



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

**CAROLINY GOMES DE OLIVEIRA**

**SOLDAGEM MULTIPASSE E ENVELHECIMENTO TÉRMICO À 475°C DE**  
**TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750**

**FORTALEZA**  
**2019**

CAROLINY GOMES DE OLIVEIRA

SOLDAGEM MULTIPASSE E ENVELHECIMENTO TÉRMICO À 475°C DE  
TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- O46s Oliveira, Carolyn Gomes de.  
Soldagem multipasse e envelhecimento térmico à 475°C de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S32750 / Carolyn Gomes de Oliveira. – 2019.  
299 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.
1. AISD. 2. Soldagem multipasse. 3. Fase alfa linha. 4. Fase R. 5. Corrosão. I. Título.
- CDD 620.11
-

CAROLINY GOMES DE OLIVEIRA

SOLDAGEM MULTIPASSE E ENVELHECIMENTO TÉRMICO À 475°C DE  
TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovada em: 31/07/2019

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere  
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

---

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

A Deus,

Aos meus pais, Edilson e Socorro.

Aos que acompanharam toda minha  
jornada para concretizar esse trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por me capacitar e me fortalecer em tantos momentos difíceis, por todos os planos que o Senhor fez para mim e que são maiores do que eu poderia imaginar.

A meus pais Edilson e Socorro, por serem o melhor exemplo de carácter para me espelhar, pelo esforço para minha formação pessoal e profissional, pelo amor e apoio incondicional durante toda a minha vida, vocês são tudo para mim. A meus irmãos George e Edson pela alegria, companhia e todo amor ao longo destes anos. A minha família composta por avós, tios, madrinha, primos e sobrinha que me apoiam sempre.

Ao Prof. Dr. Cleiton Carvalho da Silva, pela amizade e por estar sempre presente e disponível para me orientar e ajudar, agradeço por todas as contribuições, incentivos e entusiasmo ao longo desse trabalho.

Aos Professores Hélio Cordeiro de Miranda, Marcelo Ferreira Motta e Willys Machado Aguiar pelos conhecimentos e auxílios ao longo deste trabalho, e a todos os membros do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS), em especial a Francisca, Edileusa e Roger por tornarem meus dias mais leves mesmo quando tudo dava errado nos experimentos.

Por toda a equipe de professores do Centro Universitário Uniateneu, em especial ao Professores Francisco Onias O. M. Júnior e Roselena Barreto que acreditaram em mim e no meu trabalho e contribuíram para minha experiência profissional.

A meus amigos, conquistados ao longo da vida, quero agradecer a todo suporte e disponibilidade sempre quando necessários, e tantas orações que recebi, em especial à Julianne, Kamilla, Rafaella, Joelane, Suely e Georgia pela ajuda tão recorrente ao longo desses anos e por compartilharmos as dificuldades da vida de pós-graduandas.

A Universidade Federal do Ceará (UFC), ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) e ao Professor Walney Silva Araújo pelo suporte nos ensaios de corrosão, ao Laboratório de Materiais Avançados e ao Professor Igor Frota de Vasconcelos, ao Gilvane e ao Professor Jean Jefferson pelo auxílio nos ensaios e resultados com Mössbauer. Ao Laboratório de Microscopia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Professor Conrado Ramos Moreira Afonso pelas análises de microscopia e auxílio quando necessário.

A PETROBRAS pelo apoio e investimento, sendo uma empresa parceira neste projeto de pesquisa. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento por parte do projeto Universal 429698/2016-0. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Poços profundos precisam ser cavados se  
você busca por água limpa”  
(Rammstein)



## RESUMO

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são aços bastante utilizados na indústria de petróleo e gás, devido sua alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão. Essas propriedades devem-se ao balanço microestrutural de aproximadamente 50% para as fases ferrita e austenita presentes no aço. Quando esse material é submetido a soldagem e a condições de temperatura que favorecem precipitações de fases secundárias, tais propriedades são reduzidas e afetam a metalurgia do AISD. Neste trabalho a soldagem multipasse de tubos de parede grossa de AISD UNS S32750 que foram soldados pelo processo GMAW em diferentes níveis de energia: 0,5, 1,0 e 2,0 kJ/mm foi avaliada. Além disso, foi estudado o fenômeno de envelhecimento à 475°C nas juntas soldadas para avaliar como a cinética de precipitação de fases nessa condição de temperatura iria ocorrer para diferentes regiões do material soldado e como tal alteração afetaria as propriedades como dureza e, principalmente, resistência à corrosão. Também foi estudado como os níveis de energia de soldagem avaliados poderiam afetar o comportamento do fenômeno de envelhecimento. Após a soldagem dos tubos, as juntas soldadas foram caracterizadas na condição como soldada e, posteriormente amostras foram tratadas termicamente na temperatura de 475°C por diferentes tempos de exposição: 100, 200 e 500 horas. Ambas as condições foram analisadas por diferentes técnicas de microscopia. Foram realizados ensaios de dureza e microdureza para avaliar a evolução do comportamento mecânico. A resistência à corrosão das amostras também foi avaliada por técnicas eletroquímicas e de imersão. Percebeu-se que nesta faixa de temperatura foram precipitadas as fases alfa linha ( $\alpha'$ ) e, para tempos mais longos houve ainda a formação da fase R. Foi possível identificar uma grande diferença na cinética de precipitação destas fases secundárias para as regiões da solda (ZAC e ZF) quando comparadas com o metal de base (MB). Foi observado que a energia de soldagem tem influência na cinética de precipitação e na performance da junta soldada, sendo comprovado experimentalmente que quanto menor a energia de soldagem utilizada maior a intensidade de precipitação das fases alfa linha ( $\alpha'$ ) e fase R, e que esse comportamento está relacionado à alguns fatores, dentre os quais, à diferença de composição química, em especial ao teor de Ni, à maior quantidade de ferrita no metal de solda, à heterogeneidade química da ferrita na solda em nível nanométrico, e à tensões residuais que irão afetar a reatividade química.

**Palavras-chave:** AISD, soldagem multipasse, fase alfa linha, fase R, corrosão.

## ABSTRACT

Superduplex stainless steels (SDSS) are steels widely used in the oil and gas industry due to their high mechanical strength and high corrosion resistance. These properties are due to the microstructural balance of approximately 50% for the ferrite and austenite phases present in the steel. When such material is subjected to welding and high temperature conditions which favor secondary phase precipitations, such properties are reduced as consequence of metallurgical changes. In this thesis, the multipass girth welding of UNS S32750 super duplex stainless steels thick wall pipes were joined by the GMAW process at different welding heat input levels: 0.5, 1.0 and 2.0 kJ/mm was evaluated. In addition, the 475°C aging phenomenon was studied, aiming to evaluate how the alpha prime ( $\alpha'$ ) phase precipitation kinetics at this temperature would occur for different weld regions, considering fusion zone and base metal. Besides that, how this 475°C aging would affect the properties such as hardness and, especially, corrosion resistance of the welded joint. It was also studied how welding energy levels evaluated could affect the behavior of the aging phenomenon. After welding the pipes, the welded joints were characterized in as-welded condition and afterwards samples were heat treated at the temperature of 475 ° C for different exposure times: 100, 200 and 500 hours. Both conditions were analyzed by different microscopy techniques. Hardness and microhardness tests were performed to evaluate the evolution of the mechanical behavior. The corrosion resistance of the samples was also evaluated by electrochemical and immersion tests. It was observed that in this temperature range  $\alpha'$  phases were precipitated and for the longer time (500 h) the formation of R phase also occurred. It was possible to identify a great difference in the precipitation kinetics of these secondary phases for the regions of the weld (HAZ and FZ) when compared with the base metal (BM). The welding heat input has influenced the precipitation kinetics and the performance of the welded joint, being experimentally proved that the lower the welding heat input used the higher will be the intensity of  $\alpha'$  phase and phase R precipitation. This behavior is related to some factors, among them, the differences in chemical composition, especially concerning the Ni content, the higher amount of ferrite in the weld metal, the nano chemistry inhomogeneity associated with microsegregation, and residual stresses that will also affect the chemical reactivity.

**Keywords:** AISD, multipass welding, alpha line phase, R phase, corrosion

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Microestrutura típica do aço inoxidável superduplex UNS S32750. Aumento de 1000x. ....   | 28 |
| Figura 2: Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni. ....  | 29 |
| Figura 3: Comparação da tensão de escoamento dos AISD com o AIA AISI 316L entre a temperatura ambiente e 300°C. ....   | 31 |
| Figura 4: Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) em 6% FeCl <sub>3</sub> (similar ao ensaio ASTM G48). ....  | 33 |
| Figura 5: Diagrama esquemático que mostra as regiões do AID soldado relacionando ao diagrama pseudobinário Fe- Cr- Ni. ....  | 36 |
| Figura 6: Microestrutura de um AISD soldado a 0,5kJ/mm nas regiões de solda da ZF e ZAC. ....  | 37 |
| Figura 7: Diagrama esquemático de um ciclo térmico genérico na ZAC de um AID. ....   | 38 |
| Figura 8: Representação esquemática da evolução microestrutural na ZAC durante a soldagem. ....  | 39 |
| Figura 9: Diagrama TTT esquemático de precipitação de fases secundárias nos AID. ....  | 41 |
| Figura 10: Diagramas para o UNS S32750 (SAF 2507) dos trabalhos de NILSSON e Wilson que foram implantados no JMatPro por LI <i>et al</i> , 2002. a) Diagrama de equilíbrio b) Diagrama TTT calculado para o início da formação da fase sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ), em que os símbolos representam resultados experimentais de NILSSON e WILSON. c) Diagrama TTT para o início da formação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ) .... | 42 |
| Figura 11: Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em um aço inoxidável duplex. ....  | 46 |
| Figura 12: Efeito do teor de nitrogênio e da fração de ferrita na quantidade de Cr <sub>2</sub> N precipitado na ZAC de um AID. ....   | 48 |
| Figura 13: Austenita secundária formada nos limites das fases ferrita/austenita no SAF 2507 após o envelhecimento por 3 min e a 900°C. ....  | 49 |
| Figura 14: Curva TTT para o AISD UNS S32750. ....  | 50 |
| Figura 15: Micrografia TEM e padrão SAD mostrando a fase R em aço inoxidável superduplex 25Cr-7Ni-4Mo, envelhecida a 600 °C por 120min. após tratamento de solubilização a 1050°C por 30min. (a) imagem em campo claro, (b) padrão de difração de área selecionada [241] e indexação de SAD. ....  | 51 |
| Figura 16: Diagrama TTT para a precipitação da alfa linha. ....  | 52 |
| Figura 17: Análise com MET mostrando os precipitados presentes na matriz ferrítica no AID 22Cr-5Ni tratado a 475°C por 1000 horas. ....  | 53 |
| Figura 18: Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável duplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C. ....  | 55 |
| Figura 19: Espectro obtido para o AISD UNS S31803 a temperatura ambiente. ....   | 56 |
| Figura 20: Fluxograma das etapas que serão realizadas no projeto. ....   | 58 |
| Figura 21: Bancada de soldagem com a junta AISD soldada com 0,5 kJ/mm. ....  | 59 |
| Figura 22: Regiões retiradas para ensaios de resistência à corrosão. ....  | 62 |
| Figura 23: Equipamentos utilizados para os ensaios eletroquímicos. a) TCP - ASTM G150. b) EPR-DL. ....   | 63 |
| Figura 24: Corpo de prova para ensaio de tração segundo a norma ASTM E8. ....  | 65 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 25: Oscilograma obtida da soldagem GMAW pulsado, energia de 1,0 kJ/mm .....   | 68  |
| Figura 26: Esquema com as posições dos termopares na junta a ser soldada.....  | 69  |
| Figura 27: Bancada de soldagem com a junta soldada a 1kJ/mm com termopares .....   | 69  |
| Figura 28: Ciclos térmicos obtidos para o 4 passe para a energia de 1kJ/mm.....  | 70  |
| Figura 29: Macrografia nas regiões em que os termopares foram fixados. a) Termopar A2. b) Termopar B2 .....  | 71  |
| Figura 30: Juntas soldadas de AISD. a)0,5kJ/mm. b)2,0kJ/mm .....   | 72  |
| Figura 31: Macrografia do AISD na condição como soldado. a) 0,5kJ/mm. b)1,0kJ/mm. c) 2,0kJ/mm.....   | 73  |
| Figura 32: Microestrutura do AISD soldado a 2,0 kJ/mm.....   | 75  |
| Figura 33: Morfologias encontradas para a fase austenita na zona fundida. ....   | 76  |
| Figura 34: Precipitados presentes na ZAC da raiz do AISD soldado a 0,5kJ/mm.....   | 77  |
| Figura 35: Precipitados presentes na ZAC da raiz do AISD soldado a 2,0 kJ/mm. Aumento em 200x. ....  | 79  |
| Figura 36: Microestrutura do AISD soldado com 2 kJ/mm. Região da ZF do passe de enchimento. a)Aumento de 200x. b)Aumento de 500x. ....   | 80  |
| Figura 37: AISD soldado a 2,0kJ/mm na região de enchimento .....   | 82  |
| Figura 38: AISD soldado a 2,0kJ/mm na região de enchimento .....   | 83  |
| Figura 39: Presença de cadeias na interface da ferrita/austenita.....  | 84  |
| Figura 40: Quantificação no SVRNA a) microestrutura obtida por MO. B) Imagem da quantificação .....  | 85  |
| Figura 41: Análise de variância do percentual de ferrita da ZF da raiz do AISD para diferentes níveis de energia. a) SVRNA. b) ImageJ. c) Ferritoscópio .....                                    | 87  |
| Figura 42: Análise de variância do percentual de ferrita da ZF do enchimento do AISD para diferentes níveis de energia. a) SVRNA. b) Image J. c) Ferritoscópio. ....                             | 89  |
| Figura 43: Análise estatística do percentual de ferrita da ZF do acabamento do AISD para diferentes níveis de energia. a) SVRNA. b) Image J. c) Ferritoscópio. ....                              | 90  |
| Figura 44: Austenita secundária presente no AISD. a) aumento de 2000x. b) aumento de 5000x.....  | 92  |
| Figura 45: EDS para o enchimento do AISD soldado a 2kJ/mm. a) região analisada. b) espectro na ferrita. c)espectro na austenita d) espectro da austenita secundária.....                         | 92  |
| Figura 46: Análise do ponto de possível precipitação da fase sigma a) ponto brilhante encontrado no modo BSE b) espectro de EDS na região mais brilhante ...                                     | 94  |
| Figura 47: Mapeamento químico de EDS das inclusões presentes no MB do AISD UNS S32750.....   | 95  |
| Figura 48: Inclusões encontradas no AISD. a) Precipitado formado dentro de uma inclusão. b) Inclusão com uma região brilhante no seu interior .....  | 97  |
| Figura 49: Presença de nitretos de cromo na microestrutura do AISD soldado. a) ZAC da raiz de 0,5 kJ/mm. b)ZAC da raiz de 2kJ/mm. c) ZF do acabamento de 0,5kJ/mm. d) aumento em 15000x .....    | 99  |
| Figura 50: Medidas do tamanho dos precipitados de nitretos de cromo na matriz ferrítica do AISD soldado a 1,0 kJ/mm .....  | 100 |
| Figura 51: Crescimento de fases nas inclusões do AISD. a) Precipitação de austenita secundária e possível nitreto em inclusão. b) crescimento de austenita secundária a partir da inclusão ..... | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 52: Imagem de TEM campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 metal de base (BM) em alta magnificação mostrando (a) precipitados nanométricos na matriz de ferrita (Fe- $\alpha$ ) referente a nitretos de cromo e ao fundo a variação de contraste em torno de domínios na escala de ~10 nm. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) na matriz de ferrita mostrando para o eixo de zona $[1\ 1\ 1]_{\text{Fe-}\alpha}$ spots “separados” dos planos (2 -2 0). ..... | 103 |
| Figura 53: a) Micrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, mostrando a presença de nitreto de cromo no aço ISSO 5832-9 solubilizado. b) presença de nitreto de cromo, fase chi e nitreto de nióbio. c) difratograma de Cr <sub>2</sub> N identificado.....  | 104 |
| Figura 54: Espectro de EDS em modo TEM da composição geral da amostra de aço superduplex 2507 metal de base (BM).....   | 105 |
| Figura 55: Imagem de TEM campo claro (BF) em baixa magnificação mostrando (a) precipitados micrométricos na matriz ferrita de 1 a 2 $\mu\text{m}$ com morfologia retangular, alongados de 1 x 3 $\mu\text{m}$ , e um precipitado maior irregular de 5 a 10 $\mu\text{m}$ . (b) Micrografia de TEM-BF ampliada de uma parte da região anterior (a) mostrando precipitados micrométricos e na extremidade da área fina um contorno de grão entre a ferrita (Fe- $\alpha$ )/ austenita (Fe- $\gamma$ ).....  | 106 |
| Figura 56: Imagem de STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) em baixa magnificação mostrando precipitados micrométricos na matriz ferrítica (b) Micrografia de STEM-ADF em maior magnificação mostrando precipitados nanométricos dispersos na matriz ferrítica e linhas de discordâncias (LD) por entre os precipitados. ....   | 107 |
| Figura 57: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado na região de MB. a) 0,5 kJ/mm; b) 1,0 kJ/mm; c) 2,0 kJ/mm. ....  | 108 |
| Figura 58: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado na região de ZF. a)0,5 kJ/mm b)1,0 kJ/mm c)2,0 kJ/mm .....   | 109 |
| Figura 59: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 como soldado na região de MB.....  | 111 |
| Figura 60: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 como soldado na região de ZF. ....   | 112 |
| Figura 61: Alterações no campo magnético hiperfino em Tesla (T) por átomo. ....   | 112 |
| Figura 62: Quantificação da porcentagem da fase ferrita por ImajeJ e o ferro magnético obtido por Mössbauer .....   | 115 |
| Figura 63: Dureza do AISD UNS S32750 soldado com 0,5kJ/mm.....  | 116 |
| Figura 64: Dureza do AISD UNS S32750 soldado com 1,0kJ/mm.....  | 117 |
| Figura 65: Dureza do AISD UNS S32750 soldado com 2,0kJ/mm.....  | 118 |
| Figura 66: Microestrutura da ZAC do Acabamento do AISD soldado a 1kJ/mm. a) MO; b) MEV.....   | 120 |
| Figura 67: Microdureza da ZAC no AISD soldado em três níveis de energia .....   | 121 |
| Figura 68: Microdureza da ZF no AISD soldado em três níveis de energia.....   | 122 |
| Figura 69: Análise estatística da evolução da dureza com a energia de soldagem para região de ZF .....  | 123 |
| Figura 71: Tração uniaxial para o AISD soldado em diferentes níveis de energia....  | 125 |
| Figura 73: Comparativo entre as fraturas dos corpos de prova com energia de 2,0 kJ/mm (a) e as observadas para os corpos de prova soldados com 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm (b). Defeito na zona fundida indicando provável falta de fusão. .  | 127 |
| Figura 74: Amostras antes e depois do ensaio de imersão com cloreto férrico (ASTM G48) para a energia de 0,5 kJ/mm. ....  | 129 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 75: Amostras antes e depois do ensaio de imersão com cloreto férrico (ASTM G48) para a energia de 1,0 kJ/mm. ....   | 130 |
| Figura 76: Amostras antes e depois do ensaio de imersão com cloreto férrico (ASTM G48) para a energia de 2,0 kJ/mm. ....   | 131 |
| Figura 77: Pites da amostra após o ensaio. a) 0,5kJ na região da raiz. b) 1,0kj na região do enchimento. c) 1,0kJ/mm na região de raiz.....  | 133 |
| Figura 78: Pites após ensaio da G48 no AISD soldado na energia de 1,0 kJ/mm.a) ZF da raiz. b) ampliação do item a. c) ZAC da raiz d)ZAC da raiz .....  | 134 |
| Figura 79: Amostras Gleeble após ensaio G48 .....  | 135 |
| Figura 80: Comparativo da perda de massa para GMAW e Gleeble. a) Temperatura de 40°C NORSOV. b) Temperatura crítica de pite.....   | 137 |
| Figura 81: Comportamentos eletroquímicos encontrados durante os ensaios de EPR-DL. a) sem reativação. b) início de perturbação do ensaio. ....   | 138 |
| Figura 82: EPR-DL da ZAC da raiz no AISD soldado a 1,0kJ/mm. a) solução 3. b) solução 4.....   | 141 |
| Figura 83: EPR-DL das amostras simuladas na Gleeble. ....  | 141 |
| Figura 84: Ensaio TCP para a energia de 0,5kJ/mm na ZAC e ZF da raiz.....  | 143 |
| Figura 85: Ensaio TCP para a energia de 1,0 kJ/mm na ZAC e ZF da raiz.....   | 144 |
| Figura 86: Ensaio TCP para a energia de 2,0kJ/mm na ZAC e ZF da raiz.....  | 145 |
| Figura 87: OCP para região de ZAC no AISD soldado .....  | 147 |
| Figura 88: OCP para a região de ZF do AISD soldado .....   | 148 |
| Figura 89: OCP para a região de MB do AISD soldado .....   | 149 |
| Figura 90: Polarização do AISD como soldado na energia de 0,5kJ/mm. a) ZAC; b) ZF. ....  | 152 |
| Figura 91: Polarização do AISD como soldado na energia de 1,0kJ/mm. a) ZAC; b) ZF. ....  | 153 |
| Figura 92: Polarização do AISD como soldado na energia de 2,0 kJ/mm. a) ZAC; b) ZF. ....   | 154 |
| Figura 93: Influência da Energia nos parâmetros eletroquímicos. a)Icorr da ZAC. b)Icorr da ZF. c)Ecorr na ZAC. d)Ecorr da ZF .....   | 155 |
| Figura 94: Gráficos do ensaio de polarização potenciodinâmica. a)0,5 kJ/mm; b)1,0 kJ/mm; c)2,0 kJ/mm.....  | 157 |
| Figura 95: Análise estatística da densidade de corrente de corrosão na ZAC da Gleeble. ....  | 158 |
| Figura 96: Microestruturas do AISD soldado e tratado termicamente, analisado por MO. a)0,5 kJ tratado por 200 horas regio ZAC da raiz. b) 0,5 kJ tratado por 200 horas região ZF do acabamento. c) 2,0 kJ tratado por 200 horas região ZF da raiz. d) item c ampliado em 1000x .....   | 159 |
| Figura 97: Microestruturas do AISD soldado e tratado termicamente analisado por MEV. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm c) 2,0 kJ/mm.....  | 160 |
| Figura 98: Composição química para AISD soldado 2,0 kJ/mm tratado por 200 horas na região de ZF enchimento .....   | 162 |
| Figura 99: STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) da amostra de aço superduplex 2507 BM com TT de 100 h mostrando (a) precipitados nanométricos na matriz de ferrita (Fe- $\alpha$ ) e ao fundo a variação de contraste em torno de domínios referente à separação de fases entre $\alpha'$ / $\alpha''$ . (b) em alta magnificação a variação de contraste em torno de domínios na escala de ~10 nm da decomposição espinodal das fases $\alpha'$ / $\alpha''$ na matriz de ferrita. .... | 163 |
| Figura 100: AISD UNS S32750 deformado a 15% e tratado termicamente em 500°C por 48 horas. a) grão ferrítico alinhado com o feite de elétrons, paralelo à   |     |

