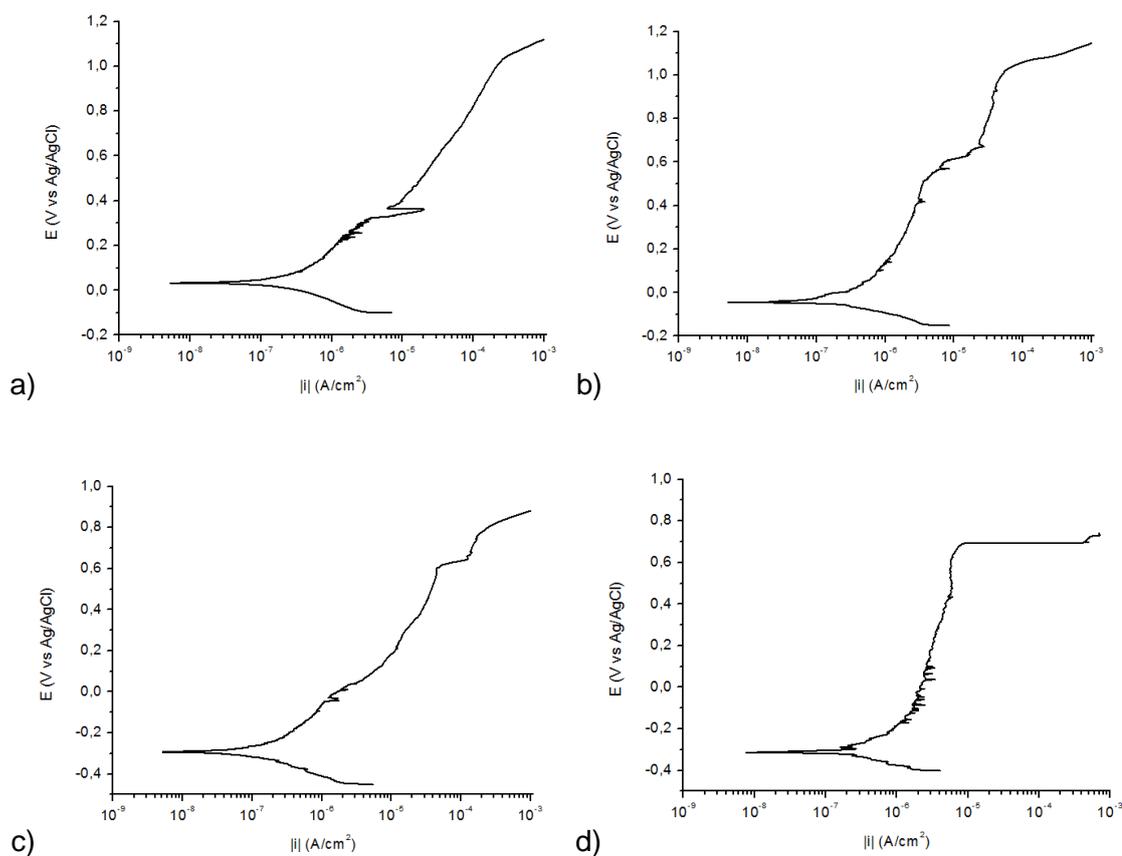


Figura 81. Curvas de polarização da região da raiz das amostras das juntas soldadas nas condições a) J5, b) J6, c) J7 e d) J8. Solução 3,56%NaCl (70°C).

Tabela 39. Média dos valores de E_{cor} e $E_{b, pite}$ das regiões da raiz das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).

Amostra	E_{cor} (V)	$E_{b, pite}$ (V)
J1	$-0,01 \pm 0,11$	$0,60 \pm 0,16$
J2	$0,00 \pm 0,20$	$0,45 \pm 0,15$
J3	$-0,08 \pm 0,21$	$0,38 \pm 0,24$
J4	$-0,21 \pm 0,23$	$0,29 \pm 0,31$
J5	$0,01 \pm 0,17$	$0,44 \pm 0,20$
J6	$-0,08 \pm 0,14$	$0,38 \pm 0,19$
J7	$-0,19 \pm 0,16$	$0,33 \pm 0,22$
J8	$-0,23 \pm 0,20$	$0,49 \pm 0,25$

Tabela 40. Resultado da ANOVA para E_{cor} e $E_{b, pite}$ das regiões da raiz das juntas soldadas. Solução 3,56%NaCl (70°C).

Parâmetro	Fator	F	p
E_{cor}	Energia de soldagem	5,226	0,105
	Gás de proteção	0,673	0,471
	Formato de onda	1,778	0,274
$E_{b, pite}$	Energia de soldagem	4,614	0,121
	Gás de proteção	8,816	0,059
	Formato de onda	0,000	1,000

Novamente, não houve também uma diferença estatisticamente significativa causada pelos fatores de controle para as amostras desta região.

A caracterização da superfície das amostras após o ensaio revelou, de fato, um ataque corrosivo localizado na superfície, indicando que houve corrosão por pites nas amostras quando se aumentou a temperatura do eletrólito (Figura 82). Nos aços inoxidáveis e nas ligas com boas propriedades de resistência à corrosão, é aceito que além do pH e da concentração de cloreto na solução, a temperatura do ambiente constitui um fator essencial para que a estabilidade dos pites seja atingida. Somente acima de um determinado valor de temperatura, conhecida como a Temperatura Crítica de Pite (TCP), é que a corrosão por pites deve ocorrer em potenciais menores que aqueles devido à dissolução transpassiva^{56, 59-60}.

Laycock *et al* (1998)⁶⁰ propuseram que a TCP estava associada a estabilidade do pite devido a formação de um filme de sal anódico ($FeCl_2$) que possui um efeito duplo no processo de corrosão: como um intermediário na passivação do pite em temperaturas abaixo da TCP, e como um fator estabilizador do pite em temperaturas acima da TCP. Mas anos depois, Moayed e Newmann (2006)⁶¹ concluíram que esta visão é parcialmente correta, afirmando que o evento essencial para a estabilização do pite é devido a fenômenos que ocorrem na borda do pite, e que estes requerem uma alta taxa de dissolução ativa, o que não é possível com a presença do filme de sal.

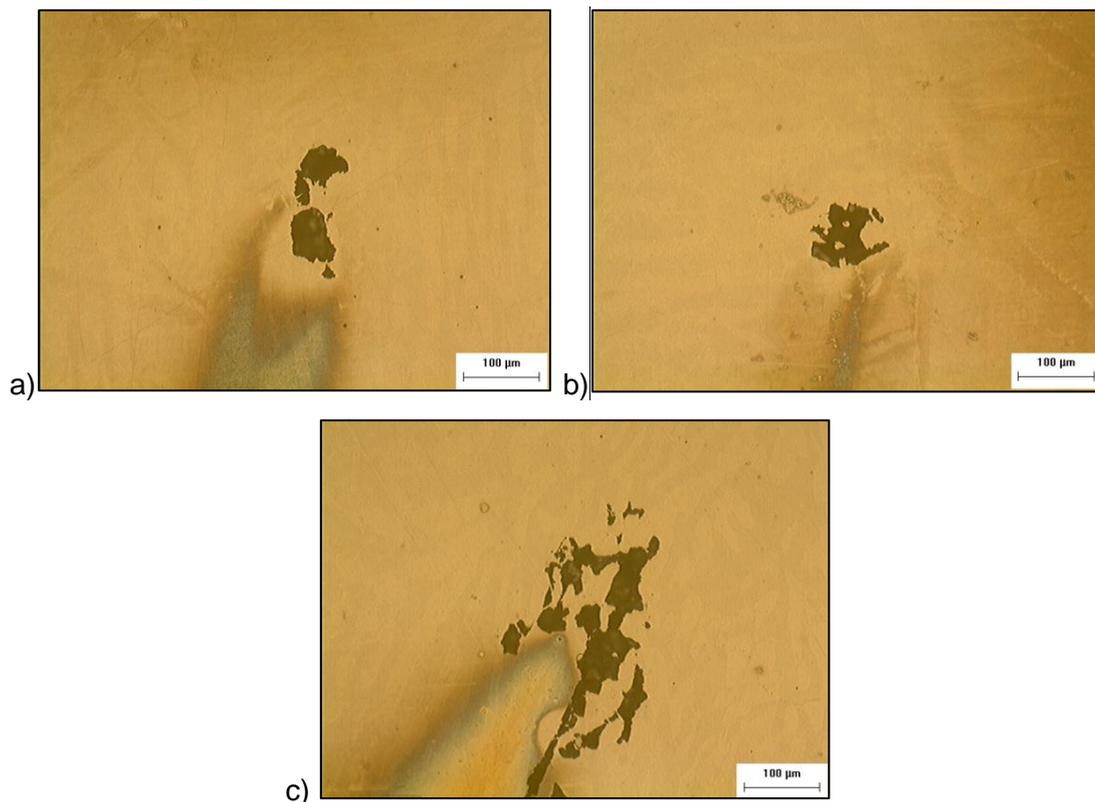


Figura 82. Micrografias obtidas por MO mostrando pites estáveis na superfície das amostras soldadas nas condições a) J3, b) J7 e c) J8.

Pelos valores obtidos nos ensaios, os gráficos da Figura 83 e Figura 84 ilustram esquematicamente a redução no potencial de quebra das amostras (agrupadas pela energia de soldagem) devido ao aumento da temperatura do eletrólito no ensaio de polarização para as amostras da região do reforço e raiz, respectivamente. Devido a esta redução no potencial e do crescimento de pites estáveis ocorridos em todas as amostras, acredita-se que a temperatura de 70 °C esteja acima da TCP em todas as condições avaliadas.

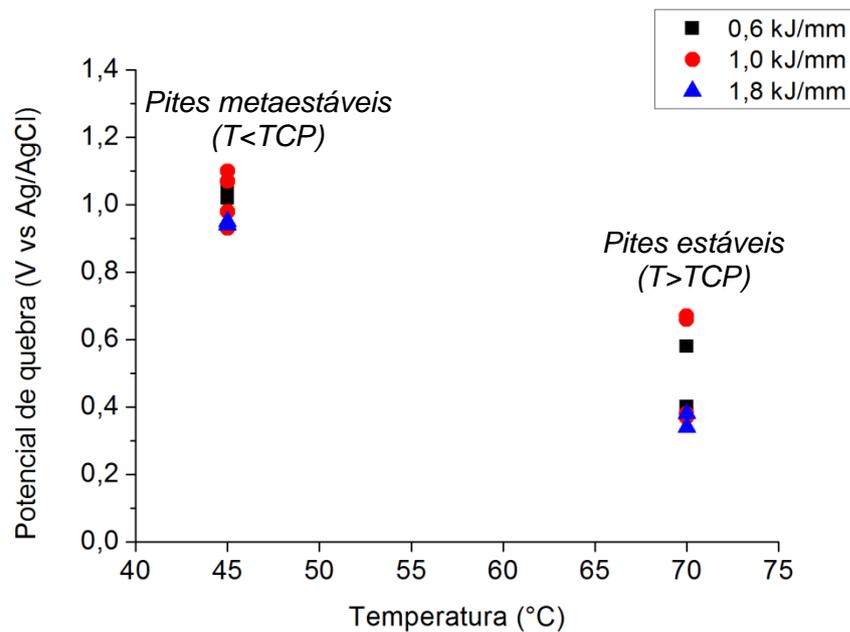


Figura 83. Variação do potencial de quebra das amostras do reforço das juntas soldadas nos três níveis de energia com o aumento da temperatura da solução.