- direção cristalográfica 001, como contraste manchado indicando a presença da decomposição espinoidal. b) Limite da fase ferrita/austenita, o contraste manchado no grão ferrítico está presente também na vizinhança do grão austenítico. ....163
- Figura 101: a) Espectro de EDS em modo TEM da composição geral da amostra de aço superduplex 2507 metal de base (BM) com TT de 100 h. b) Composição química por EDS .....164
- Figura 102: Imagem de STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) em baixa magnificação mostrando precipitados micrométricos na matriz ferrita. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) na matriz de ferrita mostrando para o eixo de zona  $[h\ k\ l]_{Fe-\alpha}$ . (c) SADP da matriz + precipitado micrométrico “rico em cobre” mostrando relação de orientação entre os eixos de zona .....165
- Figura 104: Imagem de STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) em baixa magnificação da amostra de aço superduplex 2507 BM com TT de 100 h mostrando precipitados micrométricos dispersos na matriz. b) Mapeamento químico de EDS para elemento Fe. c) Cr. d) Mn. e) Cu. f) Mo .....166
- Figura 105: TEM em modo (a) campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 ZF com TT de 100 horas mostrando (a) precipitados nanométricos na matriz de ferrita (Fe- $\alpha$ ) e ao fundo a variação de contraste em torno de domínios referente à separação de fases entre  $\alpha'$ /  $\alpha''$ . (b) em maior magnificação a variação dos domínios da decomposição espinodal das fases  $\alpha'$ /  $\alpha''$  na escala de  $\sim 10$  nm. ....167
- Figura 106: Imagem por TEM campo claro e padrão de difração de área selecionada para eixo de zona  $[0\ 0\ 1]$  em liga 3Mo envelhecida por 300 h a 475°C. ....168
- Figura 107: TEM em modo (a) campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 MB com TT de 500 h mostrando em baixa magnificação (a) microestrutura geral em um grão de ferrita (Fe- $\alpha$ ). (b) em maior magnificação precipitados da ordem de 100 nm dispersos na matriz de ferrita e ao fundo os domínios da decomposição espinodal das fases  $\alpha'$ /  $\alpha''$  .....169
- Figura 108: TEM em modo campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 MB com TT de 500 h mostrando a presença de precipitados micrométricos dispersos na matriz ferrítica, e ao fundo os domínios da decomposição espinodal das fases  $\alpha'$ /  $\alpha''$ , em diferentes aumentos.....170
- Figura 109: TEM em modo (a) campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 ZF com TT de 500 h mostrando em baixa magnificação (a) microestrutura geral em um grão de ferrita (Fe- $\alpha$ ). (b) em maior magnificação precipitados da ordem de 100 nm dispersos na matriz de ferrita e ao fundo os domínios da decomposição espinodal das fases  $\alpha'$ /  $\alpha''$  na escala de dezenas de nm. ....172
- Figura 110: (a) e(b) Imagem de STEM em modo campo escuro da amostra do AISD 2507 na ZF com TT de 500 h (c) Mapeamento de raios-X, nas respectivas camadas de energia através de EDS dos elementos Fe-Ka, (d) Mo-Ka (e) Cr-Ka (f) Cu-Ka (g) Ni-Ka (h) Mg-Ka (i) La-La (j) Ce-La .....174
- Figura 111: Imagem de STEM em modo campo escuro da amostra do AISD 2507 na ZF com TT de 500 h. a) de precipitados nanométricos dispersos na matriz ferrítica. b) c) d) Imagens tratadas pelo método ASTAR .....175
- Figura 112: Microestrutura tratada a 475°C por 50 h. b) Microestrutura tratada a 475°C por 255 h. ....176

|  |     |
|--|-----|
| Figura 113: Micrografias de TEM e padrão SAD mostrando a fase R precipitada na fase de ferrita em aço inoxidável superduplex 25Cr-7Ni-4Mo, envelhecido a 600° C por 2 h após o tratamento com solução a 1050 ° C por 30 min; (a) imagem de campo claro (b) padrão de difração da área selecionada (211) (c) índice do padrão SAD. ....   | 177 |
| Figura 114: Imagens de campo claro do aço 25Cr-7Ni-Mo tratado a 600°C. a)3,6ks b)10,8ks c)18ks d)36ks. ....  | 177 |
| Figura 115: Padrões de difração e o desenho do esquema do padrão com os índices do aço 25Cr-7Ni-N tratado a 600°C. a) SAD da fase R no tempo de 18ks, com eixo de zona [32,8,7.] b) SAD da fase alfa linha e fase R no tempo de 36ks com eixo de zona [001] <sub>α</sub> .....   | 178 |
| Figura 116 Imagens de TEM em modo campo claro (BF) em alta magnificação a) mostrando interface entre α-Fe (ferrita) e γ-Fe (austenita) contendo precipitados irregulares da ordem de 50 a 100 nm da fase R. b) Ampliação da Fig. 3.a mostrando interface α/γ, precipitados de centenas de nm da fase R e contraste granuloso associado à separação de fases (decomposição espinodal) da ferrita em α' + α". .... | 179 |
| Figura 117: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado a 1,0 kJ/mm e tratado termicamente na região de MB. a)100 horas. b) 200 horas. c) 500 horas. ....  | 181 |
| Figura 118: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado a 1,0 kJ/mm e tratado termicamente na região de ZF. a)100 horas. b) 200 horas. c) 500 horas ....   | 182 |
| Figura 119: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 soldado a 1,0 kJ/mm na região de MB. ....  | 183 |
| Figura 120: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 soldado a 1,0 kJ/mm na região de ZF. ....  | 185 |
| Figura 121: Microdureza do AISD soldado em 0,5kJ/mm e tratadas termicamente. a)100h; b)200h; c)500h. ....  | 189 |
| Figura 122: Microdureza do AISD soldado em 1,0kJ/mm e tratadas termicamente. a)100h b)200h c)500h ....   | 190 |
| Figura 123: Microdureza do AISD soldado em 2,0kJ/mm e tratadas termicamente. a)100h b)200h c)500h ....   | 191 |
| Figura 124: Evolução da microdureza na ferrita e da austenita na região da ZAC do AISD soldado e tratado ....  | 192 |
| Figura 125: Evolução da microdureza na ferrita e da austenita na região da ZF do AISD soldado e tratado ....   | 193 |
| Figura 126: Evolução da microdureza na ferrita e da austenita na região da MB do AISD soldado e tratado ....   | 194 |
| Figura 127: Análise de variância da evolução da dureza Vickers do AISD soldado e tratado termicamente para ZF e MB para a região da raiz. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm. c) 2,0 kJ/mm. ....   | 195 |
| Figura 128: Análise de variância da evolução da dureza Vickers do AISD soldado e tratado termicamente para ZF e MB para a região de enchimento. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm. c) 2,0 kJ/mm. ....   | 196 |
| Figura 129: Análise de variância da evolução da dureza Vickers do AISD soldado e tratado termicamente para ZF e MB para a região de acabamento. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm. c) 2,0 kJ/mm. ....   | 197 |
| Figura 130: Amostras soldadas a 0,5kJ/mm tratadas por 100 horas após ensaio de G48. a) frente b) verso ....  | 200 |



|  |     |
|--|-----|
| Figura 131: Amostras soldadas a 1,0kJ/mm tratadas por 100 horas após ensaio de G48.<br>a) frente b) verso .....  | 202 |
| Figura 132: Amostras soldadas a 2,0kJ/mm tratadas por 100 horas após ensaio de G48.<br>a) frente b) verso .....  | 203 |
| Figura 133: Amostras soldadas a 0,5kJ/mm tratadas por 200 horas após ensaio de G48.<br>a) frente; b) verso. ....   | 205 |
| Figura 134: Amostras soldadas a 1,0kJ/mm tratadas por 200 horas após ensaio de G48.<br>a) frente b) verso .....  | 206 |
| Figura 135: Comportamento corrosivo na amostra soldada a 1,0kJ/mm e tratada por 200<br>horas .....   | 207 |
| Figura 136: Amostras soldadas a 2,0kJ/mm tratadas por 200 horas após ensaio de G48.<br>a) frente; b) verso. ....   | 208 |
| Figura 137: Comportamento corrosivo na amostra soldada a 2,0kJ/mm e tratada por 200<br>horas .....   | 209 |
| Figura 138: Amostras soldadas 0,5 kJ/mm tratadas por 500 horas após ensaio de G48.a)<br>frente b) verso .....  | 210 |
| Figura 139: Amostras soldadas 1,0 kJ/mm tratadas por 500 horas após ensaio de G48.<br>a) frente; b) verso. ....  | 211 |
| Figura 140: Comportamento corrosivo da amostra soldada 1,0 kJ/mm e tratada por 200<br>horas após ensaio da ASTM G48.....   | 212 |
| Figura 141: Amostras soldadas a 2,0 kJ/mm pós ensaio G48 no tempo de 500 horas para<br>as energias avaliadas. ....   | 213 |
| Figura 142: Amostras soldadas a 1,0 kJ/mm tratadas por 500 horas corroidas após ensaio<br>ASTM G48. a) pós perda de massa. b) após corrosão na superfície.....   | 215 |
| Figura 143: Análise estatística de variância da perda de massa por unidade de área das<br>amostras soldadas em diferentes energias e envelhecidas em tratamento a<br>475°C por diferentes períodos de tempo. ....  | 217 |
| Figura 144: Microscopia Eletrônica de varredura para amostras pós ensaio G48 para<br>amostra 1,0 kJ tratada por 100 horas. a) ZF do acabamento b) ZF do<br>enchimento .....  | 219 |
| Figura 145: Análise por MEV das regiões com corrosão dentro do grão da ferrita. ..   | 220 |
| Figura 146: Análise de composição química por EDS na amostra pós ensaio ASTM<br>G48. a)Imagem de MEV no modo SE indicando as regiões analisadas. b)<br>Espectro obtido referente ao ponto 21 – ferrita. c) Espectro obtido referente<br>o ponto 22 - austenita. ....                     | 221 |
| Figura 147: EPR-DL da região de MB do AISD soldado e tratado termicamente. ....  | 223 |
| Figura 148: EPR-DL da região de ZAC do AISD soldado e tratado termicamente. ..   | 226 |
| Figura 149: EPR-DL da região de ZF do AISD soldado e tratado termicamente.....   | 228 |
| Figura 150: Análises estatísticas a) Efeito energia x Ir/Ia. b) Efeito energia x Qr/Qa. c)<br>Relação Ir/Ia x Qr/Qa .....  | 230 |
| Figura 151: Ensaio de EPR-DL com o material soldado e tratado termicamente em que<br>o segundo pico de reativação foi superior ao primeiro pico de reativação.<br>a)0,5 kJ/mm tratado por 200 horas região de raiz da ZF. b)2,0 kJ/mm tratado<br>por 500 horas na ZF do acabamento ..... | 231 |
| Figura 152: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função da energia para o tempo de<br>tratamento de 500 horas, para as diferentes regiões dentro da junta de AISD.<br>.....   | 232 |
| Figura 153: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento<br>à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZF na raiz. a)<br>primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados. ....   | 235 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 154: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZAC do enchimento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados..... | 236 |
| Figura 155: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZF do enchimento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.....  | 238 |
| Figura 156: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZAC do acabamento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados..... | 239 |
| Figura 157: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZF do acabamento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.....  | 240 |
| Figura 158: OCP para região de MB do AISD soldado a 0,5kJ/mm e tratado termicamente.....   | 244 |
| Figura 159: OCP para região de MB do AISD soldado a 1,0kJ/mm e tratado termicamente.....   | 244 |
| Figura 160: OCP para região de MB do AISD soldado a 2,0kJ/mm e tratado termicamente.....   | 245 |
| Figura 161: OCP para região de ZF do AISD soldado a 0,5kJ/mm e tratado termicamente.....   | 246 |
| Figura 162: OCP para região de ZF do AISD soldado a 1,0kJ/mm e tratado termicamente.....   | 246 |
| Figura 163: OCP para região de ZF do AISD soldado a 2,0kJ/mm e tratado termicamente.....   | 247 |
| Figura 164: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de tratamento para região de ZF.....  | 249 |
| Figura 165: Ensaio de TCP realizados no AISD soldado na energia de 0,5 kJ/mm e tratado termicamente. a)100h - ZF. b)100h- MB. c)200h -ZF d)200h – MB. e)500h – ZF. f)500h- MB.....   | 250 |
| Figura 166: Ensaio de TCP realizados no AISD soldado na energia de 1,0 kJ/mm e tratado termicamente. a)100h - ZF. b)100h- MB. c)200h -ZF d)200h – MB. e)500h – ZF. f)500h- MB.....   | 251 |
| Figura 167: Ensaio de TCP realizados no AISD soldado na energia de 2,0 kJ/mm e tratado termicamente. a)100h - ZF. b)100h- MB. c)200h -ZF d)200h – MB. e)500h – ZF. f)500h.....   | 252 |
| Figura 168: Análise dos pites após ensaio da G150 para amostras tratadas por 500 horas .a) ZF de 0,5kJ b)MB de 1,0kJ.....  | 254 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1: Propriedades físicas de aços inoxidáveis a 20°C.....   | 30  |
| Tabela 2: Comparação entre propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis com estrutura duplex e ligas austeníticas. .... | 31  |
| Tabela 3: Valores médios de PRE de alguns dos aços inoxidáveis e suas composições químicas.....                        | 34  |
| Tabela 4: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e suas características.....                                    | 41  |
| Tabela 5: Composição química do metal de base e do metal de adição (*peso).....  | 57  |
| Tabela 6: Temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos.....  | 60  |
| Tabela 7: Parâmetros de soldagem utilizados na soldagem multipasses das juntas AISD. ....                              | 67  |
| Tabela 8: Valores médios para a quantificação realizada com programa SVRNA.....  | 86  |
| Tabela 9: Valores médios para a quantificação realizada com programa Image J.....                                      | 86  |
| Tabela 10: Valores médios para a quantificação realizada com ferritoscópio .....                                       | 86  |
| Tabela 11: Composições médias obtidas por EDS para a fase ferrita, fase austenita e fase austenita secundária.....     | 93  |
| Tabela 12: Composição química para suposta precipitação de fase sigma. ....  | 94  |
| Tabela 13: Composição química das inclusões encontradas nos AISD .....   | 97  |
| Tabela 14: Porcentagens de átomos de Ferro presente nas fases ferrita e austenita do AISD soldado. ....                | 114 |
| Tabela 15: Valores de microdureza para o AISD soldado a 0,5kJ/mm.....  | 119 |
| Tabela 16: Valores de microdureza para o AISD soldado a 1,0kJ/mm.....  | 119 |
| Tabela 17: Valores de microdureza para o AISD soldado a 2,0kJ/mm.....  | 119 |
| Tabela 18. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração uniaxial. ....  | 124 |
| Tabela 19: Resultados da perda de massa obtidas para o AISD soldado .....  | 132 |
| Tabela 20: Dados G48 da solda simulada pela Gleeble. ....  | 135 |
| Tabela 21: Parâmetros de Ecorr e Eb obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica para soldagem MIG/MAG.....       | 151 |
| Tabela 22: Parâmetros de Ecorr e Eb médios obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica para Gleeble .....        | 158 |
| Tabela 23: Composição química do AISD soldado a 2 kJ/mm tratado por 200 horas na região de ZFdo enchimento .....       | 161 |
| Tabela 24: Composição química por EDS das fases ferrítica e austenítica e do precipitado com morfologia alongada. .... | 165 |
| Tabela 25: Porcentagens de átomos de Ferro presente nas fases ferrita e austenita do AISD soldado.....                 | 188 |
| Tabela 26: Resultados de perda de massa para as amostras tratadas termicamente.....                                    | 216 |
| Tabela 27: Composição química obtida por EDS. ....   | 222 |
| Tabela 28 Potencial de circuito aberto para a energia de 0,5 kJ/mm .....   | 247 |
| Tabela 29: Potencial de circuito aberto para a energia de 1,0 kJ/mm .....  | 248 |
| Tabela 30: Potencial de circuito aberto para a energia de 2,0 kJ/mm .....  | 248 |

## SUMÁRIO

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1       | INTRODUÇÃO .....  | 23 |
| 2       | OBJETIVOS .....   | 25 |
| 2.1     | Objetivo geral.....   | 25 |
| 2.2     | Objetivo específicos .....  | 25 |
| 3       | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 26 |
| 3.1     | Aço Inoxidável Duplex (AID) e Aço Inoxidável SuperDuplex (AISD) ..... | 26 |
| 3.1.1   | <i>Propriedades Físicas dos AID e AISD.....</i>                       | 29 |
| 3.1.2   | <i>Propriedades Mecânicas dos AID e AISD.....</i>                     | 30 |
| 3.1.3   | <i>Resistência à corrosão dos AID.....</i>                            | 32 |
| 3.2     | Soldagem dos AISD.....  | 34 |
| 3.2.1   | <i>Microestrutura obtida na soldagem.....</i>                         | 35 |
| 3.2.1.1 | <i>Zona Fundida (ZF).....</i>   | 37 |
| 3.2.1.2 | <i>Zona afetada pelo calor (ZAC).....</i>                             | 37 |
| 3.2.2   | <i>Influência da energia de soldagem.....</i>                         | 39 |
| 3.3     | Precipitações de Fases Deletérias induzidas por Soldagem.....         | 40 |
| 3.3.1   | <i>Fase sigma.....</i>  | 43 |
| 3.3.2   | <i>Fase Chi.....</i>  | 45 |
| 3.3.3   | <i>Nitreto de cromo.....</i>  | 46 |
| 3.3.4   | <i>Austenita secundária.....</i>                                      | 48 |
| 3.3.5   | <i>Fase R.....</i>  | 50 |
| 3.3.6   | <i>Fase alfa linha (<math>\alpha'</math>).....</i>                    | 51 |
| 3.4     | Ensaio de Espectroscopia Mössbauer.....                               | 55 |
| 4       | MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 57 |
| 4.1     | Materiais .....   | 57 |
| 4.2     | Métodos .....   | 57 |
| 5       | RESULTADOS DO AISD NA CONDIÇÃO COMO SOLDADO .....                     | 67 |
| 5.1     | Junta na condição soldada .....                                       | 67 |
| 5.1.1   | <i>Produção da Junta Soldada.....</i>                                 | 67 |
| 5.2     | Caracterização Microestrutural.....                                   | 74 |
| 5.2.1   | <i>Microscopia Ótica (MO).....</i>                                    | 74 |
| 5.2.2   | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>                 | 91 |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| 5.2.3     | <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> .....   | 103 |
| 5.2.4     | <i>Análises de Espectroscopia Mössbauer para o AISD na condição como soldado</i> .....                 | 107 |
| 5.3       | <b>Ensaio Mecânicos</b> .....  | 116 |
| 5.3.1     | <i>Ensaio de microdureza</i> .....   | 116 |
| 5.3.2     | <i>Dureza Vickers</i> .....  | 122 |
| 5.3.3     | <i>Traxão uniaxial e alongamento</i> .....   | 124 |
| 5.4       | <b>ENSAIOS DE CORROSÃO</b> .....   | 128 |
| 5.4.1     | <i>Ensaio de Imersão (ASTM G48)</i> .....  | 128 |
| 5.4.1.1   | <i>Soldagem por GMAW</i> .....   | 128 |
| 5.4.1.2   | <i>Simulação na Gleeble</i> .....  | 134 |
| 5.4.2     | <i>Ensaio de EPR</i> .....   | 138 |
| 5.4.2.1   | <i>EPR-DL com soldagem GMAW</i> .....  | 138 |
| 5.4.2.2   | <i>Simulação com Gleeble</i> .....   | 141 |
| 5.4.3     | <i>Ensaio de Temperatura Crítica de Pite (G150)</i> .....  | 143 |
| 5.4.4     | <i>Ensaio de OCP</i> .....   | 148 |
| 5.4.5     | <i>Ensaio de Polarização</i> .....   | 149 |
| 5.4.5.1   | <i>Soldagem com GMAW</i> .....   | 150 |
| 5.4.5.2   | <i>Simulação com a Gleeble</i> .....   | 156 |
| 6         | <b>RESULTADOS DO AISD SOLDADO E TRATADO TERMICAMENTE À 475°C</b> .....                                 | 159 |
| 6.1       | <b>Microestrutura</b> .....  | 159 |
| 6.1.1     | <i>Caracterização Microestrutural – MO</i> .....   | 159 |
|           | <i>Caracterização Microestrutural – MEV</i> .....  | 160 |
| 6.1.3     | <i>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....                                  | 162 |
| 6.1.3.1   | <i>Amostras soldadas após tratamento térmico de 100 horas</i> .....                                    | 162 |
| 6.1.3.1.1 | Metal de base.....   | 162 |
| 6.1.3.1.2 | Zona Fundida.....  | 167 |
| 6.1.3.2   | <i>Amostras soldada após tratamento térmico de 500 horas</i> .....                                     | 169 |
| 6.1.3.2.1 | Metal de Base .....  | 169 |
|           | Zona Fundida.....  | 171 |
| 6.2       | <b>Ensaio de Espectroscopia Mössbauer para a condição soldada e tratada termicamente a 475°C</b> ..... | 180 |
| 6.3       | <b>Ensaio de Dureza</b> .....  | 188 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.3.1 | <i>Microdureza</i> .....   | 188 |
| 6.3.2 | <i>Dureza Vickers</i> .....  | 195 |
| 6.4   | <b>Resistência à Corrosão dos AISD tratados termicamente a 475°C</b> ..... | 199 |
| 6.4.1 | <i>Ensaio de imersão por cloreto férrico - G48</i> .....                   | 199 |
| 6.4.2 | <i>Ensaio de EPR-DL</i> .....  | 222 |
| 6.4.3 | <i>Potencial de Circuito Aberto</i> .....                                  | 243 |
| 6.4.4 | <i>Ensaio de Temperatura Crítica de Pite (G150)</i> .....                  | 249 |
| 7     | <b>CONSIDERACOES FINAIS</b> .....  | 257 |
| 8     | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | 262 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 264 |
|       | <b>APÊNDICE A: EPR-DL AISD SOLDADOS</b> .....                              | 278 |
|       | <b>APENDICE B: EPR-DL SOLDADOS E TRATADOS</b>                              |     |
|       | <b>TERMICAMENTE</b> .....  | 284 |
|       | <b>EPR-DL tratados termicamente por 100 Horas</b> .....                    | 284 |
|       | <b>EPR-DL tratados termicamente por 200 Horas</b> .....                    | 290 |
|       | <b>EPR-DL tratados termicamente por 500 Horas</b> .....                    | 296 |

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo, uma das principais fontes de energia no mundo, é utilizado como matéria-prima para a produção de diversos produtos nos mais variados ramos industriais. Nos reservatórios do pré-sal, o petróleo possui um alto nível de corrosividade devido à presença de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), de sais como cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ).

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) são comumente utilizados nas plataformas e equipamentos no setor de Petróleo e Gás natural, porém esse aço possui baixa resistência à corrosão por pites causada por íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ). Deste modo, os materiais que deverão ser empregados em plataformas, navios-tanque e outros equipamentos devem possuir uma alta resistência à corrosão e resistência mecânica, para que o petróleo possa ser extraído, processado e transportado com segurança.

No Brasil, os aços inoxidáveis superduplex (AISD) têm sido amplamente utilizados tanto em sistemas *subsea* quanto nos sistemas de *top side* (equipamentos e tubulações) de plataformas de produção de petróleo off-shore do pré-sal, em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos. Essa substituição proporciona que os equipamentos e tubulações suportem maiores pressões com uma menor espessura, diminuindo o peso e aumentando o armazenamento de petróleo na plataforma, além de mais alta confiabilidade à plataforma e redução dos custos operacionais.

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são ligas do tipo Fe-Cr-Ni-Mo caracterizadas por possuírem uma microestrutura bifásica, idealmente num balanço de 50% das fases ferrita e austenita à temperatura ambiente. Essa combinação de fases proporciona a este material propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores, devido à contribuição da austenita, que fornece uma elevada resistência mecânica pelo seu alto limite de resistência à tração, boa ductilidade e tenacidade, e da ferrita que contribui com um maior limite de escoamento e maior resistência à corrosão sob-tensão.