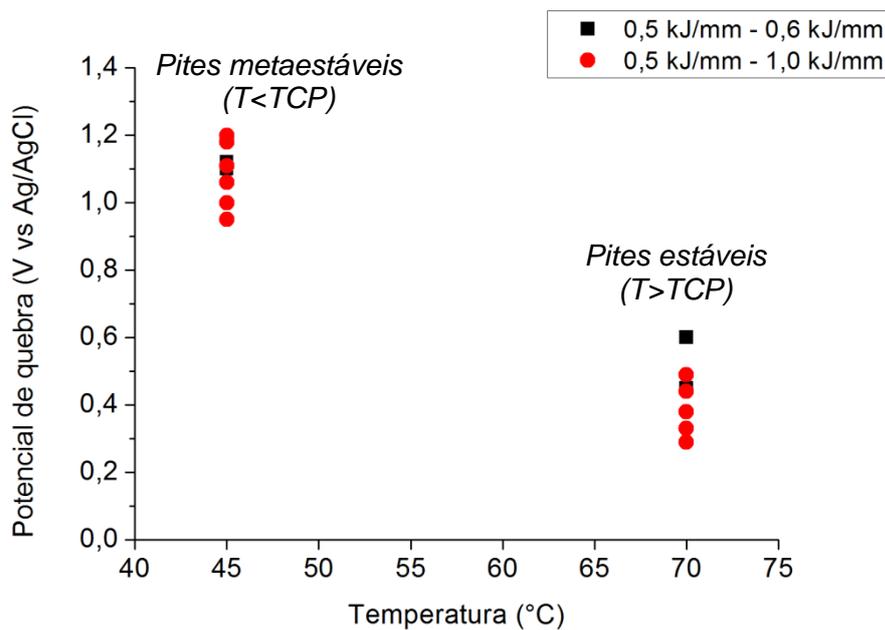


Figura 84. Variação do potencial de quebra das amostras da raiz das juntas soldadas com os dois níveis de energia no segundo passe com o aumento da temperatura da solução.

Assim como ocorreu no ensaio a 45°C, o ataque foi mais pronunciado na região da ZAC. Pode-se observar pelas micrografias da Figura 85 e Figura 86 que este ataque foi seletivo, ocorrendo na fase ferrítica. Anteriormente, foi mostrado a formação de pites metaestáveis nos contornos α/γ e no interior da fase α , associados à regiões onde se tinha a presença de nitretos. Pelo aspecto dos pites estáveis formados no ensaio à 70°C,

verifica-se que a fase α fornece condições mais favoráveis para o crescimento do pite que a fase γ , pois a morfologia indica que mesmo aqueles pites que tenham nucleado nos contornos α/γ se propagaram através da ferrita. Em outras palavras, o crescimento do pite é barrado pela fase γ . Nas micrografias da Figura 87, é indicada a formação de pites nos contornos α/γ e α/α .

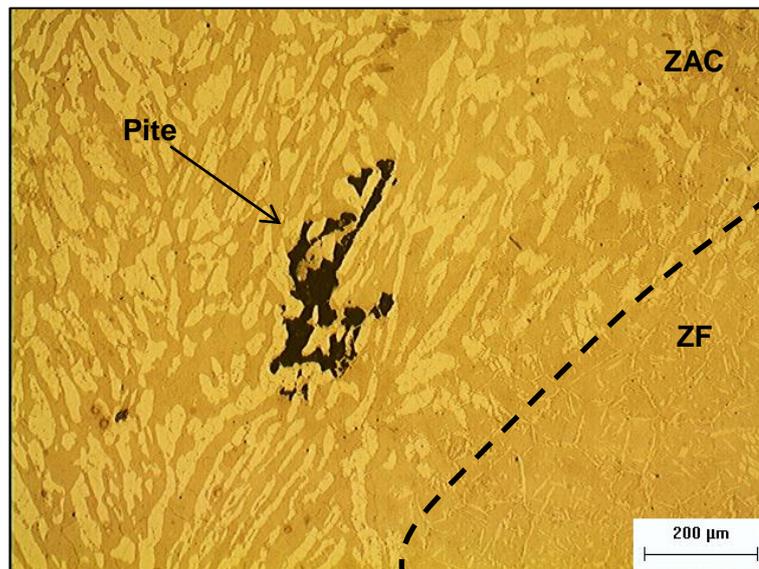


Figura 85. Micrografia obtida por MO da superfície da amostra da ZAC do reforço da condição J8 após ataque eletrolítico.

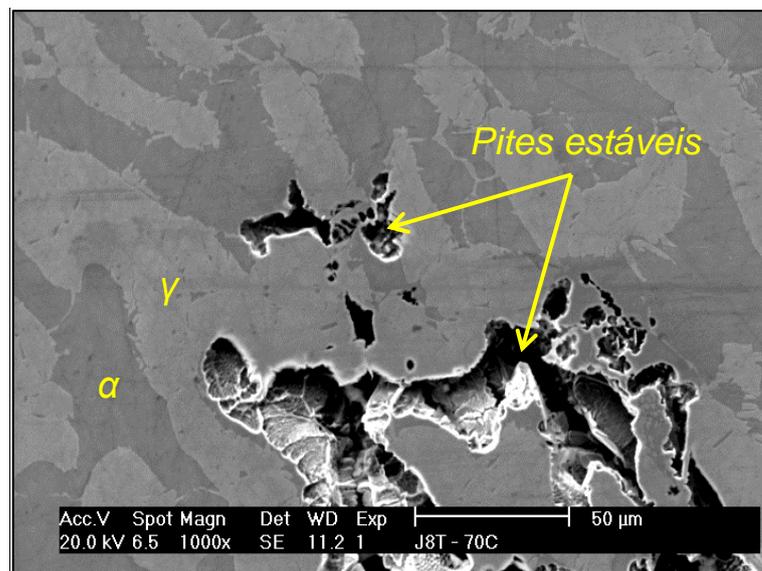


Figura 86. Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra da ZAC do reforço da condição J8 após ataque eletrolítico.

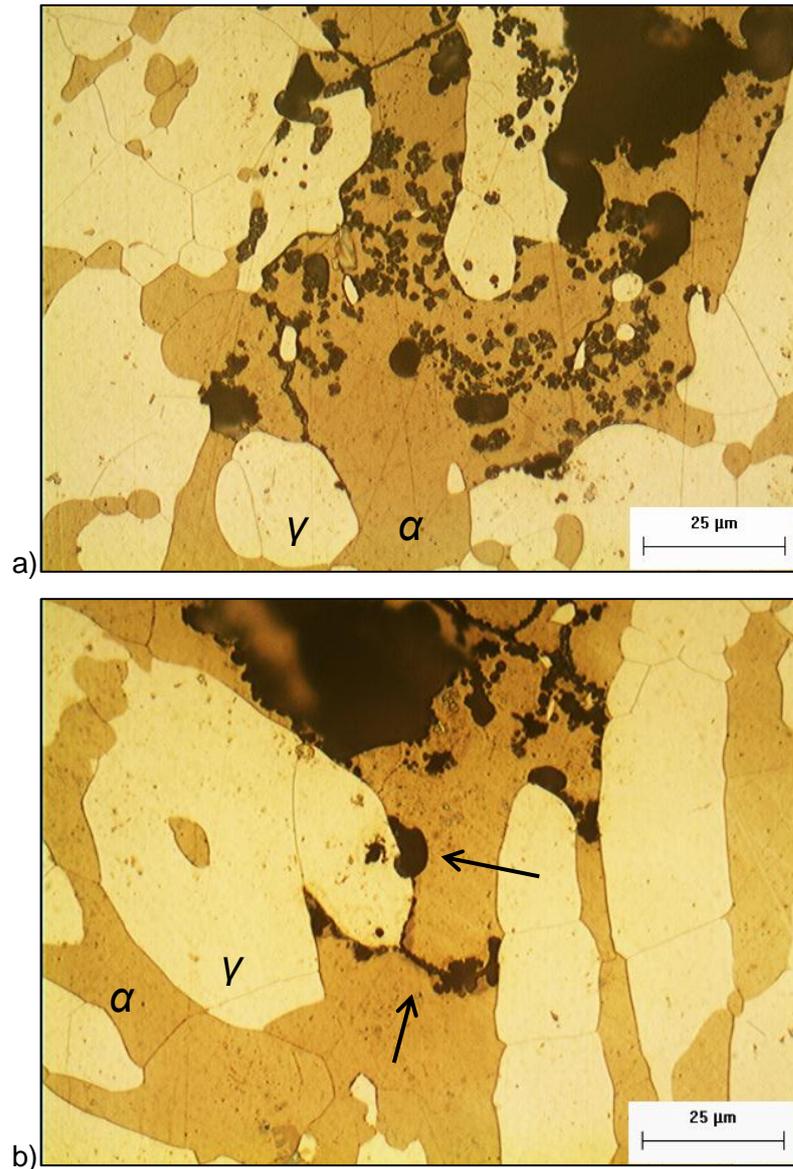


Figura 87. Micrografia obtida por MO indicando o ataque da fase ferrítica. Região do reforço das juntas soldadas nas condições a) J1 e b) J5.

Somente nos ensaios realizados nas amostras obtidas da região do reforço das juntas soldadas nas condições J2 e J5, foi possível observar a formação de pites na ZF. Em todas as outras amostras avaliadas, a corrosão ocorreu na ZAC. As micrografias da Figura 88 e Figura 89 mostram a corrosão por pites na ZF da amostra da condição J5, onde este também ocorreu na ferrita.

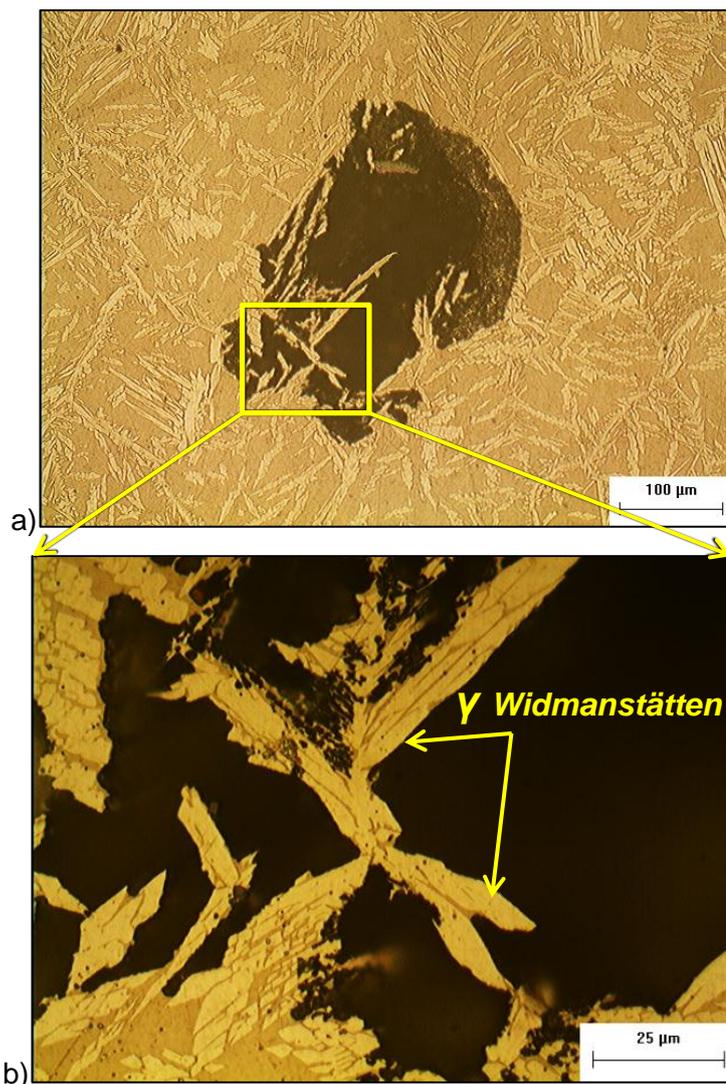


Figura 88. Micrografias da ZF da junta soldada na condição J5 indicando a formação do pite estável na fase ferrítica.

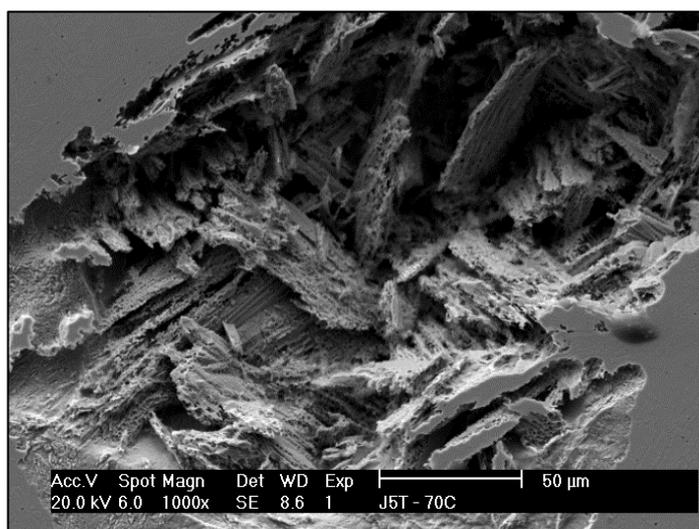


Figura 89. Micrografia obtida por MEV do pite formado na ZF da região do reforço da junta soldada na condição J5.

A região do reforço das juntas soldadas nas condições J5 e J2 foram as que apresentaram o maior valor médio para o teor de ferrita pela quantificação realizada, como foi mostrado anteriormente e é apresentado na Figura 90. É sugerido pela literatura que a corrosão por pites na ZF ocorre devido à presença de γ_2 , já que esta fase possui um menor teor de Cr e Mo quando comparada com as fases α e γ ^{6, 17, 30}, como também foi observado no presente trabalho. Porém, como mostra a micrografia da Figura 91, não se observou a corrosão por pites nas regiões onde houve a precipitação de γ_2 . Nem mesmo na condição J5, na qual foi quantificada a maior fração de ilhas de γ_2 .

Logo, da mesma forma como foi discutido para a ZAC, acredita-se que a nucleação dos pites na ZF tenha se dado devido aos nitretos. Conforme foi discutido na seção 4.1.1.5, a maior presença de ferrita contribuiu para a precipitação destes nitretos, que podem ter agido como sítios preferenciais para a nucleação dos pites devido ao empobrecimento de Cr e Mo na matriz circundante. Vale ressaltar que a presença destes precipitados na ZF ocorre com menor frequência quando comparada com a ZAC, e a observação deste tipo de precipitação na ZF é difícil de ser realizada.

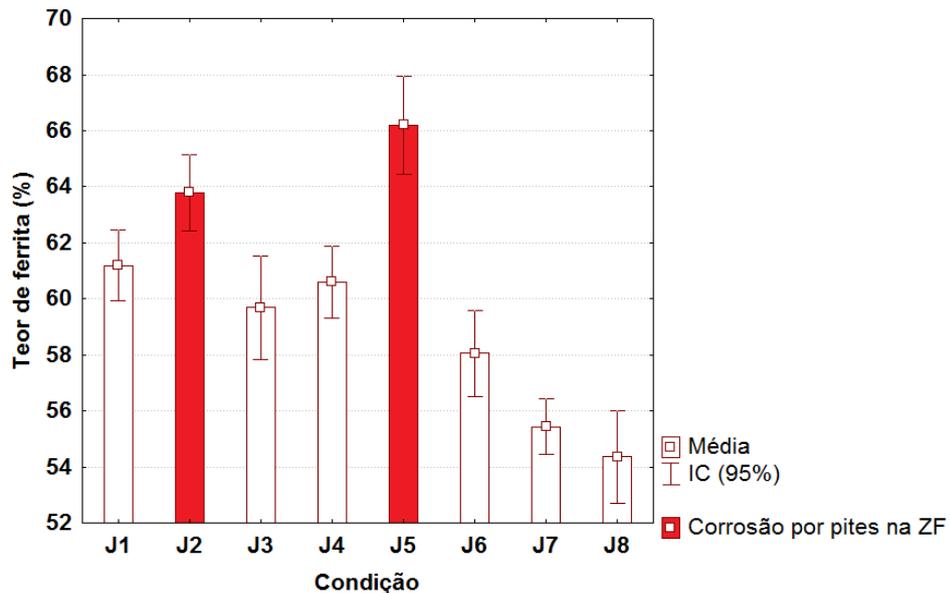


Figura 90. Gráfico indicando do teor de ferrita obtido na região do reforço em todas as condições avaliadas. Em vermelho são indicadas as condições onde ocorreu a corrosão por pites na ZF.

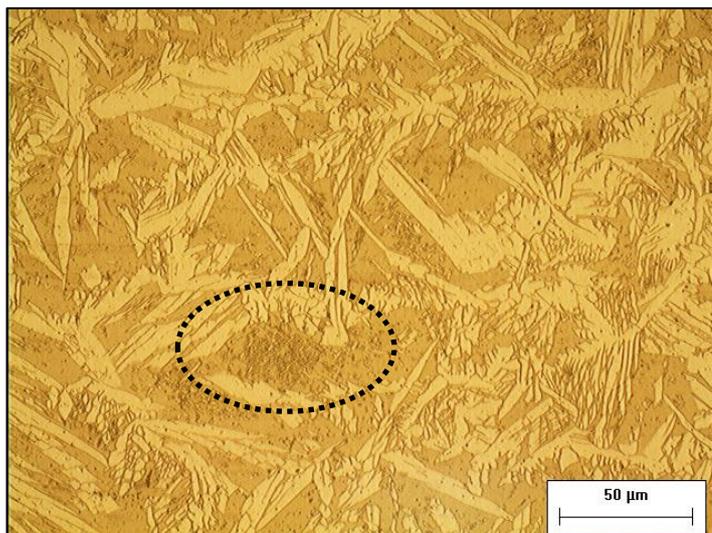


Figura 91. Micrografia da ZF da amostra da região do reforço da junta soldada na condição J4. Não houve formação de pites associado às ilhas de γ_2 .

Na região da raiz não se observou corrosão por pites na ZF, nem mesmo na condição J2, a qual foi quantificada com o maior teor médio de ferrita para esta região (64,7%). Acredita-se que não houve corrosão por pites nesta região porque, apesar da possível precipitação de nitretos nesta região devido à maior quantidade de ferrita, o reaquecimento provocado pelos ciclos térmicos devido dos passes de enchimento da junta pode ter causado a dissolução destes, conforme foi observado e discutido para a região da ZAC. De fato, nas análises por MO e MEV não foi possível observar a presença de nitretos na ZF da amostra em questão. Desta forma, é sugerido que no ambiente estudado (solução 3,56% NaCl), a precipitação de nitretos forneça uma condição mais suscetível para a corrosão por pites na ZF que a precipitação de γ_2 .

Segundo UME *et al* (1987)³¹, o teor de Cr da matriz ferrítica adjacente aos nitretos é aproximadamente 3% menor que no restante da matriz. Este pequeno empobrecimento em Cr não parece justificar totalmente a corrosão localizada gerada nestas regiões. Portanto, outros fenômenos como a corrosão galvânica entre a zona empobrecida e a matriz e o desarranjo interfacial nitreto/matriz podem contribuir para que a corrosão localizada ocorra com maior facilidade³².

Assim como foi mostrado anteriormente, as fases α/γ apresentam uma diferença na composição química. Devido a isto, considera-se que a resistência à corrosão por pites da liga UNS S32750 nas regiões das juntas soldadas nas condições avaliadas depende da fase que possui a menor resistência. Assim, à partir da composição química das fases α e γ obtidas por EDS, realizou-se o cálculo do PREN com o intuito de verificar se isto corrobora com o fato da fase ferrítica ser mais suscetível à corrosão por pites na liga estudada, conforme foi observado. Estudos realizados por Jeon *et al* (2011)¹², Cervo *et*

al (2010)⁶² e Kim *et al* (2011)⁶³ mostram que a equação $PREN_{30} = \%Cr + 3,3\%(Mo + 0,5\%W) + 30\%N$ tem se apresentado adequada para a avaliação da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. Por este motivo, este critério foi também adotado neste trabalho e o resultado dos valores do $PREN_{30}$ calculados para a ferrita e austenita nas regiões avaliadas para todas as condições é apresentado na Tabela 41. Como não se pôde determinar a composição de N, adotou-se que o teor de N da fase α foi de 0,05% (limite de solubilidade nesta fase), e que o restante foi particionado para a fase γ . Vale ressaltar que esta é uma consideração comum nos estudos envolvendo o cálculo do PREN (devido à dificuldade em se determinar o teor de N) e que tem apresentado resultados coerentes^{12, 62, 63}. O teor de N calculado para a fase γ na ZF e ZAC é apresentado na Tabela 42.

Tabela 41. Cálculo do $PREN_{30}$ das fases α e γ das regiões do reforço e raiz na ZF e ZAC das juntas soldadas.

Amostra	Região	$PREN_{30}$ - ZF		$PREN_{30}$ - ZAC	
		α	γ	α	γ
J1	Reforço	41,8	52,1	41,6	48,6
	Raiz	41,1	49,7	42,5	49,4
J2	Reforço	41,5	50,9	41,1	47,4
	Raiz	41,6	50,8	41,5	47,2
J3	Reforço	40,9	50,9	40,2	47,9
	Raiz	42,4	50,9	42,7	48,9
J4	Reforço	41,3	50,4	42,1	47,7
	Raiz	41,7	50,5	40,4	47,7
J5	Reforço	43,0	52,2	42,3	47,9
	Raiz	44,3	51,3	41,8	47,6
J6	Reforço	40,2	47,6	41,6	47,3
	Raiz	41,2	50,6	42,3	48,0
J7	Reforço	41,8	51,2	42,5	47,0
	Raiz	42,6	51,6	41,9	47,5
J8	Reforço	42,6	51,8	42,8	50,3
	Raiz	40,6	49,4	42,8	47,8

Tabela 42. Teor de N atribuídos às fases α e γ na ZF e ZAC para o cálculo do PREN_{30} .

Região	Teor de N (% em peso)		
	Nominal	α	γ
ZF	0,24	0,05	0,43
ZAC	0,30	0,05	0,55

Pelo resultado obtido, nota-se que em todos os casos a ferrita possui um valor do PREN_{30} menor que o da austenita. Ainda, os maiores valores deste parâmetro estão relacionados à fase austenítica da ZF. Assim, nas condições de soldagem multipasse do AISD UNS S32750 realizadas, a fase α se comporta como uma região anódica enquanto que a γ é a região catódica da microestrutura no ambiente corrosivo avaliado.

Sumariamente, observou-se pelos ensaios de polarização que a corrosão por pites em solução contendo 3,65% NaCl nas soldas ocorre com maior frequência na ZAC das juntas, com exceção para a ZF da região do reforço das condições que geraram um teor médio de ferrita elevado. Os nitretos se mostraram como os sítios preferenciais para a nucleação dos pites e a propagação destes ocorre na fase ferrítica, que se comporta como a região anódica da microestrutura quando a temperatura crítica de pite é superada. A presença destes precipitados na ZF deve resultar em uma condição mais favorável para a nucleação de pites estáveis que a precipitação de γ_2 . Em todas as condições avaliadas a temperatura crítica de pite está na faixa $45^\circ < \text{TCP} < 70^\circ\text{C}$.

4.2.3 - Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE foram realizados nas amostras obtidas também da região do reforço e raiz das juntas soldadas, constituídas da ZF e da ZAC conforme foi mostrado na metodologia.

Os gráficos do plano imaginário (Z' x Z'') para as amostras da região do reforço são apresentados na Figura 92, na Figura 93 e na Figura 94. Esta forma de representação é comumente denominada de diagrama de Nyquist. Neste diagrama, o valor da impedância decomposto nas componentes imaginária (Z') e real (Z''), medido em cada frequência é representado por um ponto. Devido aos fenômenos físicos envolvidos, nos resultados da EIE a célula eletroquímica é frequentemente associada a um circuito elétrico. Assim, a técnica fornece não só informações do ponto de vista quantitativo em relação à resistência à corrosão, mas também do mecanismo envolvido no processo de corrosão.