Essas características dos AISD tornaram-os extremamente atrativos para a aplicação no setor petroquímico, na indústria química, nuclear, de geração de energia, como por exemplo na confecção de equipamentos, tubulações, vasos de pressão, entre outros.

Embora existam vários fatores positivos da aplicação dos AISD, quando estes aços são expostos às temperaturas entre 300°C a 1000°C, devido suas condições de operação ou ainda devido a tratamentos térmicos, esses aços sofrem um reaquecimento que propicia a formação de fases secundárias, estas fases empobrecem a matriz do aço de

elementos como cromo, molibdênio e tungstênio, diminuindo a quantidade desses elementos formadores da camada passivadora, que protege o material da corrosão.

Deste modo, há a diminuição das propriedades do aço, deixando o material susceptível à corrosão localizada, possibilitando formação de trincas e a ocorrência de falhas, que se propagam no material e o danificam.

Além disso, outros problemas metalúrgicos podem ocorrer devido ao processo de soldagem, que é o principal processo de fabricação e reparo desses equipamentos. Entre os problemas comuns nas soldagens de AISD se destacam o desbalanceamento de fases (ferrita e austenita), crescimento excessivo de grãos na ZAC, precipitações de nitretos, precipitações de fases sigma e outras.

Aquecimentos em temperaturas moderadas (300°C a 500°C) e elevadas (500°C a 900°C), implicam em diversos fenômenos de transformações de fases, dentre os quais podemos destacar nas moderadas a formação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ), que causa uma fragilização conhecida como fragilização à 475°C que reduz drasticamente a resistência ao impacto e compromete a resistência à corrosão. E nas temperaturas elevadas tem-se as precipitações de sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ).

Muitas destas fases somente ocorrem após longos períodos de exposição. Contudo, o processo é continuado, e vários ciclos de reaquecimento por curto período de tempo dentro da faixa de precipitação podem resultar no mesmo efeito de um único ciclo com tempo de exposição longo.

Muitos trabalhos já estudaram os efeitos das precipitações das fases secundárias, entre elas a precipitação da fase alfa linha, responsável pela fragilização à 475°C em materiais ferríticos e nos AID e AISD, porém não existe uma compreensão completa sobre os efeitos da soldagem e sobre a cinética de precipitação da fase  $\alpha'$ , nem há a avaliação dessa precipitação nas regiões de solda como a Zona Afetada pelo Calor (ZAC) e a Zona Fundida (ZF) das juntas soldadas. Ressalta-se que essas regiões possuem uma maior complexidade devido a alterações de caráter microquímico e microestrutural.

Assim esse projeto de doutorado se propõe a avaliar e compreender quais os efeitos que as condições operacionais de soldagem e seus ciclos térmicos de reaquecimento podem ocasionar na cinética de transformação da fase  $\alpha'$  e os reflexos dessa fragilização nas resistências mecânicas e de resistência à corrosão das regiões ZAC e ZF do AISD soldado.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Investigar os efeitos do envelhecimento térmico à 475°C em soldas multipasse de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S32750, promovendo a precipitação de fase  $\alpha'$ , e os seus reflexos sobre a resistência à corrosão e a resistência mecânica desta liga.

### 2.2 Objetivo específicos

- Identificar as possíveis alterações na cinética de precipitação de fases  $\alpha'$  na zona fundida (ZF) e na zona afetada pelo calor (ZAC) do AISD comparado ao metal de base;
- Correlacionar o balanço de fases ferrita/austenita do AISD com a formação da fase  $\alpha'$ ;
- Avaliar o efeito da energia de soldagem sobre a precipitação de fase  $\alpha'$ ;
- Determinar o comportamento mecânico das juntas multipasses através do ensaio de dureza e de microdureza, antes e após o tratamento térmico a 475°C;
- Avaliar o efeito do envelhecimento térmico à 475°C sobre a resistência à corrosão das juntas soldadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aço Inoxidável Duplex (AID) e Aço Inoxidável SuperDuplex (AISD)

Os aços inoxidáveis duplex (AID) foram descritos primeiramente por BAIN e GRIFFTHS em 1926, mas se tornaram comercialmente disponíveis em 1930. Apesar de terem sido descobertos a mais de 80 anos, os AID ainda continuam em desenvolvimento. (PESSOA, 2015; PARDAL, 2009)

Aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas do tipo Fe-Cr-Ni e possuem tipicamente em sua composição química: 18,5 a 29% de cromo, 5 a 10% de níquel; e menos que 0,03% de carbono, podendo ainda possuir pequenas adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre (NILSSON *et. al.*, 2007).

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD), surgiram devido ao crescente interesse em aprimorar as propriedades dos aços inoxidáveis duplex (AID), assim tornou-se necessário classificar essas novas variações de AID.

NILSSON e WILSON (1993) foi o primeiro a classificar o AID em quatro tipos diferentes de aços inoxidáveis duplex, baseado pelo PREN (Número Equivalente de resistência a corrosão por pites), que é definido pela Equação (1) e que leva em consideração a concentração de elementos de liga como o cromo (Cr), o molibdênio (Mo) e o nitrogênio (N), e representa um número empírico para caracterizar a resistência à corrosão por pites em ambientes contendo cloretos.

$$PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (\text{Equação 1})$$

- Baixa liga: AID de baixo custo e livres de molibdênio. Muito usados para fins de construção, possuem valor de PREN de aproximadamente 25.
- Média liga: São A.I.D, em que a resistência à corrosão se situa entre o AISI 316 e os aços superaustenítico com 6% Mo +N. Apresentam em geral valores de PREN de 30-35.
- Alta liga: AID com 25 %Cr e variações no teor de molibdênio e de nitrogênio, e as vezes com adição de cobre e tungstênio. Usados para aplicações mais exigentes, especialmente em termos de resistência à corrosão. Possuem os valores PREN compreendidos entre 35-39.
- Super AID: A.I.D do tipo 25Cr-7Ni-3,7Mo-0,27N tendo valores do PREN maior do que 40. Inclui ligas especiais em ambientes extremamente agressivos, entre outros.

Porém com os estudos e o desenvolvimento de novas ligas, através de alterações nas composições químicas dos aços e adição de alguns elementos de liga, tornou-se necessário uma nova classificação que também leva em consideração a composição química da liga, mas se baseia efetivamente no valor do PREN.

- *Lean Duplex*: Esse tipo de aço são AID com um menor teor de elementos de liga como Cr, Ni e Mo, com teor de molibdênio muito baixo ou até residual. Possuem PRE com valores de 23 a 28. Tem como características a excelente combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, tendo um limite de escoamento aproximadamente duas vezes superior aos aços austeníticos, permitindo sua aplicação em espessuras mais finas. (CALLIARI *et.al.*, 2003)
- *Duplex*: Nessa classificação estão os aços com teor de elementos de liga maior que o *lean duplex*. Estes materiais possuem o PREN com valores entre 35 até 40. Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns AISI 304L, AISI 316L e aços inoxidáveis superausteníticos com 5 a 6% de molibdênio. (PARDAL, 2009)
- *SuperDuplex*: Nessa classe, os AID possuem uma maior quantidade de elementos de liga, elevando o número do PRE para valores maiores que 40 até 49. Apresentam elevada resistência à corrosão que é comparável com a dos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio. (RAMIREZ, 1997)
- *HiperDuplex*: Foram desenvolvidos recentemente com base em maiores exigências de resistência à corrosão por pites. Estes apresentam PRE maior que 49, devido a adição de elementos de liga, e com resistência à corrosão e estabilidade estrutural maior que os AISD como UNS S32750. (PARDAL, 2009)

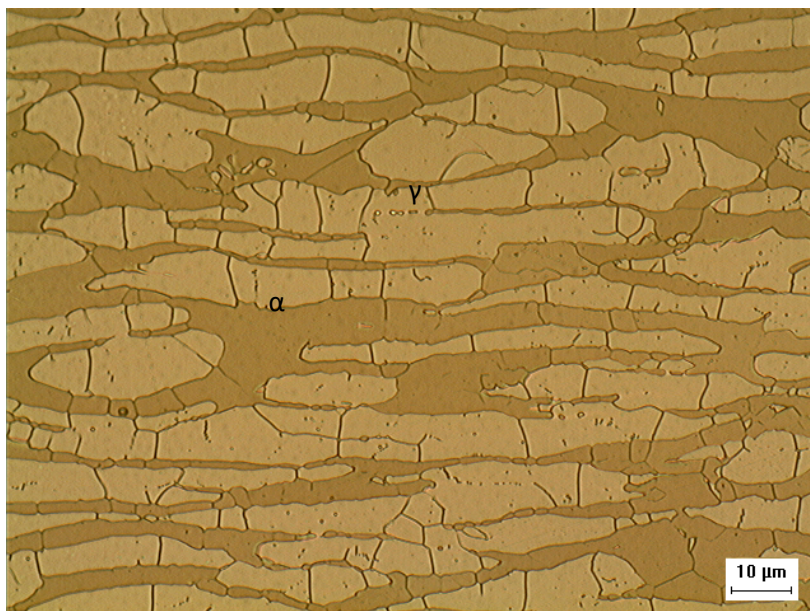
Conforme já mencionado, a principal característica desses aços é a presença de duas fases em sua microestrutura, sendo estas a ferrita ( $\alpha$ ) e a austenita ( $\gamma$ ). Estas fases encontram-se geralmente na forma de lamelas alternadas com proporções aproximadamente iguais (NILSSON *et. al.*, 2007, POTGIETER e CORTIE (1991), ASSIS *et. al.*. 2012, HEON-YOUNG *et. al.*. 2014).

A combinação dessas fases de forma balanceada proporciona a esse material, propriedades como alta resistência à corrosão sob tensão e à corrosão intergranular, ótima resistência mecânica e boa tenacidade, e boa soldabilidade (TAVARES, 2001; GIRALDO, 2001).

Atualmente as indústrias do setor de Petróleo e Gás Natural empregam aços inoxidáveis em uma grande parcela de seus equipamentos, para suportar a alta agressividade dos fluidos nas mais diversas etapas de processamento e de transporte do petróleo e seus derivados. (PESSOA, 2015). Devido essas características esses aços passaram a ser aplicados nas indústrias de petróleo, indústrias químicas e de energia elétrica. (VILLALOBOS *et. al.* 2009)

A microestrutura típica do AISD na condição laminada e recozida é formada por lamelas alternadas de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ), como pode ser observado na Figura 1. A microestrutura depende da composição química da liga, do tratamento termomecânico, da velocidade de resfriamento, entre outros fatores como processo de fabricação (fundição, soldagem, metalurgia do pó, etc.) (RAMIREZ, 2001)

Figura 1 - Microestrutura típica do aço inoxidável superduplex UNS S32750. Aumento de 1000x.

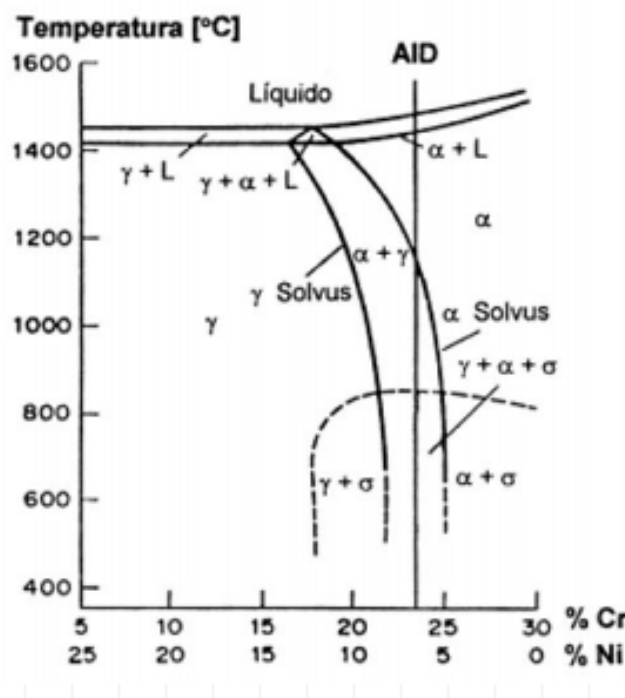


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Dependendo dos valores de cromo e níquel no aço pode-se determinar o tipo de fase que se formará durante o resfriamento do material. O diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni da Figura 2 apresenta uma liga com 70% de ferro.

Através desse diagrama podemos observar que a solidificação do AID ocorre primeiramente de forma ferrítica, mas em outros teores de ferro e outros elementos podem alterar o modo de solidificação formando ferrita, austenita e outras fases deletérias.

Figura 2: Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni



FONTE: ATAMERT, 1991.

Na Figura 2, para as concentrações de Cr e Ni do AID especificadas é possível perceber que após cruzar a linha *liquidus*, ocorre o início da formação de ferrita até que esta fase se forme completamente após cruzar a linha *solidus*. Durante o resfriamento, por volta de 1200°C, atinge-se o ponto de *solvus* da ferrita em que se inicia a transformação parcial de ferrita em austenita e essa transformação progride até que ocorra o balanço de aproximadamente de 50% para cada fase, formando assim a microestrutura duplex que é característica dessa categoria de aço.

De acordo com o tempo de resfriamento, processamento termomecânico e a composição do aço, além de alterar o balanço microestrutural em que se poderá obter diversas configurações de aços duplex, também poderá ocorrer a formação de outras fases, como por exemplo, a fase sigma, e assim resultar no desequilíbrio das proporções dessas fases primárias. Como pode ser observada no diagrama da Figura 2, em que as fases ferrita, austenita e sigma coexistem na temperatura de 800°C.

### 3.1.1 Propriedades Físicas dos AID e AISD

As propriedades físicas consideradas mais relevantes para o uso adequado dos aços inoxidáveis são: a densidade, o módulo de elasticidade, o coeficiente de expansão térmica, a condutividade térmica e o calor específico.

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas propriedades físicas de diferentes aços inoxidáveis na temperatura de 20°C. BATISTA (2012) relata que com relação à densidade e ao módulo de elasticidade, a faixa de variação dos valores entre aços inoxidáveis de todas as classes é considerada pequena, como observado na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas de aços inoxidáveis a 20°C.

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

FONTE: LIPPOLD e KOTECKI, 2005.

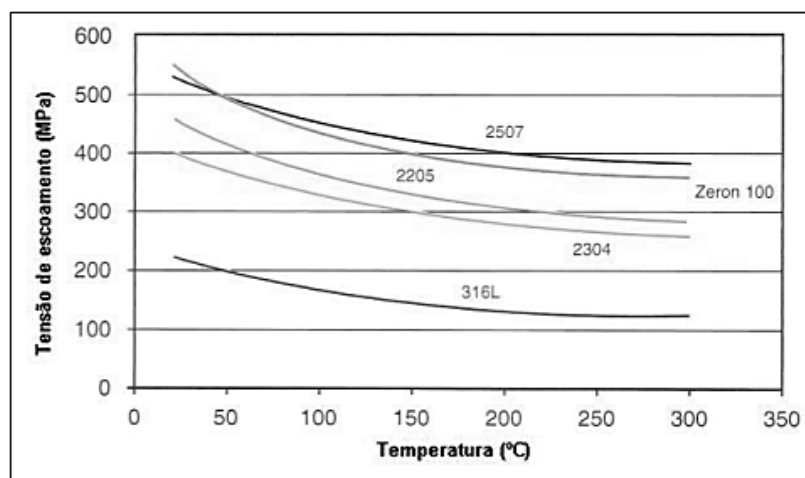
Devido à presença da fase ferrita, os AID e os AISD são ferromagnéticos, apresentam coeficiente de expansão térmica próximo aos dos aços inoxidáveis ferríticos e possuem maior condutividade térmica que alguns aços inoxidáveis austeníticos, tornando-os aconselháveis para uso em condições de ciclos térmicos, em temperaturas de aplicação menores que 300°C. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

### 3.1.2 Propriedades Mecânicas dos AID e AISD.

As propriedades mecânicas dos AID e AISD são reflexos da composição química e da combinação das propriedades mecânicas individuais das fases ferrita e austenita, particularmente em função do teor da fase ferrita presente. (RAMIREZ, 2001).

Os AISD possuem uma resistência ao escoamento significativamente maior que os aços inoxidáveis austeníticos (AIA). Este fato pode ser observado na Figura 3, que apresenta a comparação da tensão de escoamento típico dos AID com os AIA no intervalo de 25°C a 300°C, em que essa tensão diminui com a temperatura, mas mesmo assim se mantém mais elevada, (quase o dobro) do que para o AIA AISI 316L. Na Tabela 2 são apresentados os valores dessas propriedades mecânicas em comparação com outros aços inoxidáveis.

Figura 3: Comparação da tensão de escoamento dos AISD com o AIA AISI 316L entre a temperatura ambiente e 300°C.



FONTE: PARDAL, 2009.

Tabela 2: Comparação entre propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis com estrutura duplex e ligas austeníticas.

| AISI/UNS | Limite de escoamento (MPa) | Limite de resistência a tração (MPa) | Alongamento Mínimo (%) | Estrutura |
|----------|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------|
| 430      | 205                        | 415                                  | 20                     | Ferrita   |
| 444      | 275                        | 415                                  | 20                     | Ferrita   |
| 304      | 205                        | 515                                  | 40                     | Austenita |
| 316L     | 205                        | 515                                  | 35                     | Austenita |
| S 32750  | 550                        | 800                                  | 15                     | Duplex    |
| S 32760  | 550                        | 750                                  | 25                     | Duplex    |
| S32900   | 485                        | 620                                  | 20                     | Duplex    |
| S31200   | 450                        | 690                                  | 25                     | Duplex    |

FONTE: BATISTA, 2012; SOUZA, 2004; ESTEBAN *et. al.*, 2007

Observa-se que o limite de escoamento dos AID é mais alto se comparado com o dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos (quase o dobro) e apresentam alongamento de até 25% e alta resistência à tração quando comparados aos demais.

Essas propriedades permitem importantes reduções na espessura de parede de componentes, obtendo-se grandes economias de peso que podem alcançar valores de até 50% dependendo da norma de fabricação aplicada e do material substituído. (CHARLES, 1997)

As boas propriedades destas ligas são dependentes do balanço microestrutural entre ferrita/austenita. Por ser uma fase mais dúctil, porém com um alto poder de encruamento, um acréscimo na quantidade de austenita reduz o limite de resistência ao

escoamento e aumenta o limite de resistência à tração e tenacidade (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; ESTEBAN *et. al.*, 2007).

No entanto, a ferrita é uma fase mais dura que a austenita, logo uma maior quantidade desta fase no aço, ocasionada pelo desbalanceamento de fases em uma soldagem por exemplo, pode resultar em um aço com um menor limite de resistência à tração, ou seja, menos resistente, e conseqüentemente poderão surgir trincas. (ESTEBAN *et. al.*, 2007)

Para condições de deformação em temperaturas elevadas, a matriz ferrítica torna-se muito dúctil e macia devido ao fenômeno de recristalização dinâmica durante a deformação em altas temperaturas. Nestas condições a austenita passa a ser a fase mais dura e resistente, sendo o aumento da sua fração volumétrica na microestrutura do aço o fator responsável pelo aumento da resistência mecânica e redução da ductilidade. (BALANCIN *et. al.*, 2000)

### **3.1.3 Resistência à corrosão dos AID**

Os AID são amplamente conhecidos por apresentarem uma elevada resistência à corrosão localizada (pites e frestas), uma excelente resistência à corrosão sob tensão (CST) induzida pela presença de cloretos e ainda são utilizados em aplicações nas quais necessita-se de resistência à corrosão generalizada. (BERNHARDSSON, 1991).

Contudo, as boas propriedades quanto à corrosão dos AID dependem da composição química, bem como uma partição dos elementos de liga adequada (RAMIREZ, 1997). Esses aços possuem altas concentrações de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, sendo que alguns destes elementos interferem diretamente na resistência à corrosão por pits, que é uma forma de ataque corrosivo em ambientes contendo íons como cloreto, brometo, haleto e outros.

A formação de pits é um tipo de corrosão localizada, que continua produzindo cavidades a partir da superfície e, é um caso extremo em que áreas muito pequenas da superfície metálica são atacadas, enquanto a maior parte da superfície permanece não afetada. Geralmente ocorre em soluções de cloreto, haleto ou brometo (RAMANATHAN, 1992).

O pite é extremamente prejudicial aos equipamentos, pois embora a perda de massa seja pequena, as perfurações ou fraturas podem ocorrer em pequeno período de utilização do equipamento. A presença de pits pode não só provocar vazamentos em



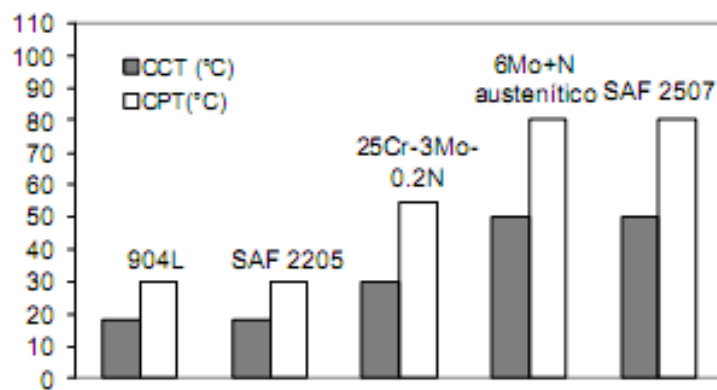
tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão. (GENTIL, 1996)

A resistência à corrosão localizada dos AID é superior à dos aços inoxidáveis austeníticos, sendo função da resistência à corrosão localizada das fases que o compõem ( $\alpha/\gamma$ ), sendo que há uma influência tanto da razão  $\alpha/\gamma$  do aço como da composição química de cada uma delas. (COMBRADE & AUDOUARD, 1991)

Um das formas de se avaliar a presença da formação de pites é através da temperatura crítica de corrosão por pite (CPT). Quanto maior for essa temperatura mais resistente será o material a esse tipo de corrosão localizada.

Na Figura 4 é mostrada a temperatura crítica de corrosão por pite (CPT), e a temperatura de corrosão em frestas (CCT) de vários aços inoxidáveis. Têm sido reportado por alguns autores que os AID aplicados em ambientes altamente corrosivos de indústrias químicas foram os aços que obtiveram o melhor desempenho na resistência a corrosão. (GIRALDO, 2001)

Figura 4: Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão em frestas (CCT) em 6%  $\text{FeCl}_3$  (similar ao ensaio ASTM G48).



FONTE: DELBLANC *et. al.* apud GIRALDO, 2001

Por possuírem boa resistência à corrosão por pites, os AISD são utilizados principalmente em ambientes contendo íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), cuja a resistência a esse tipo de corrosão pode ser calculada pelo PREN. Com o avanço das pesquisas sobre os AISD, foram necessárias alterações nessa equação, visto que o peso do nitrogênio precisou ser reconsiderado e outros elementos presentes na composição química do aço precisaram ser considerados. Então com a mesma finalidade da Equação 1, duas novas equações empíricas foram propostas. São elas:

$$\text{PRE}_{30} = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{PRE}_W = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad \text{Equação 3}$$

A Equação 2 atribui ao N um peso maior no cálculo do PREN, tendo em vista seu efeito benéfico sobre a resistência à corrosão no AID. Já a Equação 3 é utilizada no cálculo do PREN em AID ligados ao W ( $\text{PRE}_W$ ), uma vez que este elemento tem influência marcante na resistência à corrosão por pites. A Equação 2 e a Equação 3 são mais apropriadas ao uso em AISD ( $\text{PREN} > 40$ ).

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de PREN para alguns aços inoxidáveis calculados pelas equações 1, 2 e 3.

Tabela 3 – Valores médios de PRE de alguns dos aços inoxidáveis e suas composições químicas

| AISI/UNS | %Cr | %Ni | %Mo | %N   | %Cu | %W  | PRE   | PRE <sub>30</sub> | PRE <sub>W</sub> |
|----------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-------|-------------------|------------------|
| 316L     | 17  | 11  | 2,2 | -    | -   | -   | 24    | -                 | -                |
| S31803   | 22  | 5   | 3   | 0,15 | -   | -   | 35    | 36,5              | -                |
| S32750   | 25  | 7   | 4   | 0,3  | -   | -   | 43    | 47                | -                |
| S32760   | 25  | 7   | 3,5 | 0,25 | 0,7 | 0,7 | 40,55 | 44                | 42               |

FONTE: FRANCIS *et. al.* apud PARDAL, 2009.

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

### 3.2 Soldagem dos AISD

Devido à excelente resistência mecânica e alta resistência à corrosão os AID são largamente empregados nas indústrias químicas, petroquímica, naval e nuclear. Alguns equipamentos e/ou tubulações de AISD necessitam ser unidos pelo processo de soldagem, ou a soldagem pode ser realizada para um reparo ou substituição de uma parte do equipamento.

Deste modo a soldagem deste material se faz necessária e precisa ser efetuada com bastante cuidado, visto que podem ocorrer transformações metalúrgicas que causam a redução das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destas ligas. Por este motivo a soldabilidade dos AID tem sido objeto de ampla investigação.

Assim, para evitar que haja o desbalanço de fases nas juntas soldadas dos AISD ou a precipitação de fases deletérias que podem comprometer as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, alguns parâmetros precisam ser avaliados no processo de soldagem, como: escolha do consumível, escolha dos gases de proteção (se for necessário a utilização dos mesmos), a temperatura de interpasse da junta, tempo de permanência em tais temperaturas, escolha de aporte térmico, entre outras. (SANTOS, 2013)

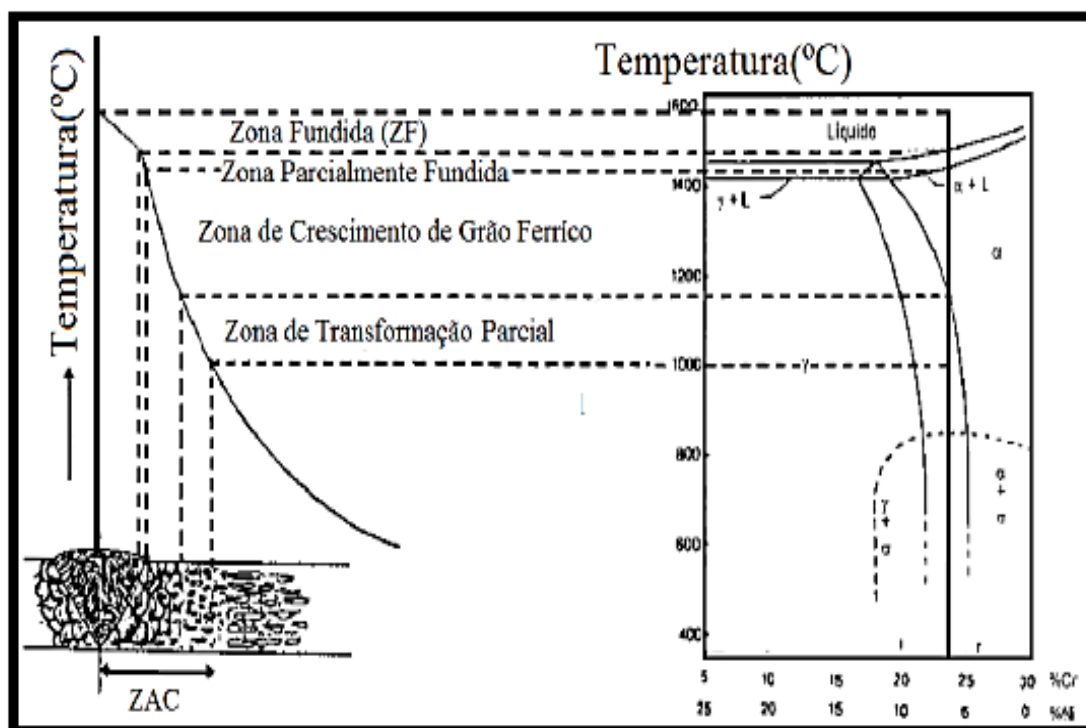
Embora esse tipo de liga possua poucos problemas como a presença de trincas a quente (como trincas de solidificação e/ou liquação) e a frio (como as trincas por hidrogênio), as propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão dos AISD após a soldagem são dependentes das transformações de fases ocorridas e da microestrutura resultante, principalmente devido ao aporte térmico empregado.

### ***3.2.1 Microestrutura obtida na soldagem***

A estrutura obtida na ZF e na ZAC depende entre outros fatores da história térmica a que é submetida cada uma destas regiões. Durante o processo de soldagem de um AID, no decorrer do aquecimento e do resfriamento, ocorrem mudanças microestruturais no material. Estas mudanças devem ser controladas de modo que as propriedades da junta soldada sejam as melhores possíveis (RAMIREZ, 1997).

A Figura 5 apresenta algumas das modificações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID relacionando a repartição térmica com o diagrama de fase pseudo-binário Fe-Cr-Ni.

Figura 5: Diagrama esquemático que mostra as regiões do AID soldado relacionando ao diagrama pseudobinário Fe- Cr- Ni.

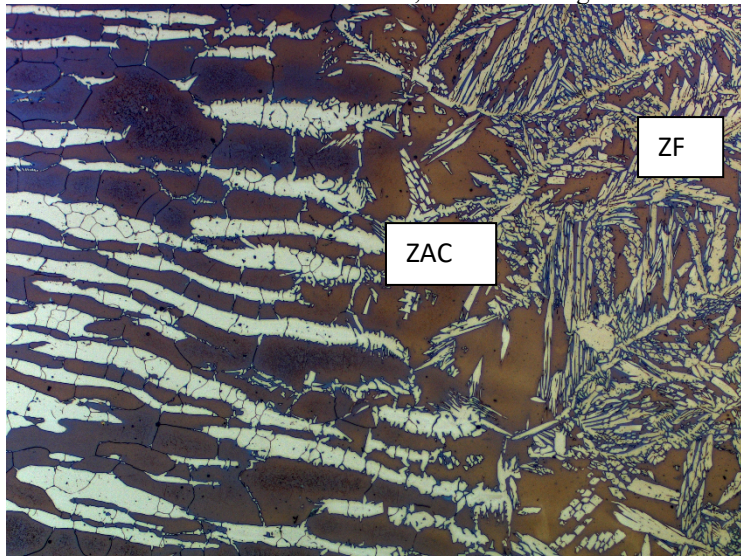


FONTE: RAMIREZ, 1997.

Observando a Figura 5, observa-se que há uma região onde a máxima temperatura é alcançada, nesta região o aço atinge o estado líquido e depois ocorre a solidificação, esta região é chamada de zona fundida (ZF). Adjacente a esta região, há uma zona muito pequena onde ocorre a fusão somente dos precipitados existentes que possuem um menor ponto de fusão do que o aço, chamada zona parcialmente fundida. (RAMIREZ, 1997)

Em seguida, há uma região que alcançou temperaturas que foram suficientes para a ocorrência de transformações metalúrgicas consideráveis, chamada de zona afetada pelo calor (ZAC), que na Figura 5 está subdividida em duas zonas: zona de crescimento de grão ferrítico e zona de transformação parcial. Na Figura 6 tem-se a região de ZF e ZAC para o AISD soldado com 0,5 kJ/mm, essas regiões serão descritas nos tópicos a seguir.