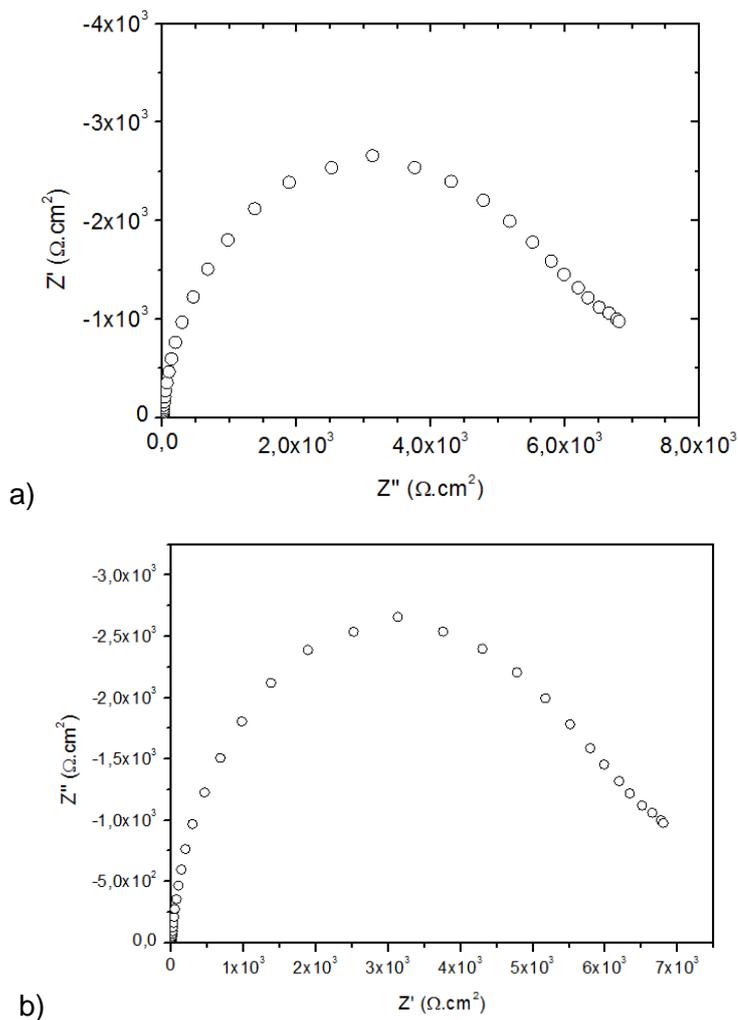


Figura 92. Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J1 e b) J2.

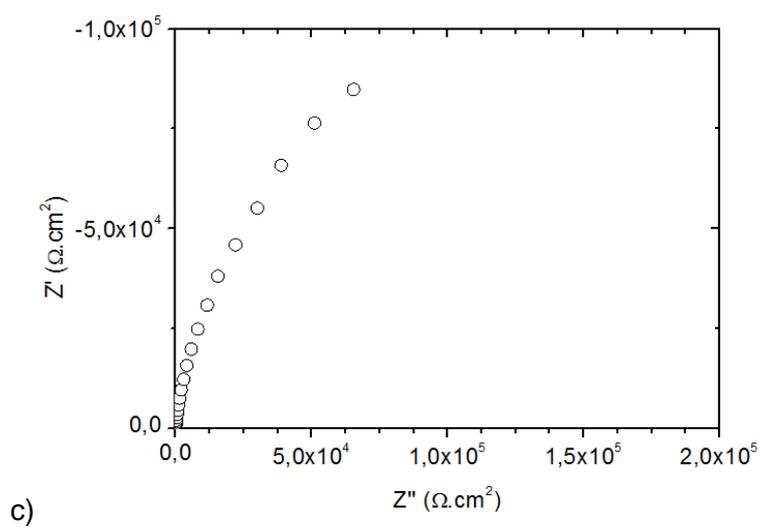
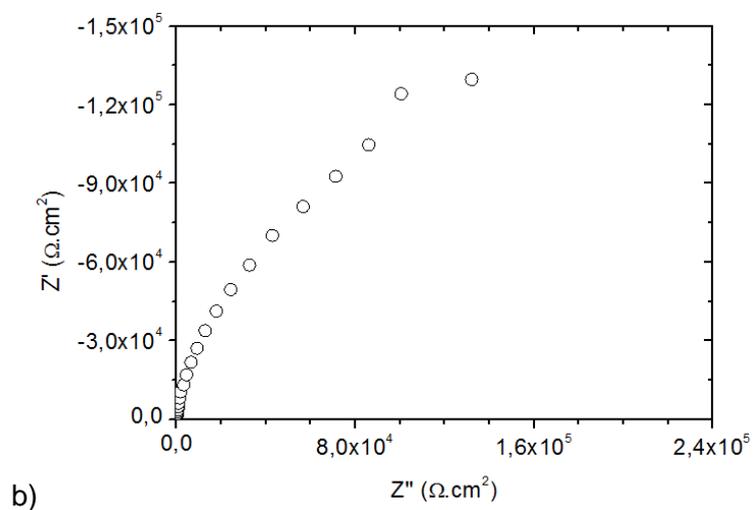
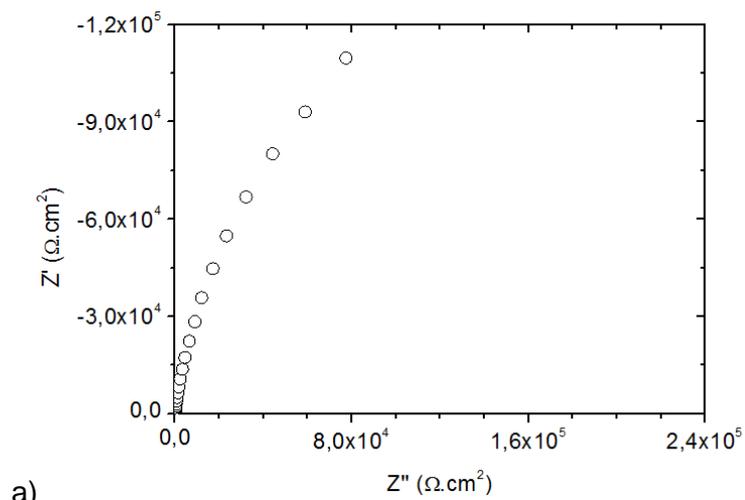


Figura 93. Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J3, b) J4 e c) J5..

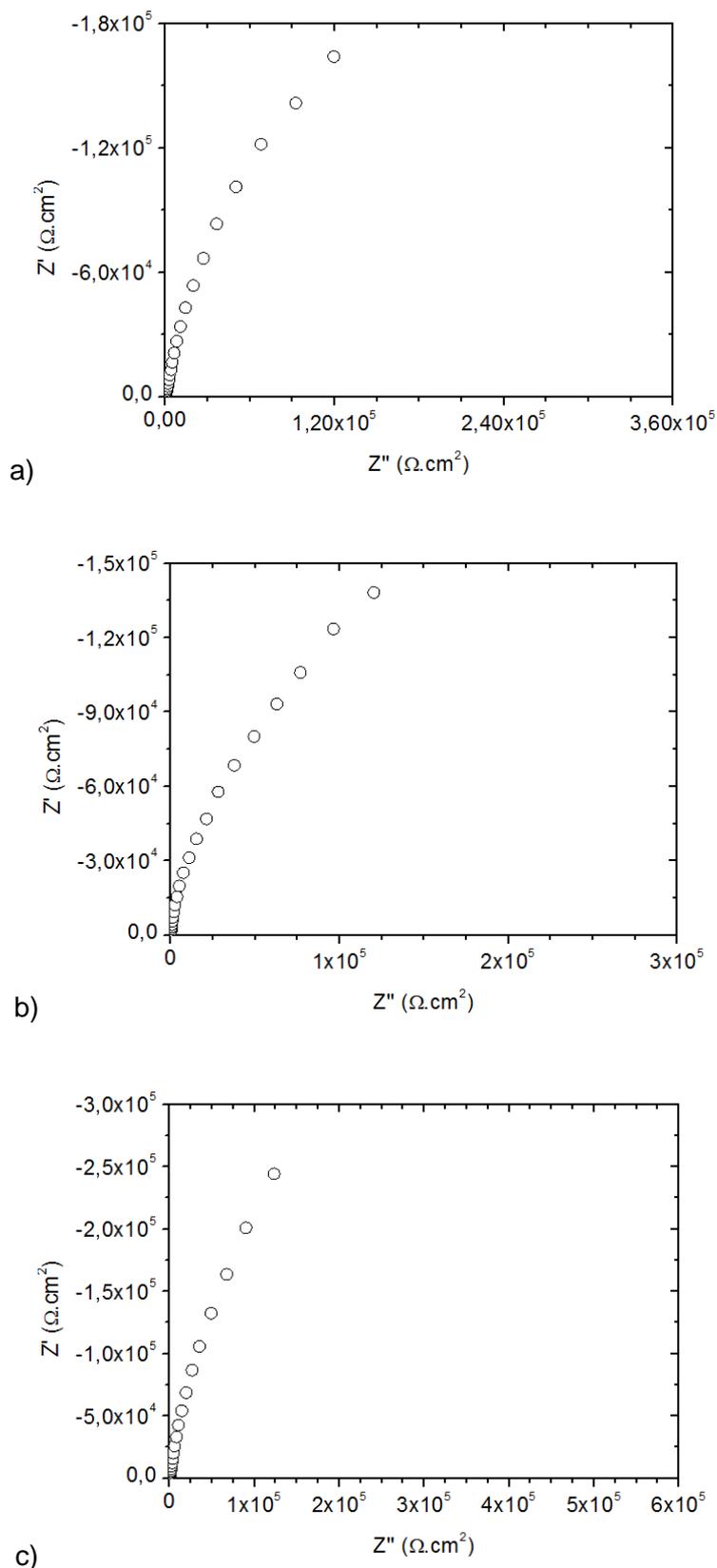


Figura 94. Diagramas de Nyquist do ensaio realizados em amostras do reforço das condições a) J6, b) J7 e c) J8..

Pela observação do formato dos gráficos nota-se que estes seguem um formato semicircular. Este aspecto é geralmente associado ao circuito elétrico de Randles

(Figura 95). Aspectos teóricos relacionados à associação do sistema eletroquímico por circuitos equivalentes são descritos no Anexo.

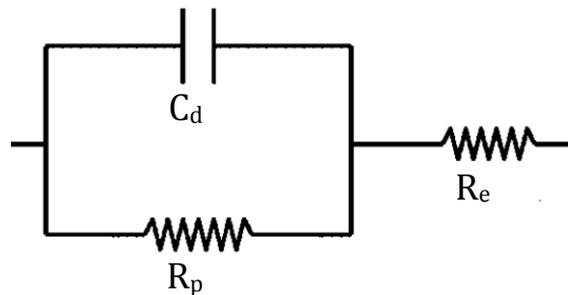


Figura 95. Circuito de Randles.

À partir da simulação dos resultados experimentais, observou-se que a curva era melhor ajustada quando se utilizava o Elemento de Fase Constante (EFC) em vez da capacitância (C_d). De acordo com Hirschorn *et al* (2009)⁶⁴, um dos modelos mais aceitos no qual se pode determinar o valor da capacitância efetiva (C_{ef}) à partir do EFC surge pela interpretação deste como resultado da distribuição de vários circuitos na superfície do metal, como representado no desenho esquemático da Figura 96. Neste modelo, a C_{ef} pode ser determinada à partir da Equação 10.