Figura 6: Microestrutura de um AISD soldado a 0,5kJ/mm nas regiões de solda da ZF e ZAC



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

#### 3.2.1.1 Zona Fundida (ZF)

Uma das principais características desta região é o fato de sofrer solidificação, logo a maior preocupação relacionada a esta região é o balanço microestrutural austenita/ferrita que pode ser alterado devido à alta velocidade de resfriamento. A composição química do metal de adição e a energia de soldagem são os principais fatores que determinam o balanço microestrutural da ZF (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A solidificação dos grãos na ZF ocorre de forma epitaxial, isto é, os grãos na ZF se formam como um prolongamento dos grãos do metal base, sem a necessidade da nucleação de novos grãos. Essa solidificação progride de uma condição de boa mistura dos elementos de liga para uma condição na qual a microestrutura é controlada pela difusão (KARLSSON, 1999).

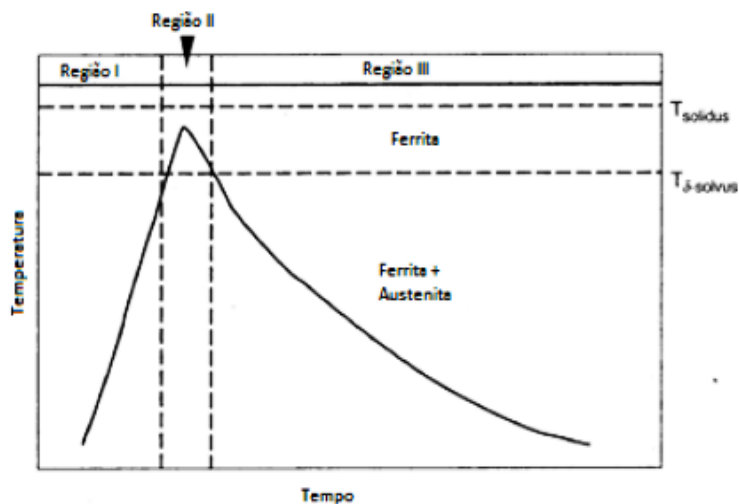
A microestrutura resultante consiste de uma matriz ferrítica com grãos de austenita precipitados em diferentes morfologias. MUTHUPANDI *et. al.*. (2003) descrevem três morfologias da austenita na ZF: alotriomórfica de contorno de grão, placas laterais de Widmanstätten e austenita intragranular. Tais morfologias ocorrem devido às altas taxas de resfriamento.

#### 3.2.1.2 Zona afetada pelo calor (ZAC)

A ZAC é a região que se encontra adjacente a ZF e é o local em que ocorrerão as transformações metalúrgicas no estado sólido, caracterizadas pela dissolução da

austenita, crescimento de grão ferrítico e/ou precipitação de fases secundárias. Essas transformações podem ser explicadas com ajuda do diagrama esquemático de um ciclo genérico na ZAC apresentado na Figura 7.

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



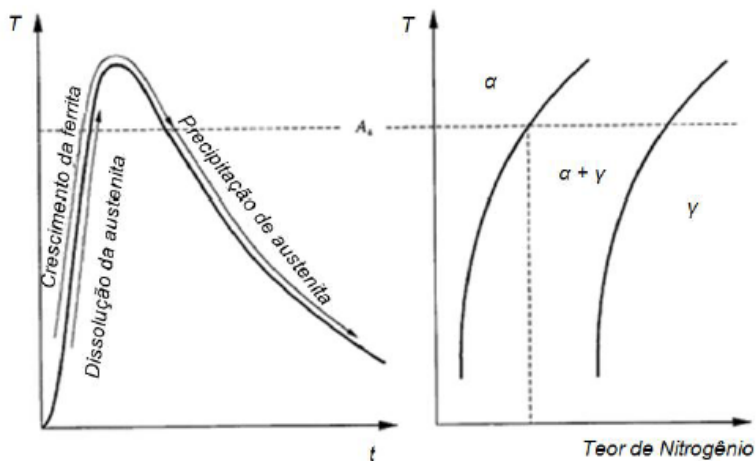
FONTE: LIPPOLD e KOTECKI, 2005

Durante o aquecimento, na região 1 o metal de base é aquecido à temperaturas que se aproximam da linha *solvus* da ferrita. Nesta faixa de temperatura a austenita começa a se transformar em ferrita através 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. (NILSSON *et. al.*, 2007) (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

Na região 2, acima da linha *solvus*, há o crescimento de grão ferrítico, similarmente ao rápido crescimento de grão observado em aços inoxidáveis ferríticos. 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. (ATAMERT e KING, 1991)

Como mostrado na Figura 8 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 aos duplex, pode não haver uma ferritização completa da microestrutura durante o ciclo térmico de soldagem, dependendo da composição da liga.

Figura 8: Representação esquemática da evolução microestrutural na ZAC durante a soldagem



FONTE: HEMMER e GRONG, 1999

### 3.2.2 Influência da energia de soldagem

Dentre os parâmetros de soldagem, certamente, a energia de soldagem é um dos que mais influencia a microestrutura final e, por conseguinte, as propriedades de uma junta de aço inoxidável duplex, pois o aporte térmico influenciará na possibilidade de precipitação de fases intermetálicas e na fração volumétrica das fases, devido à velocidade de resfriamento da região submetida ao calor.

Se o aporte térmico for muito baixo, isto é, uma velocidade de resfriamento alta, não haverá a formação adequada de fase austenita, gerando uma fração elevada de ferrita e que poderá proporcionar a precipitação de uma grande quantidade de nitretos de cromo no interior da ferrita, e novamente têm-se como resultado uma severa diminuição na tenacidade e na resistência à corrosão do material (RAMIREZ-1997), (LANGEBORG, 1991).

Se a velocidade de resfriamento for baixa, isto é, um aporte térmico alto, haverá mais tempo para a precipitação de algumas fases deletérias, crescimento de grão e, além disso, promoverá a precipitação de austenita em maior quantidade. Em ambos os casos haverá o desbalanceamento de fases no material e o comprometimento das propriedades mecânicas e a resistência à corrosão (NILSSON, 2000).

Além disso, HSIEH *et. al.*, 2001 relataram que o teor de austenita inferior a 25% não é geralmente aceito para a maioria das aplicações industriais e a Norma Norsok, 2004 para a inspeção de soldagem em tubulações recomenda um teor mínimo de 30% de austenita nos passes de acabamento e no passe de raiz para que as juntas soldadas sejam aceitas.

Para uma dada energia de soldagem, o tempo de resfriamento é obtido dependendo da espessura do metal de base e geometria da junta. (HEMMER e GRONG, 1999). A energia de soldagem indicada para os AISD está na faixa de 0,5 a 2,0kJ/mm, contudo essa faixa de energia pode ser alterada, pois deve-se considerar a transmissão de calor bi e tridimensional no material, e a utilização de temperatura de pré-aquecimento e de interpasse.

### 3.3 Precipitações de Fases Deletérias induzidas por Soldagem

Diferentemente dos aços austeníticos, que são frequentemente usados nas aplicações de alta temperatura, os AISD não são recomendados em aplicações nas quais as temperaturas sejam superiores a 250 °C e inferiores a -50°C. Isso deve-se a dois fatores:

- a) A ferrita possui tenacidade reduzida em baixas temperaturas devido à transição dúctil-frágil sofrida por esta fase;
- b) Em temperaturas superiores à 250°C podem ocorrer precipitações de fases que provocam fragilização e redução da resistência à corrosão (MORENO,2004).

Além disso, a ferrita é enriquecida com cromo e molibdênio que são conhecidos por promover a formação de fases intermetálicas. E a solubilidade da ferrita diminui com a diminuição da temperatura, aumentando a probabilidade de precipitação durante o tratamento térmico. (MORENO,2004)

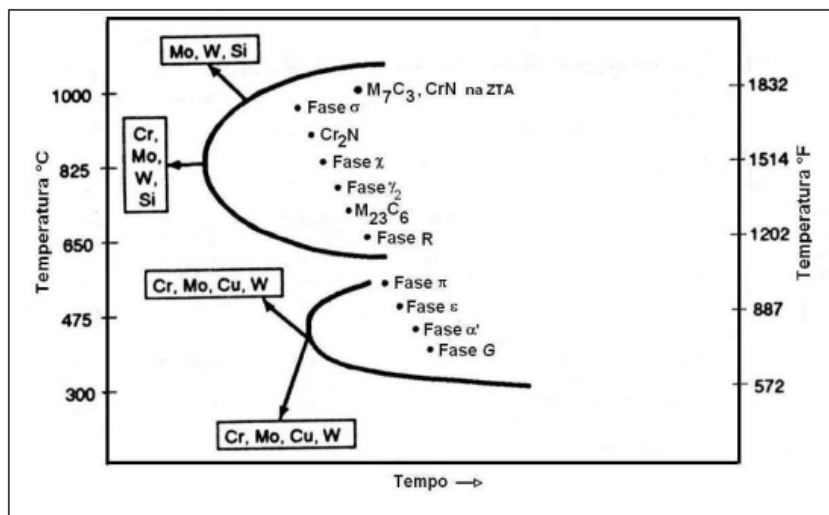
Assim, além das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ), podem precipitar outras fases secundárias indesejáveis quando o material está exposto a temperaturas entre 300 a 1000°C, devido suas condições de operação, ciclos térmicos de soldagem, envelhecimentos térmicos ou tratamentos térmicos.

Na faixa de temperatura de 250-500 °C ocorre a precipitação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ) que acarreta uma fragilização na fase ferrita, prejudicando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material. Essa precipitação ocorre quando o material é exposto a longos períodos de tempo nessa faixa de temperatura.

Estas fases deletérias reduzem tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade do material, assim como diminuem a resistência a corrosão (RAMIREZ, 1997). A Figura 9 mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) esquemático destas fases deletérias: fase sigma ( $\sigma$ ),  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ , austenita secundária ( $\gamma_2$ ), fase chi ( $\chi$ ), fase R, fase  $\pi$ , carbonetos de cromo do tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  e  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , entre outras.



Figura 9 : Diagrama TTT esquemático de precipitação de fases secundárias nos AID.



FONTE: DAVIS, 1996.

Dentre as fases secundárias mostradas no diagrama apresentado na Figura 9, as que apresentam um efeito de fragilização mais acentuado são: a fase  $\alpha'$  (fragilização a 475°C), a fase sigma ( $\sigma$ ), a fase chi ( $\chi$ ), os carbonetos de cromo ( $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ), os nitretos de cromo ( $Cr_2N$ ,  $CrN$ ) e a austenita secundária ( $\gamma_2$ ). A fórmula química e o intervalo de temperatura das fases observadas nos aços inoxidáveis duplex estão descritos na Tabela 4.

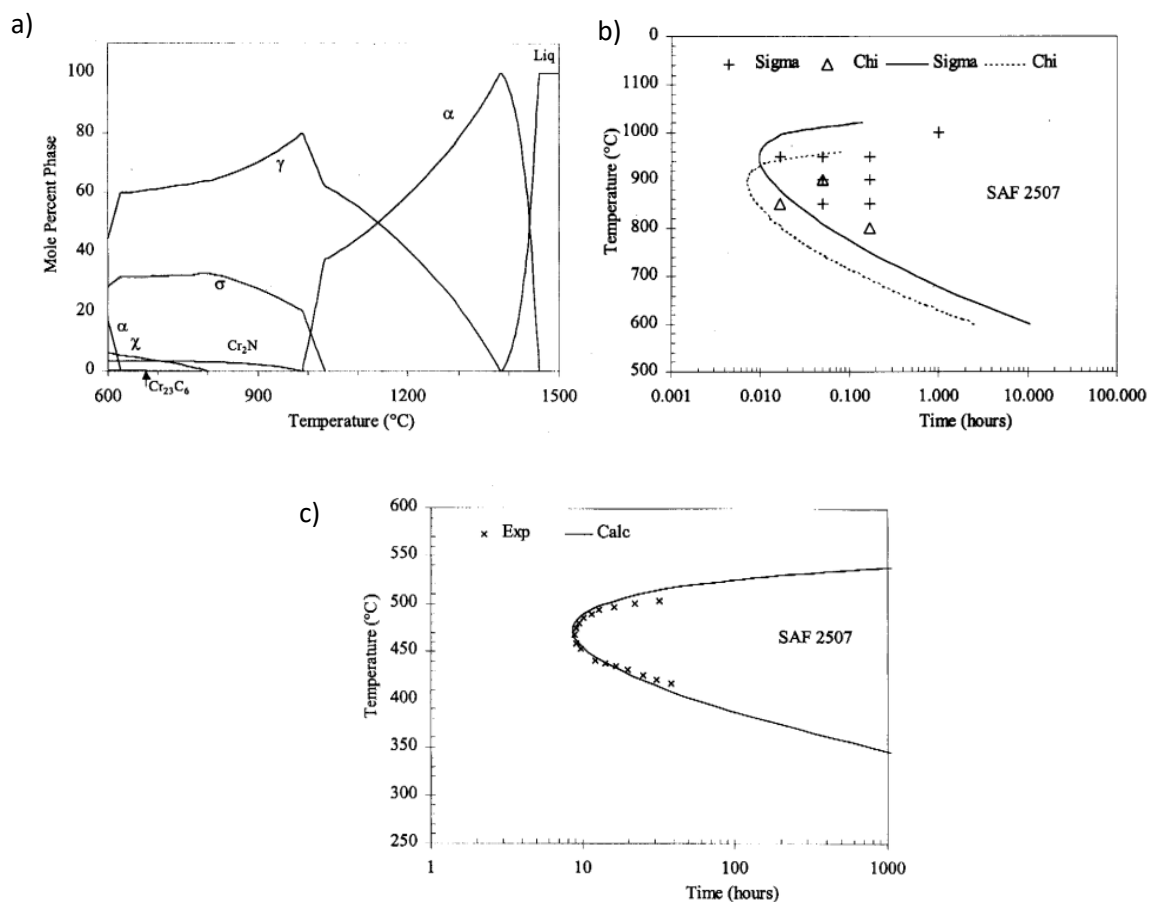
Tabela 4: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e suas características

| Precipitado      | Fórmula química         | Intervalo de temperatura (°C) |
|------------------|-------------------------|-------------------------------|
| $\sigma$         | Fe-Cr, Fe-Cr-Mo         | 600 a 1000                    |
| Nitreto de Cromo | $Cr_2N$                 | 700 a 900                     |
| $\chi$           | $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ | 700 900                       |
| $M_7C_3$         | $M_7C_3$                | 950 a 1050                    |
| R                | Fe-Cr-Mo                | 550 a 800                     |
| $\alpha'$        | Fe-Cr                   | 400- 550                      |

FONTE: KARLSSON *et. al.*, 2000.

Através dos diagramas de equilíbrio e diagrama TTT (Tempo- Temperatura- Transformação) disponíveis na literatura nos trabalhos de NILSSON *et. al.*, (1992), NILSSON E WILSON (1993) que foi posteriormente reavaliado e implantado no programa JMatPro e publicado por LI *et. al.* (2002), que está mostrado na Figura 10.

Figura 10: Diagramas para o UNS S32750 (SAF 2507) dos trabalhos de NILSSON E WILSON que foram implantados no JMatPro por LI *et al.*, 2002. a) Diagrama de equilíbrio b) diagrama TTT calculado para o início da formação da fase sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ), em que os símbolos representam resultados experimentais de NILSSON E WILSON. c) Diagrama TTT para o início da formação da fase alfa linha ( $\alpha'$ )



FONTE: LI *et al.*, 2002

É possível perceber neste diagrama que a solidificação do aço inoxidável superduplex UNS S32750 é completamente ferrítica, com a posterior precipitação dos grãos de austenita durante o resfriamento, em que o tamanho e a distribuição irá depender dos parâmetros cinéticos (RAMIREZ *et al.*, 2000; NILSSON *et al.*, 2007), e mostra que outras fases deletérias são possíveis como fase sigma, chi, nitretos de cromo, fase alfa linha.

Certamente, a fase mais importante para a faixa de temperatura mais alta é a fase sigma, por causa da sua grande fração de volume. Contudo, o efeito de outras fases tais como fase chi, austenita secundária, nitretos de cromo não podem ser desprezadas. (NILSSON e WILSON, 1993).