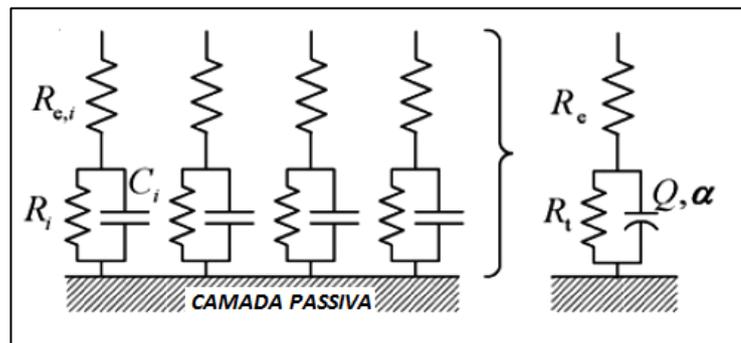


Figura 96. Desenho esquemático do modelo que representa o surgimento do EFC à partir de uma distribuição de circuitos ideais na superfície do metal. Adaptado de Hirschorn *et al* (2009)⁶⁴.

$$C_{ef} = Q^{\frac{1}{\alpha}} \left(\frac{R_e R_p}{R_e + R_p} \right)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad \text{Eq. 7}$$

De fato, se considerado o fato de que nos AISD se tem uma microestrutura com fases que possuem características diferentes na formação da sua camada passiva devido à diferença na composição química, é razoável a consideração deste modelo na avaliação realizada neste trabalho.

Pelas condições aplicadas no ensaio, a perturbação em forma de onda senoidal (10 mV) foi realizada em torno do potencial de corrosão (E_{cor}) das amostras. Assim, a avaliação realizada deve ser interpretada como uma medida da resistência à corrosão generalizada no ambiente com 3,56% NaCl, pois não há um processo de corrosão por pites neste potencial, conforme foi discutido nos resultados dos ensaios de polarização.

A Figura 97 exemplifica o ajuste de uma curva simulada para o ensaio da amostra da região do reforço da junta soldada na condição J8. Na Tabela 43 são apresentados os parâmetros obtidos pela simulação para as amostras da região do reforço das juntas.

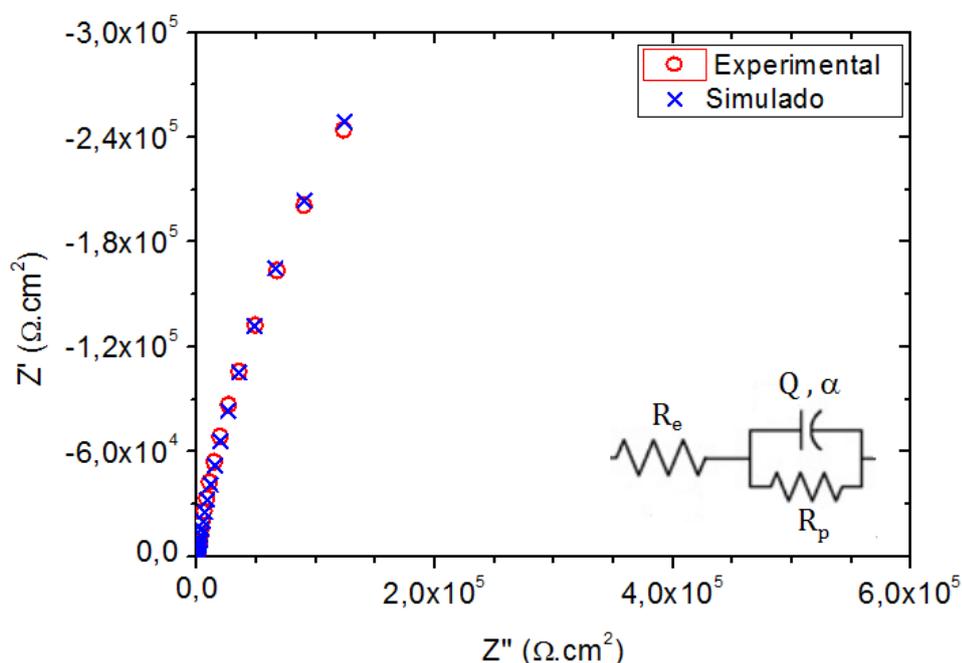


Figura 97. Diagrama de Nyquist com as curvas obtidas experimentalmente e por simulação computacional do circuito equivalente mostrado.

Tabela 43. Média e desvio-padrão dos valores de R_p e C_{ef} obtidos por meio da simulação dos resultados dos ensaios das amostras da região do reforço.

Amostra	R_p ($M\Omega \cdot cm^2$)	C_{ef} ($\mu F \cdot cm^2$)
J1	$0,06 \pm 0,02$	$37,0 \pm 9,44$
J2	$0,03 \pm 0,02$	$35,7 \pm 8,32$
J3	$0,73 \pm 0,03$	$48,3 \pm 40,8$
J4	$0,33 \pm 0,10$	$18,2 \pm 20,7$
J5	$0,15 \pm 0,07$	$48,2 \pm 1,13$
J6	$0,88 \pm 0,42$	$7,3 \pm 1,34$
J7	$0,84 \pm 0,22$	$6,7 \pm 0,35$
J8	$0,98 \pm 0,23$	$6,2 \pm 0,47$

À partir dos resultados, a ANOVA foi realizada e pela Tabela 44. tem-se que o fator de controle energia de soldagem influenciou de forma estatisticamente significativa os valores de R_p e C_{ef} . A variação destes parâmetros com o aumento da energia de soldagem é apresentada nos gráficos das Figura 98 e Figura 99.

Tabela 44. Resultado da ANOVA dos valores de R_p e C_{ef} obtidos pela simulação do ensaio de impedância das amostras do reforço.

Parâmetro	Fator	F	p
R_p	Energia de soldagem	13,679	0,000
	Gás de proteção	0,048	0,828
	Formato de onda	0,752	0,396
C_{ef}	Energia de soldagem	3,839	0,039
	Gás de proteção	2,777	0,111
	Formato de onda	0,950	0,341

p=0,000
Barras verticais definem o intervalo de confiança a nível de 95%

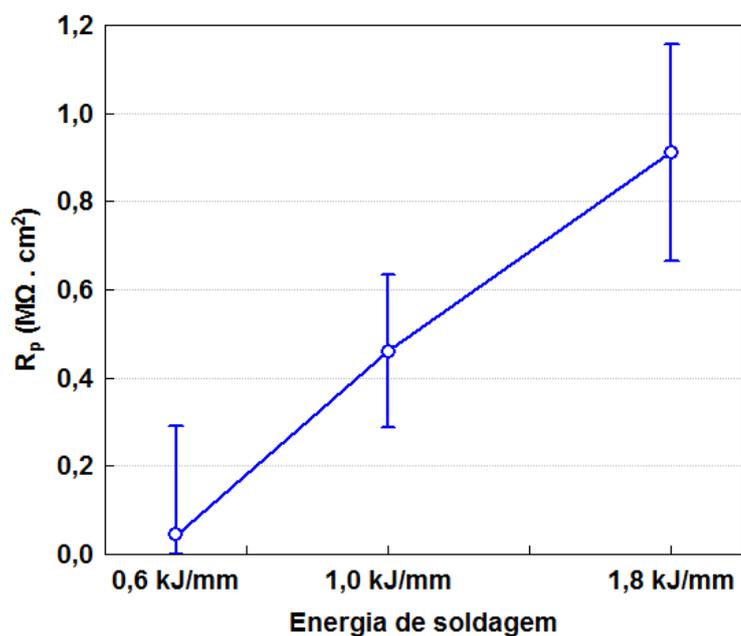


Figura 98. Variação de R_p com o aumento da energia de soldagem para as amostras da região do reforço.

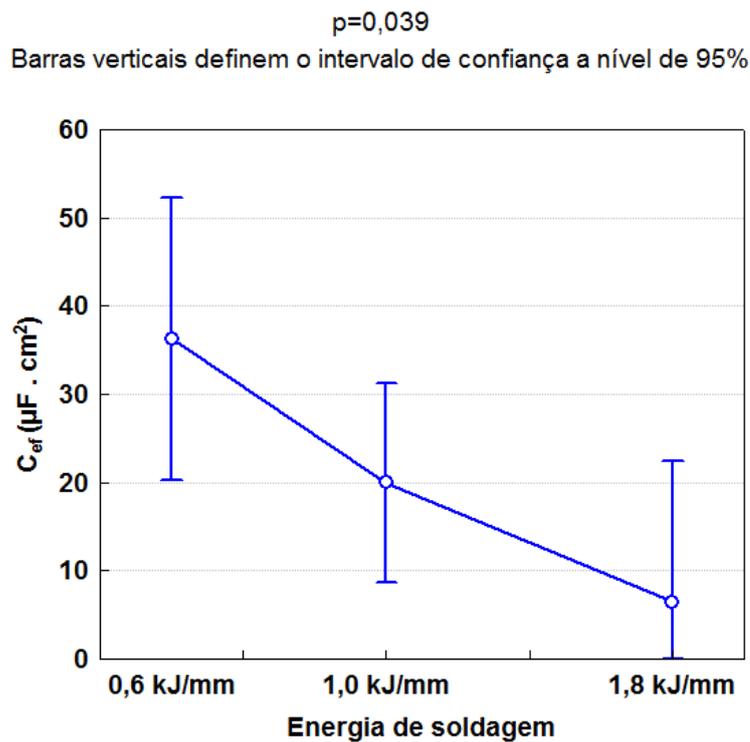


Figura 99. Variação da C_{ef} com o aumento da energia de soldagem para as amostras da região do reforço.

O aumento da energia de soldagem resultou no aumento da resistência à polarização da região do reforço das juntas. Este resultado pode estar associado ao menor teor de ferrita na ZF, resultando em uma microestrutura mais equilibrada.

Por outro lado, vale lembrar que as amostras retiradas das juntas para a realização do ensaio eram compostas também pela ZAC, e o aumento do nível de energia de soldagem provocou um maior teor de ferrita nesta região. Assim, acredita-se que o aumento da resistência à polarização devido à utilização de maiores níveis de energia de soldagem também esteja associado à precipitação de nitretos, tanto na ZF quanto na ZAC. Conforme já discutido, maiores níveis de energia de soldagem resultam em uma redução na velocidade de resfriamento e conseqüentemente um maior tempo disponível para a difusão de N para a austenita, reduzindo a precipitação de nitretos. Contudo este resultado não pôde ser comprovado pois, assim como foi comentado anteriormente, não foi possível realizar uma quantificação destes precipitados pela técnica de análise de imagens devido à reduzida dimensão destes

Pela Figura 99, onde é traçada a curva da variação de C_{ef} pela energia de soldagem, nota-se que o aumento da energia de soldagem resulta na diminuição da capacitância. Como o C_{ef} representa a capacitância do filme de óxido na superfície do metal, este parâmetro é relacionado à espessura (d) deste filme através da Equação 11:

$$C_{ef} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde ϵ é a permissividade dielétrica do filme e ϵ_0 é a constante da permissividade dielétrica no vácuo ($\epsilon_0=8,8524 \cdot 10^{-14}$ F/cm). Desta forma, a redução da capacitância pode ser entendida como um aumento da espessura do filme de óxido protetor, ou seja, a menor capacitância representa um aumento na resistência à corrosão do metal ⁵⁹. Assim, o efeito da energia de soldagem sobre a resistência à corrosão nas amostras da região do reforço das juntas soldadas também pode ser expressado pela avaliação da capacitância efetiva.

Na Figura 100, na Figura 101 e na Figura 102 são apresentados os diagramas de Nyquist dos ensaios realizado nas amostras da raiz das juntas. As curvas obtidas pelas amostras para esta região também foram simuladas e o circuito equivalente de Randles, com a utilização do EFC, foi bem ajustado.

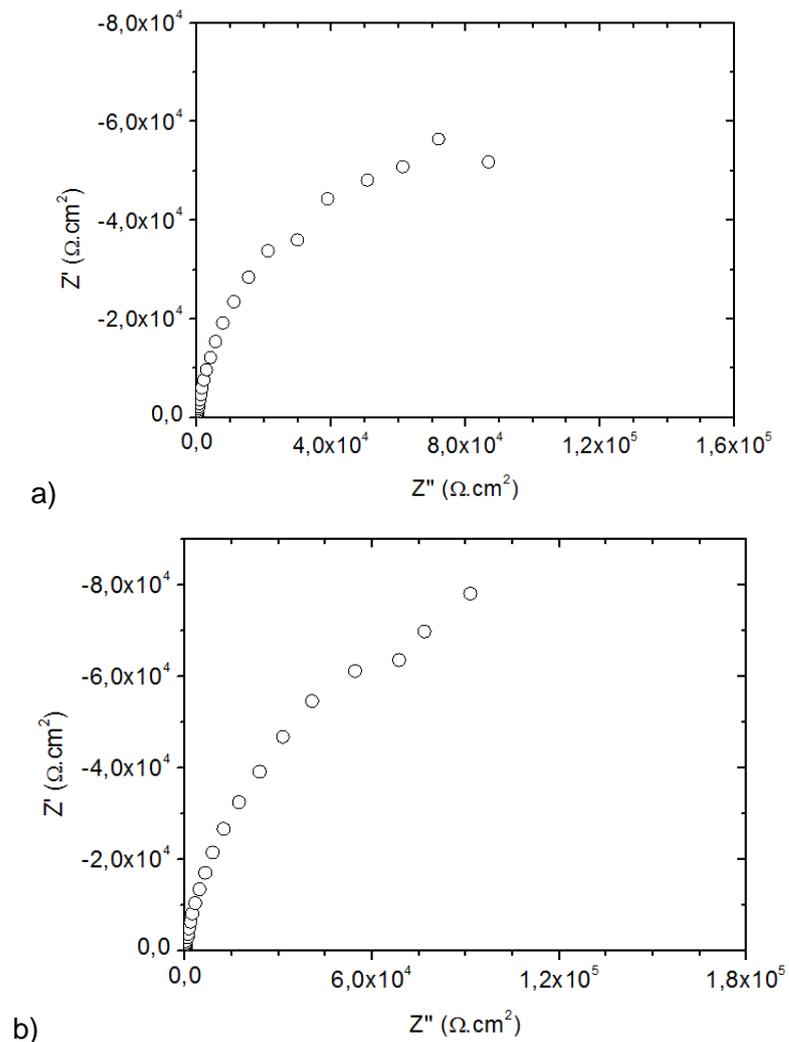


Figura 100. Diagramas de Nyquist dos ensaios realizados em amostras da raiz das condições a) J1 e b) J2.

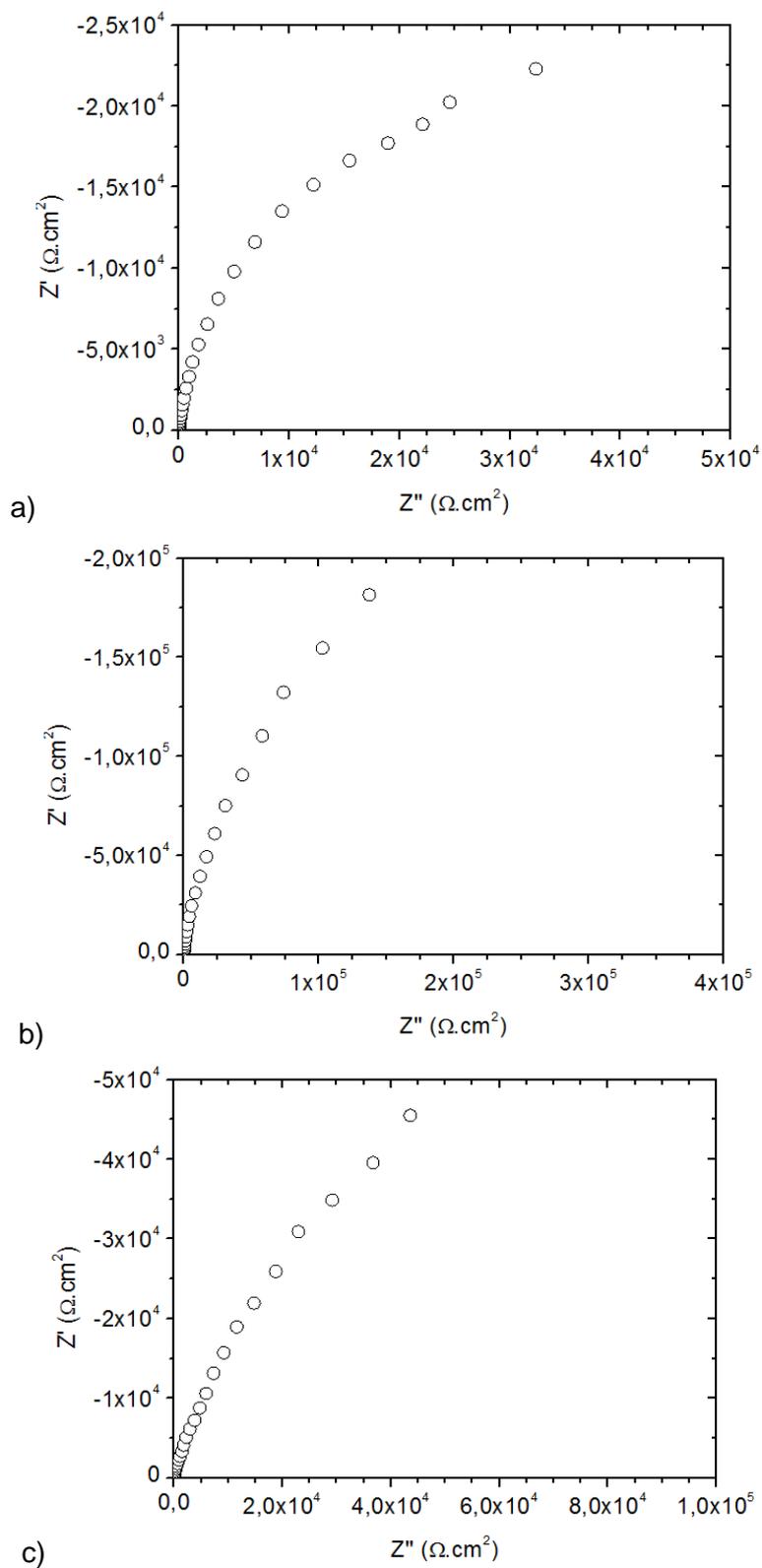


Figura 101 Diagramas de Nyquist dos ensaios realizados em amostras do reforço das condições a) J3, b) J4 e c) J5..

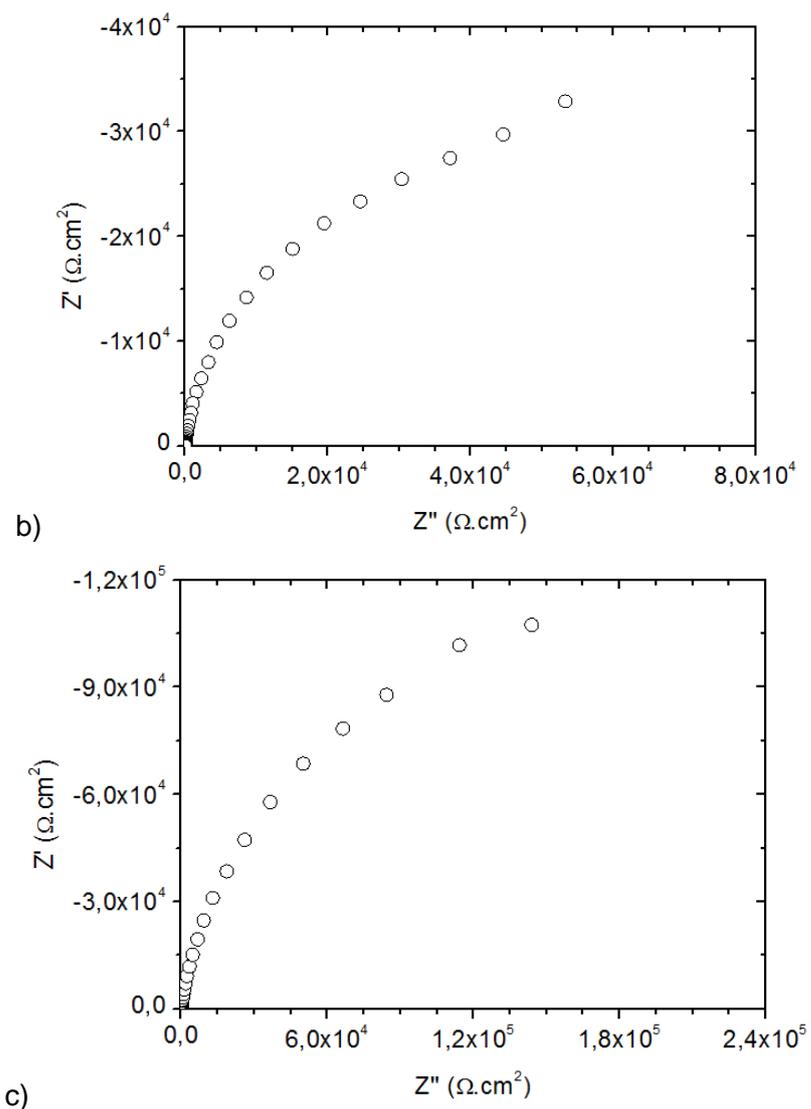


Figura 102 Diagramas de Nyquist dos ensaios realizados em amostras do reforço das condições a) J6, b) J7 e c) J8.

Na Tabela 45 são apresentados os valores de R_p e C_{ef} obtidos para cada condição. Os dados obtidos pela ANOVA são apresentados na Tabela 46.

Tabela 45. Média e desvio-padrão dos valores de R_p e C_{ef} obtidos por meio da simulação dos resultados do ensaios das amostras da região da raiz.

Amostra	R_p ($M\Omega \cdot cm^2$)	C_{ef} ($\mu F \cdot cm^2$)
J1	0,163 \pm 0,03	25,70 \pm 20,16
J2	0,160 \pm 0,02	23,11 \pm 7,07
J3	0,176 \pm 0,04	48,85 \pm 4,60
J4	0,300 \pm 0,09	27,60 \pm 7,91
J5	0,202 \pm 0,00	4,67 \pm 0,85
J6	0,252 \pm 0,06	2,82 \pm 0,70
J7	0,287 \pm 0,03	6,40 \pm 3,21
J8	0,279 \pm 0,06	18,21 \pm 4,17

Tabela 46. Resultado da ANOVA dos valores de R_p e C_{ef} obtidos pela simulação do ensaio de impedância das amostras da região da raiz.

Parâmetro	Fator	F	p
R_p	Energia de soldagem	5,125	0,022
	Gás de proteção	0,001	0,966
	Formato de onda	2,207	0,161
C_{ef}	Energia de soldagem	0,071	0,931
	Gás de proteção	5,202	0,040
	Formato de onda	0,987	0,338

Observa-se que para o R_p , a energia de soldagem influenciou de forma estatisticamente significativa. Pelo gráfico da Figura 103, nota-se que o aumento do nível de energia de soldagem resultou em uma maior resistência à polarização da região da raiz das juntas. Novamente, assim como foi associado à região do reforço, acredita-se que este resultado decorra do melhor balanceamento da ZF, como foi medido pela análise de imagens, e na menor precipitação de nitretos, conforme foi observado qualitativamente.

Em relação ao valor de C_{ef} , a ANOVA indicou que somente o gás de proteção foi o fator de controle que influenciou de forma estatisticamente significativa. A variação da C_{ef} pela mudança na composição química do gás é mostrado no gráfico da Figura 104. Nota-se que houve uma redução do valor de C_{ef} com a utilização do gás de proteção com composição Ar + 38% He + 2% CO₂, indicando uma melhor resistência à corrosão nas amostras onde esta mistura foi utilizada. Em relação ao teor de ferrita da ZF, este resultado também é coerente já que a utilização do gás de proteção com adição de He resultou no menor teor de ferrita, sendo ainda o fator que mais influenciou estatisticamente este parâmetro.