### 3.3.1 Fase Sigma

Trata-se de uma fase frágil e bastante dura, com dureza de 900 a 1000 Vickers (RAMIREZ, 1997), estrutura tetragonal e cinética de formação lenta. A fase sigma é composta basicamente por Fe-Cr, mas o Mo pode participar de sua formação no caso dos AID e AISD. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação de sigma (DAVIS, 1994).

Forma-se no intervalo de temperatura de 600 a 1000°C, conforme foi mostrado na Tabela 3, podendo variar a faixa de temperatura e o tempo de precipitação dependendo da composição química da liga. É uma fase intermetálica muito relevante, pois aparece em maior quantidade durante a soldagem e afeta negativamente as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis.

Em geral, é necessária a presença de ferrita para que haja a precipitação dessa fase, primeiramente porque a ferrita possui um teor mais elevado de Cr e Mo, que são elementos formadores da fase  $\sigma$  e que aceleram a sua formação. Também, por essa fase se formar principalmente pela decomposição eutetóide da ferrita em sigma mais austenita secundária. Além disso, a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente o cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita (LANGEORG, 1991) facilitando a precipitação. Outra questão é que a fase ferrítica é mais rica nos elementos cromo e molibdênio que são necessários para a formação desta fase deletéria.

A fase sigma nucleia na interface ferrita/austenita nos períodos iniciais de envelhecimento e cresce preferencialmente consumindo a ferrita (MAGNABOSCO, 2005). Também pode se formar na austenita em torno da austenita secundária (REED *et al.*, 1999) e em alguns casos está associada com precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Existem três maneiras possíveis para que ocorra a formação da fase sigma. A primeira delas é a nucleação e o crescimento a partir da ferrita, que está presente no aço inoxidável, de forma contínua ou descontínua. A ferrita se transforma em sigma e ferrita pobre em cromo e molibdênio.

Esta ferrita pobre em seus elementos estabilizadores pode tornar-se rica em níquel (elemento estabilizador da austenita) e ficar instável, transformando-se em austenita secundária ( $\gamma_2$ ), denominada assim por apresentar composição química diferente da austenita original (NILSSON, 1993), com valor de PREN inferior a matriz, tipicamente 36 em vez de 42 para um AISD.

Outro mecanismo é a nucleação e crescimento de sigma que ocorre durante envelhecimento térmico do aço inoxidável duplex nas faixas de temperatura que propicia a sua formação, ocasionando a decomposição eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária. E o último mecanismo é a formação da sigma a partir da austenita quando a fase ferrita foi totalmente consumida, visto que a austenita também possui Cr e Mo na sua matriz.

Em relação às propriedades mecânicas a presença dessa fase reduz significativamente a tenacidade, o alongamento e o limite de escoamento. Assim, para teores de 1%, a energia absorvida durante o ensaio de impacto diminui em 50%. Com a precipitação de 25 a 30% de volume de fase sigma eleva-se a dureza de 250 para 450 Vickers. O limite de escoamento e o limite de resistência a tração aumentam, porém, o alongamento pode cair de 40% para 7% com a precipitação da sigma. (RAMIREZ, 1997, NILSSON *et. al.*, 1995)

A precipitação dessa fase está associada ao roubo de Cr e Mo da matriz. Deste modo há o empobrecimento de cromo na região vizinha adjacente e isso influencia gravemente a resistência à corrosão do aço nessa região, principalmente pela diminuição do cromo e do molibdênio que protegem o aço da corrosão localizada. Em adição, a presença dessa fase aumenta a velocidade de corrosão de um AID em até oito vezes. (VAN NASSAU *et. al.*, 1993)

Quando submetido a ambientes ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), o ataque preferencial da matriz empobrecida em Cr e Mo ao redor das partículas de fase sigma tem sido uma das explicações para esse comportamento. A resistência a corrosão sob tensão também é reduzida pela precipitação dessa fase deletéria.

Mesmo após a precipitação da fase sigma no material, ela pode ser dissolvida com procedimentos de intenso aquecimento do material. O período de tratamento e a temperatura utilizada vão ser determinados de acordo com o material a ser tratado. Isso também serve para dissolução de outras fases que aparecem nesses tipos de materiais. (SEDRIKS, 1996)

MAGNABOSCO (2005) demonstrou que a maior cinética de precipitação da fase sigma para o AID UNS S31803 ocorre na temperatura de 850°C, através de curvas TTP obtidas por experimentos em que foram medidas as frações de ferrita, austenita e sigma após tratamento de 700°C a 900°C por 1032 horas.

Também no trabalho de SIEURIN e SANDSTROM (2007) para o AID SAF 2205 foi construído um diagrama de fração volumétrica de fase sigma por tempo e temperatura,

em que foi encontrado o máximo volume de fase sigma precipitada na temperatura de 850°C.

Nos trabalhos de PALMER *et. al.* (2005) e ELMER *et. al.* (2007) também foram calculados as porcentagens de fase sigma na faixa de 800°C a 1000°C, maior fração volumétrica desta fase deletéria foi encontrada na temperatura de 850°C.

BRAVO (2010) estudou as mudanças microestruturais do AISD SAF 2507 nas temperaturas de 700°C a 1100°C e confirmou o que já havia sido apresentado nos trabalhos de ELMER *et. al.* (2007) e PALMER *et. al.* (2005) com outros AISD. A formação da fase sigma diminui a porcentagem da fase ferrita no material, e o menor percentual para a ferrita ocorre em 850 ° C.

### 3.3.2 Fase Chi

Esta fase intermetálica é rica em cromo e molibdênio e precipita no intervalo de temperatura entre 700 e 900°C nos AID. Possui um tempo menor de precipitação e está presente em menores quantidades quando comparada a fase sigma. Assim, como a fase sigma, a fase  $\chi$  é localizada preferencialmente nos contornos de  $\alpha/\alpha$  e nas interfaces  $\gamma/\alpha$ .

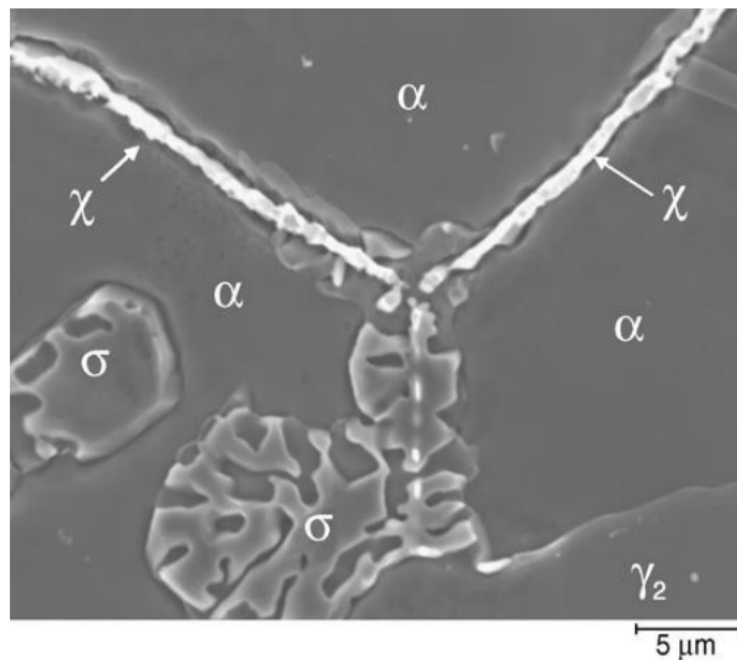
A sua composição está no intervalo de 20 a 28% Cr- 3 a 5,5% Ni – 9 a 22% Mo em aços livres de W e de 4 a 17% Mo – 3 a 16% W em aços contendo entre 0,9 e 4,3% W (GIRALDO, 2001).

É considerada uma fase metaestável, pois é reportado na literatura que a fase  $\chi$  facilita a formação da fase  $\sigma$ , coexistindo com essa fase que é mais termodinamicamente estável. Foi observado na liga SAF 2507, envelhecida isotermicamente, que a fase  $\chi$  precipita primeiro que a fase sigma (NILSSON, 1996). A coexistência da fase sigma com a fase chi é mostrada na Figura 11.

A observação da dissolução de pequenas partículas de  $\chi$ , formadas em etapas iniciais de tratamento, e que se transformaram em sigma com tempos prolongados, foi reportada nos trabalhos de CHEN *et. al.*, (2015) e GIRALDO (2001) em que houve a diminuição da fração de fase  $\chi$  precipitada e o aumento simultâneo na fração de fase sigma.

POHL *et. al.* (2007) notaram que com o progresso da precipitação de sigma, verificou-se que a fase chi encontrava-se parcialmente solubilizada em sigma, e o restante encontra-se nas regiões próximas aos contornos de grãos (ROMANA,2009).

Figura 11: Formação da fase chi e crescimento da fase sigma em um aço inoxidável duplex.



FONTE: POHL *et. al.* apud GIRALDO., 2007

Assim como a fase sigma, a fase chi é uma fase frágil e indesejável no aço inoxidável duplex por apresentar efeitos prejudiciais às propriedades mecânicas, principalmente em relação à tenacidade e à resistência a corrosão, devido à sua formação ser ocasionada pelo sequestro de Cr e Mo da matriz que ocasiona o empobrecimento da vizinhança adjacente à região em que se encontra essa fase deletéria e torna-se susceptível à corrosão.

### 3.3.3 Nitretos de cromo

Os nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) apresentam uma estrutura cristalina trigonal, em que os átomos metálicos adotam uma estrutura hexagonal compacta, a qual define a chamada sub-célula (SC) da estrutura (RAMIREZ, 2001).

A precipitação dos nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$  na forma de bastonetes ou CrN na forma de plaquetas) ocorre no intervalo de temperatura de 700 a 900°C nos AID e AISD, devido ao resfriamento rápido desde altas temperaturas, ocasionando uma supersaturação de nitrogênio na ferrita. Isso ocorre para tratamento térmico, mas em soldagem ele se precipita em regiões aquecidas em temperaturas mais altas, pois dependem da dissolução da austenita. Além disso, dependerá também da velocidade de resfriamento.

Como a ferrita apresenta baixa solubilidade para esse elemento, ele irá se ligar ao cromo na ferrita, formando esses nitretos. Assim, haverá a diminuição da quantidade de cromo, nos grãos e nos contornos da ferrita, deixando o material mais susceptível à corrosão.

Durante o resfriamento, partindo do campo ferrítico, há uma competição entre a precipitação da austenita e dos nitretos de cromo, em que se a quantidade de austenita formada for próxima do valor do equilíbrio, o nitrogênio será totalmente dissolvido nela e não haverá nitrogênio disponível para formar nitreto de cromo na ferrita, porém, se isso não ocorrer a precipitação de austenita será impedida e a ferrita fica supersaturada em nitrogênio e precipitará o nitreto de cromo.

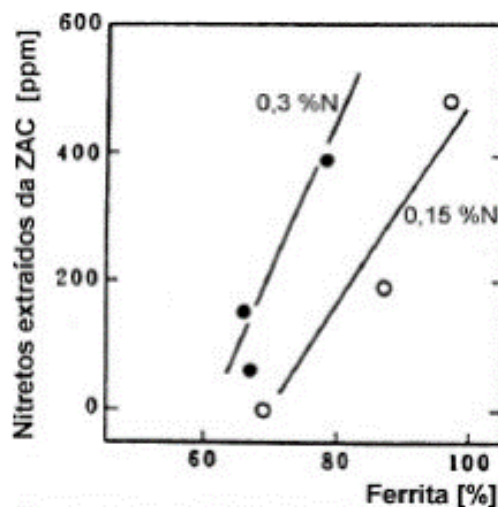
Os nitretos de cromo precipitam na ferrita por nucleação e crescimento, e essa precipitação depende da temperatura, da composição química da liga e da sua história térmica. Essa nucleação acontece nas discordâncias, ao redor de inclusões, contornos de grão ( $\alpha/\alpha$ ) e nas interfaces ( $\alpha/\gamma$ ) (RAMIREZ, 2001).

O Cr, o Mo e o W são elementos de liga que influenciam na precipitação de nitretos de cromo. Eles aceleram a cinética de precipitação, estendendo a curva TTT, e aumentando a faixa de temperatura e reduzindo o tempo para a formação dessa fase deletéria. Como o Ni é um elemento austenitizante, sua adição este aumenta a tendência à formação de uma maior quantidade de austenita e uma diminuição da precipitação de nitretos.

O Nitrogênio (N), por ser um elemento austenitizante, geralmente é utilizado para substituir parcialmente a quantidade de níquel utilizado na liga, por este elemento ser de custo mais elevado. Porém, para uma mesma composição de ferrita, a quantidade de nitretos formados aumentam com a quantidade de nitrogênio presente no material.

Esse fato pode ser observado na Figura 12, que mostra a quantidade de nitretos extraídos da ZAC de um AID (Fe-27,5% Cr- 3,8%Mo-Ni-N) em função da quantidade de nitrogênio e da fração volumétrica de ferrita na liga (KOMIZO *et. al.*, 1991).

Figura 12: Efeito do teor de nitrogênio e da fração de ferrita na quantidade de  $\text{Cr}_2\text{N}$  precipitado na ZAC de um AID.



FONTE: KOMIZO *et. al.* apud RAMIREZ, 2001.

A precipitação dos nitretos de cromo diminui a resistência a corrosão dos AISD por tornar propícia a ocorrência de corrosão localizada nas regiões adjacentes aos nitretos de cromo, onde a quantidade de cromo é menor que a da matriz do aço, tornando essa zona empobrecida em cromo, e mais susceptível à corrosão localizada.

Além disso, a diferença entre os teores de cromo pode fazer com que o nitreto tenha efeito catódico e contribua para a corrosão. Em relação às propriedades mecânicas, a formação dessa fase atua negativamente ao reduzir drasticamente a tenacidade do AID (RAMIREZ, 2001).

### 3.3.4 Austenita secundária

Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico para a formação do AID, parte da ferrita se transforma em austenita primária ( $\gamma_1$ ). Porém se o resfriamento for rápido, não haverá tempo para a formação da austenita primária, não acontecendo o balanço das fases ótimo e, portanto, obtendo um material com uma microestrutura com alto teor de ferrita.

Durante um reaquecimento desse material, por tratamento isotérmico ou por reaquecimento devido ao processo de soldagem, a austenita secundária ( $\gamma_2$ ) precipita a partir da ferrita com valores de cromo menores que a austenita primária.

Essa decomposição da ferrita para austenita pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura e existem três mecanismos (para além da transformação direta de ferrita



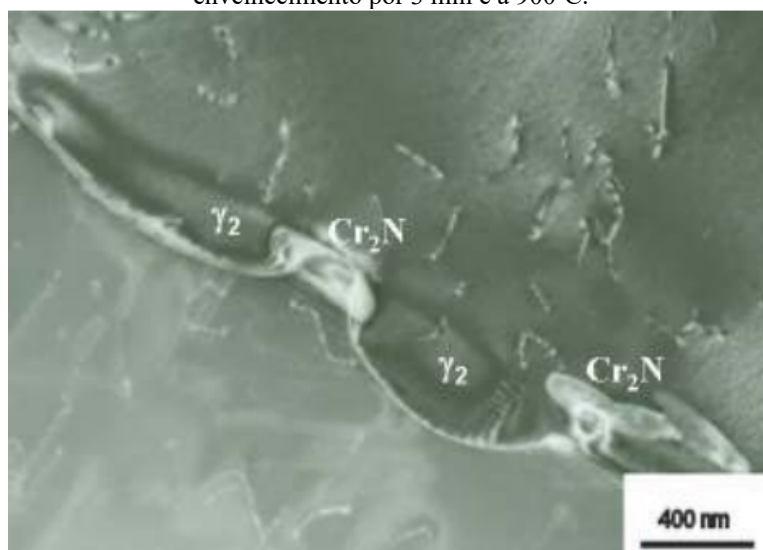
para austenita ocorrendo a temperaturas muito elevadas), através da qual a austenita pode precipitar na ferrita, são estas (PARDAL, 2009):

- reação eutetóide, onde a ferrita se decompõe em sigma e em austenita;
- precipitado de Widmanstätten;
- processo de cisalhamento martensítico.