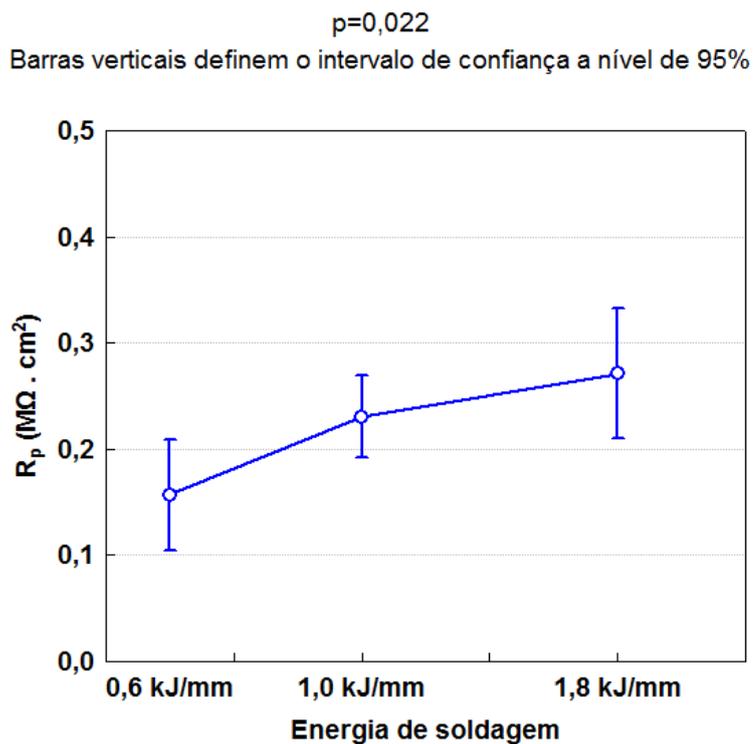


Figura 103. Variação de R_p com o aumento da energia de soldagem para as amostras da região da raiz.

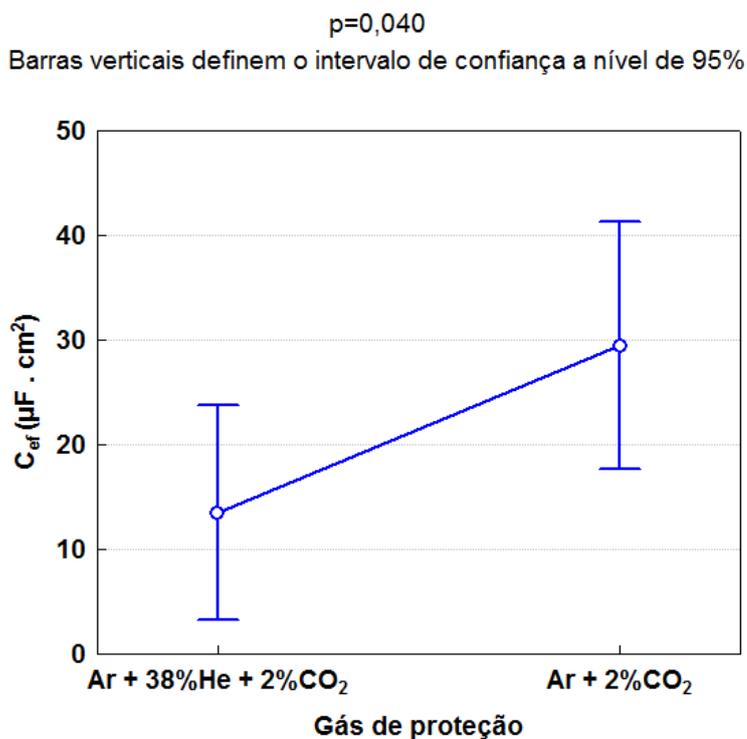


Figura 104. Alteração da C_{ef} com a mudança na composição química do gás de proteção para as amostras da região da raiz.

Capítulo 5 - Considerações Finais

Os resultados deste trabalho mostraram que na soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32750 pelo processo MIG/MAG, a energia de soldagem é o principal fator a ser considerado quando se analisa o balanço de fases na ZF e na ZAC. Porém esta característica depende da região da junta. Para os parâmetros utilizados neste trabalho, o teor médio de ferrita na região da raiz das juntas se mostrou dependente também do gás de proteção e da forma de onda utilizados no segundo passe.

A característica morfológica dos precipitados formados indica que estes se tratam de nitretos. Apresentaram-se na ZAC em todas as condições soldadas, porém com mais intensidade na região do reforço das juntas. Também foi possível observar a presença destes nas condições onde se teve um alto teor médio de ferrita na ZF. Porém, a presença destes é bem menor quando comparada com a ZAC. Um aspecto bastante favorável foi o fato de não ter sido observada a presença de fase σ nestas regiões, nem mesmo nas juntas soldadas nas condições de maior energia de soldagem (1,8 kJ/mm).

Em relação à presença de austenita secundária, foi observada uma relação não linear em relação à energia de soldagem na região do reforço das juntas, o que é um resultado importante a ser considerado na seleção de parâmetros a fim de evitar a presença desta fase. Apesar de se ter detectado o baixo teor de Cr em relação à austenita primária, esta fase não se mostrou susceptível ao ataque corrosivo através dos ensaios de polarização realizados em eletrólito 3,56% NaCl. Na verdade, a análise das superfícies das amostras após os ensaios sugerem que a formação dos pites é relacionada à presença dos nitretos previamente precipitados, quase sempre na ZAC das amostras.

Os pites nucleados atingiram a estabilidade com o aumento da temperatura do eletrólito, porém não foi possível determinar a condição mais favorável já que os potenciais de pite obtidos foram muito próximos em todas as condições. Este resultado sugere que a técnica de polarização eletroquímica não apresenta sensibilidade suficiente para avaliar as condições e regiões das juntas soldadas. Desta forma, outras técnicas, como a determinação da temperatura crítica de pite (TCP), podem obter melhor desempenho na determinação da resistência à corrosão por pites.

O particionamento químico entre as fases α e γ resulta em uma condição na qual o pite se propaga através da fase ferrítica, tanto na ZAC como na ZF. De fato, a análise através do cálculo do PREN destas fases apresentou-se compatível com este resultado.

Os resultados obtidos pela EIE mostraram que a resistência à corrosão da região do reforço das juntas se mostrou relacionada ao teor médio de ferrita da ZF. O aumento da energia, que gerou microestruturas mais balanceadas, provocou um aumento dos valores de resistência à polarização.

Considerando-se as análises realizadas neste trabalho, com exceção do resultado do balanço de fases na região da ZAC, a soldagem com o nível de energia mais alto (1,8 kJ/mm) apresentou as melhores condições em relação à microestrutura e aos ensaios de corrosão. A preocupação na utilização de níveis elevados de energia de soldagem dos AISD está relacionada à ferritização da ZAC e a precipitação de fase σ (que não foi observada). Outro aspecto também importante a ser considerado é que a utilização de níveis de energia de soldagem elevados aumentam a penetração e a taxa de deposição do metal de adição, reduzindo a presença de descontinuidades e aumentando a produtividade na soldagem de juntas. Porém, uma avaliação da resistência mecânica se faz necessária para se possa quantificar o possível prejuízo provocado pela maior ferritização na ZAC.

Capítulo 6 - Conclusões

As conclusões sobre o estudo do efeito dos fatores de controle na soldagem multipasse em juntas do aço inoxidável superduplex UNS S32750 pelo processo MIG/MAG, são apresentadas a seguir.

6.1 - Caracterização microestrutural:

- A energia de soldagem foi o fator que mais influenciou no teor de ferrita da região do reforço das juntas, onde o aumento da energia de soldagem resulta em uma microestrutura melhor balanceada ZF.
- Na região da raiz, o maior nível de energia no segundo passe, a utilização de corrente contínua e a mistura gasosa Ar + 38% He + 2%CO₂ tende a fornecer uma microestrutura melhor balanceada na ZF.
- Na ZAC, o aumento da energia produz um efeito contrário ao da ZF, no qual há uma maior formação de ferrita nas regiões do reforço e raiz das juntas.
- A quantidade de ilhas de γ_2 na interface entre os dois últimos passes mostrou, em média, uma relação não linear com a energia de soldagem, onde há uma maior precipitação desta fase com a utilização do nível de energia de 1,0 kJ/mm.
- As condições de reaquecimento não foram suficientes para que fosse observada a precipitação de fase σ na ZAC.
- Apesar da mudança no balanço microestrutural da ZF dependendo da condição soldada, não houve uma diferença relevante no particionamento químico de Cr, Ni e Mo entre as fases α e γ .
- O particionamento químico entre as fases α e γ dos elementos de liga Cr, Ni, e Mo é mais pronunciado na ZAC.

6.2 - Ensaio de corrosão:

- Ensaio de polarização potenciodinâmica com a temperatura do eletrólito a 45°C não foram suficientes para ocasionar a formação de pites estáveis nas amostras das regiões do reforço e raiz das juntas soldadas.
- Ensaio de polarização potenciodinâmica com a temperatura do eletrólito a 70°C resultaram na redução dos potenciais de quebra e na formação de pites estáveis em todas as condições avaliadas. Contudo, não foi possível apontar a melhor condição.
- A formação dos pites estáveis ocorreu na ZAC de todas as condições avaliadas a 70°C e somente na ZF de amostras do reforço das juntas soldadas nas condições J2 (energia de soldagem 0,5 kJ/mm; corrente pulsada e mistura gasosa Ar + 2%CO₂) e J5 (energia de soldagem de 1,0 kJ/mm, corrente contínua e mistura gasosa Ar + 38%He + 2%CO₂).
- Nos resultados obtidos por EIE, o aumento da energia de soldagem provocou uma maior resistência à corrosão da região do reforço das juntas soldadas. Este resultado foi obtido por meio do ajuste de circuitos equivalentes por simulação computacional.
- Ainda de acordo com os resultados obtidos por EIE na região da raiz, o aumento da energia de soldagem e a utilização da mistura gasosa Ar + 38%He + 2%CO₂ foram os fatores que influenciaram positivamente no aumento da resistência à corrosão.

Capítulo 7 - Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar a quantificação do teor de ferrita das regiões das juntas soldadas por métodos magnéticos, como o ferritoscópio.
- Identificação e quantificação das fases intermetálicas precipitadas na ZAC das juntas soldadas utilizando MET e EBSD.
- Realizar ensaios para avaliar as propriedades de resistência mecânica das regiões das juntas soldadas, como a microdureza e a tenacidade.
- Medição de tensões residuais nas juntas soldadas.
- Realizar ensaios eletroquímicos nas amostras das juntas soldadas utilizando um eletrólito mais agressivo, reduzindo o pH da solução 3,56% NaCl pela adição de HCl e H₂SO₄.
- Realizar ensaios eletroquímicos para a determinação da Temperatura Crítica de Pite das juntas soldadas.
- Realizar a soldagem de juntas nos níveis de energia utilizados utilizando um gás de proteção que contenha nitrogênio em sua composição.

Capítulo 8 - Referências bibliográficas

1. NILSSON, J.-O.; Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. v. p. 685-700, out. 1992.
2. NILSSON, J.-O.; CHAI, G.; KIVISÄKK, U.; Recent development of duplex stainless steels. R&D Centre, Sandvik Materials Technology. Sweden, 2007.
3. RAMIREZ, 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.
4. 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.
5. 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.
6. KARLSSON, L. Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels and weld metals: metallurgy, influence on properties, welding and testing aspects. *WRC Bulletin*. #438, 1999.
7. LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D. J.; *Welding metallurgy of stainless steels*. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons. Hoboken, 2005.
8. 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.
9. MUÑOZ, C.; PAÚL, A.; GALLARDO, A.; ODRIUZOLA, J. A.; Mechanical properties and corrosion resistance of W bearing superduplex stainless steels. *Proceedings of the 6th European Stainless Steel Conference*. Helsinki, 2008.
10. BERNHARDSSON, S.; The corrosion resistance of duplex stainless steel, In: *DSS. Conference*, 1991, Beaune. *Proceedings of the DSS Conference*, p.185 out. 1991.
11. TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B; SUN, T; XU, J; LI, J; Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization*, v. 50, p. 1049-1054, abril 2009.
12. JEON, S. K.; KIM, S.T.; LEE, I. S.; PARK, J. H.; KIM, K. T.; KIM, J. S.; PARK, Y. S.; Effects of copper addition on the formation of inclusions and the resistance to pitting

- corrosion of high performance duplex stainless steels, *Corrosion Science*. v. 53, p. 1408-1416, jan. 2011.
13. RYAN, M. P.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B. M.; MCPHAIL, D. S.; Why stainless steel corrodes, *Nature*. v. 415, p. 770, fev. 2002.
 14. NEWMAN, R. C.; COTTIS, R. A.; Stress corrosion cracking of duplex stainless steels. Corrosion and protection centre, UMIST. 1993.
 15. 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.
 16. 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.
 17. 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.
 18. 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.
 19. COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. Editora Blucher. 2008.
 20. KOU, S.; *Welding metallurgy*. Segunda edição. Hoboken: John Wiley & Sons. Hoboken, 2003.
 21. EASTERLING K.; *Introduction to the physical metallurgy of welding*. Segunda edição. Londres: Butterworth-Heinemann, 1992.
 22. GRANJON, H.; *Fundamentals of welding metallurgy*. 1 ed. Londres: Abington Publishing, 1991.
 23. TSAI, C.L.; TSO, C.M. Heat flow in fusion welding. *Welding, Brazing and soldering, ASM Handbook*, v. 6, 10ª ed, ASM International, USA, p. 7-18, 1993.
 24. 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.

25. 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.
26. 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.
27. 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
28. LILJAS, M. The welding metallurgy of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels 94, Glasgow-Scotland, 1994.
29. LIAO, J. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. ISIJ international v.41, p.460-467, 2001.
30. 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
31. 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.
32. 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.
33. LI, X.; Miodownik, P.; Saunders, N.; Modelling of materials properties in duplex stainless steels. Materials and science technology, v.18, 2002.
34. 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.
35. KARLSSON, L.; BENGTTSSON, 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.
36. 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.

37. 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.
38. 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.
39. ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRISB, E.; PLAUTA, R.L.; PADILHA, A.F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials chacterization*, 2009.
40. 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.
41. MONTGOMERY, D. C.; Design and analysis of experiments. 7 ed. New Jersey. John Wiley and Sons, 2009.
42. ALBUQUERQUE, V. H. C. D., CORTEZ, P. C., ALEXANDRIA, A. R. D., AGUIAR W. M., SILVA, C. C.; Sistema de segmentação de imagens para segmentação de microestruturas em metais utilizando redes neurais artificiais. *Revista Matéria*. v. 12, n. 2, p. 394-407, 2007.
43. ASTM E1245-03; Standard practice for determining the inclusion or second-phase constituent content of metals by automatic image analysis. ASTM International, 2003.
44. ASTM E1382-97; Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. Astm International, 2010.
45. ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; Electrochemical impedance spectroscopy. New Jersey. John Wiley and Sons, 2008.
46. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications. 2 ed. New Jersey. John Wiley and Sons, 2005.
47. PALMER, T. A., ELMER, J. W., BABU, S. S.; Observations of ferrite/austenite transformations in the heat affected zone of 2205 duplex stainless steel spot welds using time resolved X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering A*. v. 374, n. 2, p. 307-321. 2004.
48. ECKENROD, J. J., PINNOW, K. E. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel. In: *New Developments in Stainless Steel Technology*. p. 77-87, 1984.

49. DNV-RP-F112; Design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection. DET NORSKE VERITAS, 2008.
50. 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.
51. WESTIN, E. M.; Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101[®]. Estocolmo, 2010. Tese (Doutorado) – Royal Institute of Technology.
52. OLSSON, C. –O. A., Landolt, D.; Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1093-1104. 2003.
53. 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.
54. DONG, C., LUO, H., XIAO, K., SUN, T., LIU, Q., LI, X.; Effect of temperature and Cl⁻ concentration on pitting of 2205 duplex stainless steel. *Journal of Wuhan University of Technology - Materials science edition*, v. 26, n. 4, p. 641-647. Ago, 2011.
55. 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.
56. 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.
57. ASTM G150 – 99; Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels. ASTM International, 2010.
58. BETOVA, I.; BOJINOV, M.; LAITINEN, T.; MAKELA, K.; POHJANNE, P.; SAARIO, T.; The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels - I. Experimental results and modelling procedure, *Corrosion Science*, v. 44, p. 2675-2697. Março, 2002.
59. STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A.; Fundamentals of electrochemical corrosion. ASTM International, 2000.
60. LAYCOCK, N.J., MOAYED, M.H., NEWMAN, R.C.; Metastable pitting and the critical pitting temperature. *Journal of electrochemical society*, v. 145, n. 8, p. 2622-2628. Ago, 1998.

61. MOAYED, M.H., NEWMAN, R.C.; Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature. *Corrosion science*, v. 48, n. 4, p. 1004-1018. Abril, 2006.
62. CERVO, R., FERRO, P., TIZIANI, A.; ZUCCHI, F. Annealing temperature effects on superduplex stainless steel UNS S32750 welded joints. II: pitting corrosion resistance evaluation. *Journal of Materials Science*, v.45, p. 4378-4389. Fev, 2010.
63. KIM, S. T., JANG, S. H., LEE, I. S., PARK, Y. S.; Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyperduplex stainless steel welds. *Corrosion Science*, v. 53, n. 5, p. 1939-1947. Maio, 2011.
64. HIRSCHORN, B., ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., VIVIER, V., FRATEUR, I., MUSIANI, M.; Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica acta*, v. 55, p. 6218-6227. Nov, 2009.
65. ASTM G106-89, Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements. ASTM International, 2010.

ANEXO

Associação por circuitos equivalentes na impedância eletroquímica

Um processo eletroquímico pode ser frequentemente modelado por um circuito linear de elementos como resistores, capacitores, e indutores. Por exemplo, um processo de corrosão por si próprio pode ser modelado geralmente como um ou mais resistores. A técnica de modelar um processo de corrosão por esta maneira permite a aplicação de um atributo prático da técnica de impedância eletroquímica. Tal modelagem pode facilitar o entendimento e levar a uma melhor previsão das taxas de corrosão e comportamento de corrosão em geral de uma liga em um determinado ambiente.

A técnica é composta basicamente pelo resultado do sinal de corrente após à aplicação da tensão no sistema em forma de ondas em várias frequências. A corrente direta pode ser vista como a corrente gerada no limite de frequência zero. Sob estas condições a lei de Ohm pode ser escrita como ⁶⁵:

$$E = I \times R \qquad \text{Eq. A.1}$$

Neste caso, o fator de proporcionalidade relacionando a corrente (I) com a tensão elétrica (E) é composta por um ou mais resistores (R). Quando a frequência não é nula, a lei de Ohm se torna:

$$E = I \times Z \qquad \text{Eq. A.2}$$

Sob estas condições, a impedância é representada pelo fator de proporcionalidade Z , e é composta de todos os elementos que podem impedir ou se opor a corrente. A magnitude da resistência ou oposição à corrente criada por alguns destes elementos, como por exemplo capacitores e indutores, é dependente da frequência. A magnitude da oposição criada pelo resistor é independente da frequência ⁶⁵.

A técnica pode ser mais facilmente descrita em termos de uma resposta a frequência de um sinal de entrada. Quando uma onda de tensão senoidal é aplicada em um circuito composto por somente um resistor, a corrente resultante é também uma onda senoidal de mesma frequência com o mesmo ângulo de fase, mas com uma amplitude que difere por uma quantidade determinada por um fator de proporcionalidade (Equação A.1). Por outro lado, se o circuito consiste de capacitores e indutores, a corrente

resultante não somente difere na amplitude, mas é também defasado. Há então uma defasagem do ângulo de fase (Figura A.1).

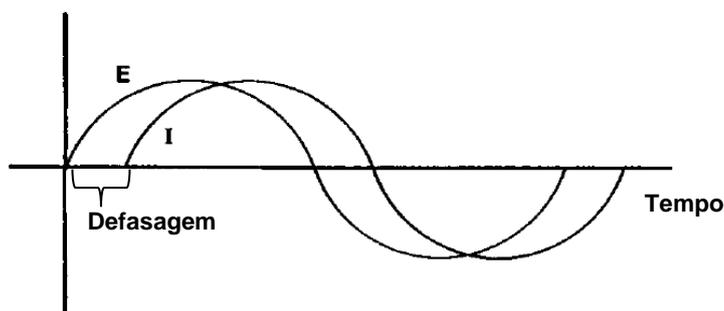


Figura A.1. Ondas senoidais de tensão e corrente alternadas.

A associação destes elementos a um sistema eletroquímico é conhecida como associação por circuitos equivalentes. Em ligas com boa capacidade passivadora em um determinado ambiente, o circuito equivalente comumente utilizado para modelar o processo corrosivo é o chamado circuito de Randles (Figura A.2), que é composto por uma associação em paralelo de uma capacitância (C_d) e uma resistência (R_p), associados em série com outra resistência (R_e). Neste circuito, C_d representa a capacitância do filme de óxido formado na interface do metal (camada passiva), enquanto que R_p e R_e representam as resistências à transferência de carga na interface (resistência à polarização) e à transferência de carga no eletrólito, respectivamente. Assim, a impedância é dada pela Equação 7, onde a frequência é representada por ω ^{45, 46}.

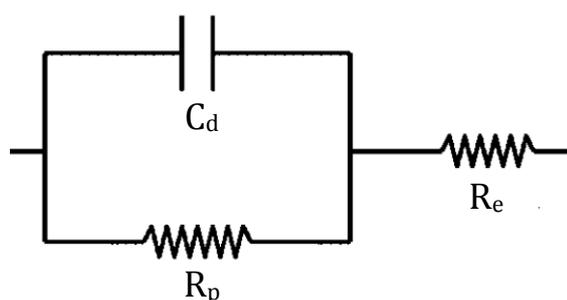


Figura A.2. Circuito de Randles.

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_p}{1 + (i\omega)C_d R_p} \quad \text{Eq. A.3}$$

O circuito de Randles é o mais simples de ser associado, já que é representado por somente um arco no diagrama de Nyquist (plano imaginário, Z' x Z'') em toda a faixa de

frequência, denominado arco capacitivo. Assim, este circuito possui somente uma constante de tempo (Equação 8) ^{45, 46}.

$$\tau = R_p C_d \quad \text{Eq. A.4}$$

Geralmente, na associação do circuito de Randles às curvas de impedância eletroquímica, a curva calculada é melhor ajustada à experimental quando em vez de se ter um elemento capacitivo ideal (C_d) tem-se um outro elemento. Neste contexto, é aplicado o elemento de fase constante (EFC). Fisicamente, o EFC representa uma relaxação da constante de tempo e pode surgir devido a não homogeneidades na superfície do eletrodo, como por exemplo a distribuição da espessura, defeitos e porosidades do filme de óxido. Desta forma, a consideração desta relaxação da constante de tempo resulta na substituição de C_d por dois parâmetros na resposta da impedância, Q e α (Equação 9). O parâmetro α assume valores entre 0 e 1, e a comparação com a Equação 7 mostra que o parâmetro Q se torna equivalente à C_d quando o valor de α é igual a 1. ⁴⁵

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_p}{1 + (i\omega)^\alpha Q R_p} \quad \text{Eq. A.5}$$