A reação eutetóide acontece pela rápida difusão ao longo dos limites dos contornos da ferrita e austenita e em grãos de ferrita anteriores e resulta nas fases sigma e austenita secundária. Ocorre no intervalo de temperatura 700-900°C, na qual a ferrita é desestabilizada pela precipitação de fase sigma, reduzindo o cromo e teor de molibdênio na ferrita. SOUTHWICK e HONEYCOMBE (1980) descobriram que abaixo de 650 ° C, a ferrita em um A.I.D. transforma-se em austenita secundária através de um mecanismo de cisalhamento que se assemelha à formação de martensita. Nesse processo adifusional não há diferença na composição quando comparado a rede cristalina ferrítica, indicando assim que a transformação foi com menor difusão com respeito a outros elementos de liga. (NILSSON *et. al.*,1992).

A austenita secundária formada nos limites ferrita / austenita possui teores de Cr, Mo e N menores que o da austenita anteriormente presente no material, isso ressalta da precipitação cooperativa do Cr<sub>2</sub>N e da  $\gamma_2$ , representado na Figura 13. Há a formação de nitretos que retiram o Cr e N da ferrita que depois se transformará em austenita secundária (RAMIREZ, 2001).

Figura 13: Austenita secundária formada nos limites das fases ferrita/austenita no SAF 2507 após o envelhecimento por 3 min e a 900°C.



FONTE: RAMIREZ, 2001

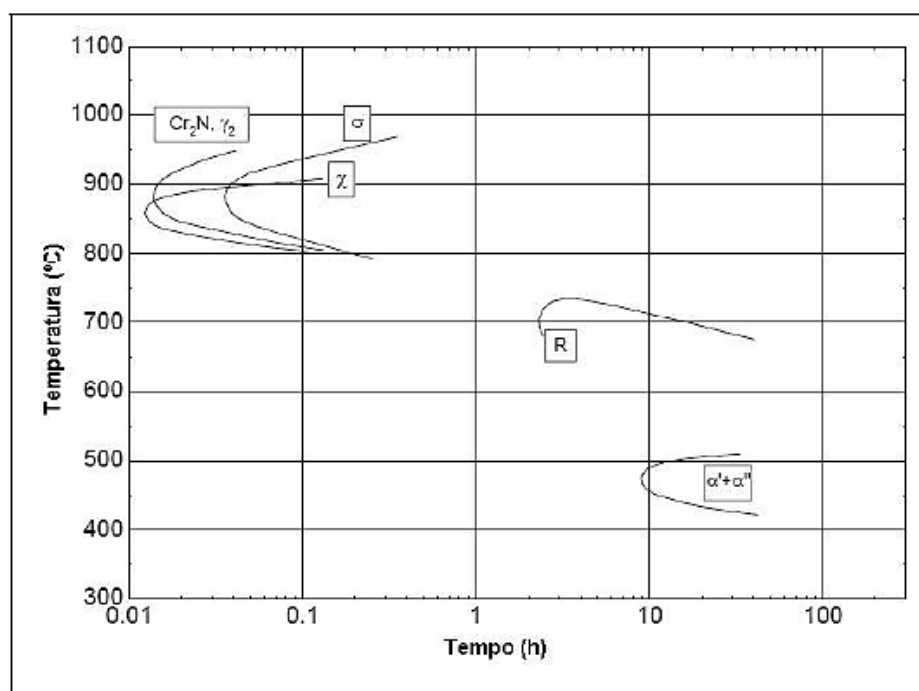
NILSSON (1994) relatou que em metais de solda de AID são encontrados dois tipos de  $\gamma_2$ . O primeiro tipo ocorreu na interface ferrita/austenita, no intervalo de temperatura de 800 a 900°C, por meio do crescimento das partículas preexistentes de austenita, mas com composição química diferente da anterior. O segundo tipo é formado dentro da ferrita, em finas partículas aciculares, no intervalo de 800 a 1000°C. O processo de nucleação e crescimento desta última, mostra uma curva de cinética “C”, mostrando que a transformação é controlada por difusão.

### 3.3.5 Fase R

A fase R precipita em pequenas quantidades em temperaturas entre 550°C e 650°C (GUNN, 2003, NILSSON *et. al.*, 1994). Entretanto, SMUK (2004) menciona que este intermetálico precipita até a 700°C.

Este composto rico em Mo e pobre em Ni, pode possuir uma complicada estrutura cristalina hexagonal e romboédrica, respectivamente, e com parâmetros de rede de  $a=1,0903\text{nm}$  e  $c=1,93342\text{nm}$ , com a célula unitária constituída de 159 átomos. (CUI *et. al.*, 2000). Conforme apresentado no diagrama TTT da Figura 14, esta fase torna-se instável para períodos longos de tratamento para o SAF 2507 (SMUK, 2004).

Figura 14: Curva TTT para o AISD UNS S32750.

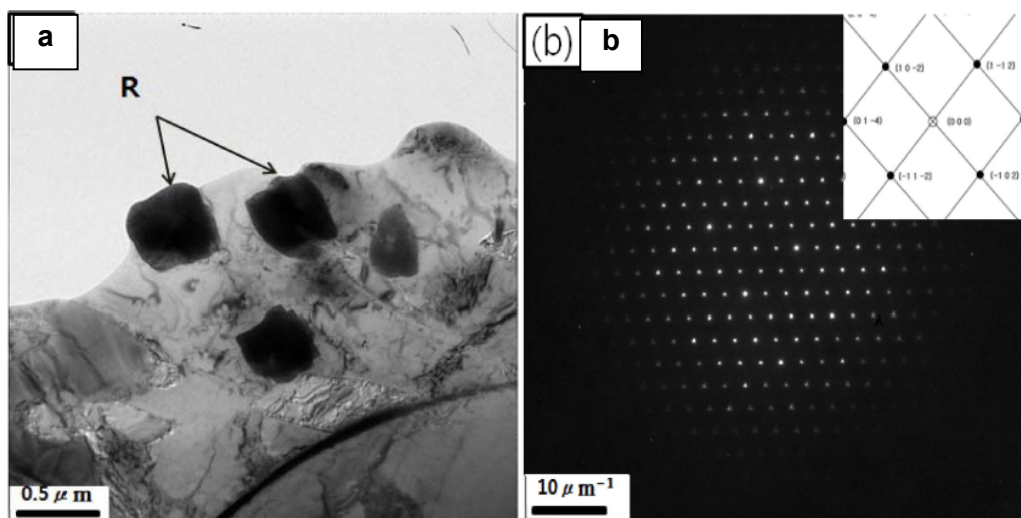


FONTE: SMUK, 2004

Entretanto, poucos estudos sobre o efeito da fase R na tenacidade dos aços inoxidáveis superduplex são encontrados porque a quantidade da fase R é muito pequena e transferida para a formação da fase sigma desaparecendo com o tempo de envelhecimento. NILSSON *et al.* (1994) mencionou que a fase R precipita mais cedo do que a fase  $\sigma$  a 600 °C, porém HWANG *et al.*, 2014, SHIMOIDE *et al.* (1999) e CUI *et al.* (2000) apresentam visões diferentes na qual a fase pode precipitar em temperaturas menores, além de a fase R coexistir ou não com a fase sigma.

No trabalho de LEE *et al.* (2014), foi relatado que no AISD 25Cr-7Ni-4Mo tratado por 600°C por 120 minutos foi encontrada a fase R, e seu padrão de difração de elétrons está mostrado na Figura 15. Os autores relataram que a exposição em temperaturas superiores à 475°C favorecia a cinética de precipitação, fazendo com que o surgimento da fase R ocorra para tempos menores.

Figura 15: Micrografia TEM e padrão SAD mostrando a fase R em aço inoxidável superduplex 25Cr-7Ni-4Mo, envelhecida a 600 °C por 120min.após tratamento de solubilização a 1050°C por 30min. (a) imagem em campo claro, (b) padrão de difração de área selecionada [241] e indexação de SAD.



FONTE: LEE *et al.*, 2014

### 3.3.6 Fase alfa linha ( $\alpha'$ )

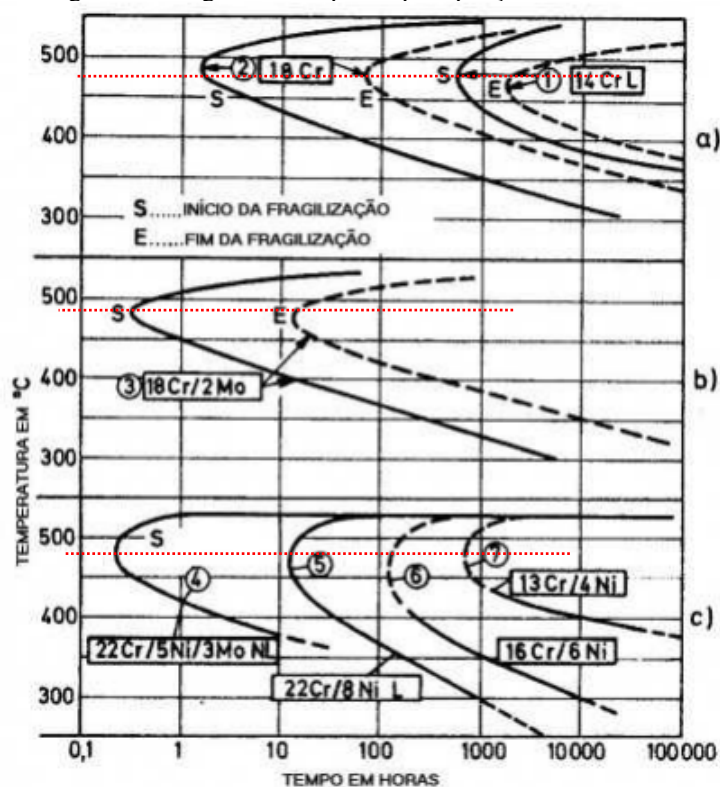
A exposição das ligas ferro-cromo e aços com alto teor de cromo no intervalo de 400 a 550°C causa a precipitação de uma fase cúbica de corpo centrado (CCC), coerente, rica em cromo  $\alpha'_{Cr}$  (alfa linha) e outra fase rica em ferro  $\alpha'_{Fe}$  (alfa duas linhas) devido à instabilidade da fase ferrítica que se decompõe nessas fases, seguindo a Equação 4:

$$\alpha = \alpha_{\text{Fe}} + \alpha'_{\text{Cr}} \quad (4)$$

Enquanto a fase rica em cromo ( $\alpha'_{\text{Cr}}$ ) causa o fenômeno da fragilização à 475°C, a fase pobre em cromo pode ser atacada mais facilmente, sofrendo processo de corrosão. (SILVA, 2005). A fase alfa linha ( $\alpha'_{\text{Cr}}$ ) é chamada de fragilização a 475°C por sua precipitação ocasionar uma fragilização no material, devido ao empobrecimento de cromo na matriz do aço, e por esta fase possuir uma cinética de precipitação mais intensa nessa temperatura.

Na Figura 16 tem-se o diagrama TTT para diferentes materiais tratados nos tempos de 250°C a 550°. Observa-se que o ‘nariz’ da curva de precipitação encontra-se aproximadamente na temperatura de 475°C, indicada pela linha pontilhada em vermelho. Nessa temperatura há uma maior cinética de precipitação da fase deletéria.

Figura 16: Diagrama TTT para a precipitação da alfa linha.



FONTE: Adaptado de TERADA & PADILHA, 2003.

Na Figura 16, também é notável que quanto maior a quantidade de cromo no material menores são os tempos para a precipitação dessa fase. As curvas TTT sofrem um deslocamento para tempos mais curtos e intervalos de temperaturas menores. Como pode ser visualizado na Figura 16., para o 22Cr-5Ni-3Mo na temperatura de 475°C, o tempo

requerido para que aconteça a precipitação é de 0,5 horas (30 min) enquanto que para o 16Cr-6Ni o tempo é de aproximadamente 10 horas.

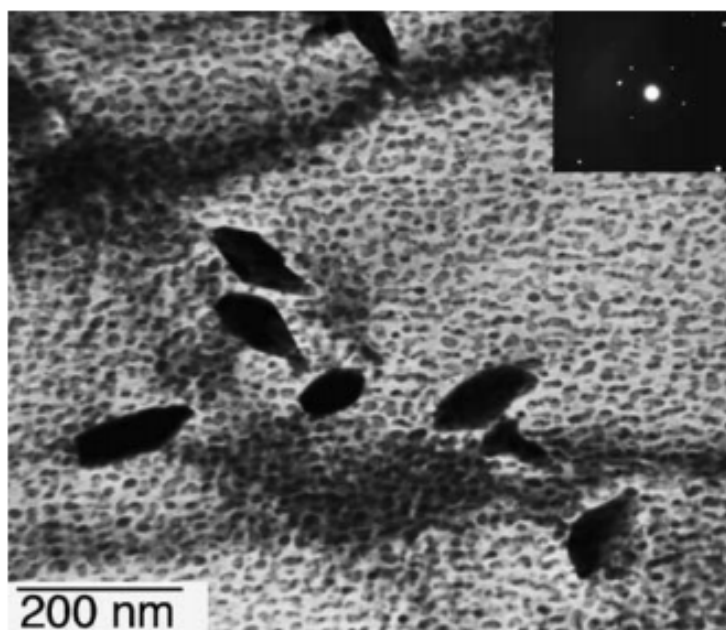
Como a fase  $\alpha'$  tem um tamanho reduzido, na faixa de 20 a 200 Å, pouco contraste e similaridade estrutural com a matriz ferrítica é pouco provável a sua observação através de microscopia ótica e eletrônica de varredura, ou por difração de raios-X. Para uma liga contendo 27% de cromo envelhecida a 480°C por 10000 a 34000 horas os precipitados da fase alfa linha atingem cerca de 15 a 30nm de diâmetro (150 a 300 Å) (PARK, 2002).

Assim, tornam-se necessários ao desenvolvimento de métodos de análise indiretos, como a variação no comportamento mecânico, eletroquímico, magnético, entre outros, que permitam identificar este tipo de precipitação/ fragilização.

Alguns pesquisadores PARK e KWON, (2002), TAVARES *et. al.*, (2001), LO *et.al.*, (2009), SAHU *et. al.*, (2009), entre outros, têm avaliado o grau de fragilização à 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos e duplex, por meio das mudanças nas propriedades magnéticas e eletroquímicas induzidas pela precipitação da fase alfa linha.

A Figura 17 mostra a presença da alfa linha no AID 22Cr -5Ni que foi tratado a 475°C por 1000 horas no trabalho de IACOVIELLO *et. al.* (2005), com a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em que os pontos dos precipitados são visualizados na matriz ferrítica (fase clara) com dimensões de 50-100 nm.

Figura 17: Análise com MET mostrando os precipitados presentes na matriz ferrítica no AID 22Cr-5Ni tratado a 475°C por 1000 horas.



FONTE: IACOVIELLO *et. al.*, 2005.

O mecanismo de formação dessa fase deletéria ainda não foi bem determinado e varia de uma liga para outra. Contudo na literatura discute-se que a fase alfa linha pode ser formada por dois mecanismos diferentes, sendo estes a nucleação e o crescimento ou por decomposição espinoidal, dependendo da quantidade de cromo e da temperatura de tratamento térmico (FONTES, 2009).

GROBNER (1973) afirmou que a fase alfa linha só se forma por nucleação e crescimento se o teor de cromo na liga for menor que 17%, caso contrário, a fase irá se formar através do mecanismo de decomposição espinoidal. Essa informação foi confirmada no trabalho de SAHU *et. al.* (2009) em que o material com composição de cromo entre 14% e 18% se decompôs através do mecanismo de nucleação e crescimento.

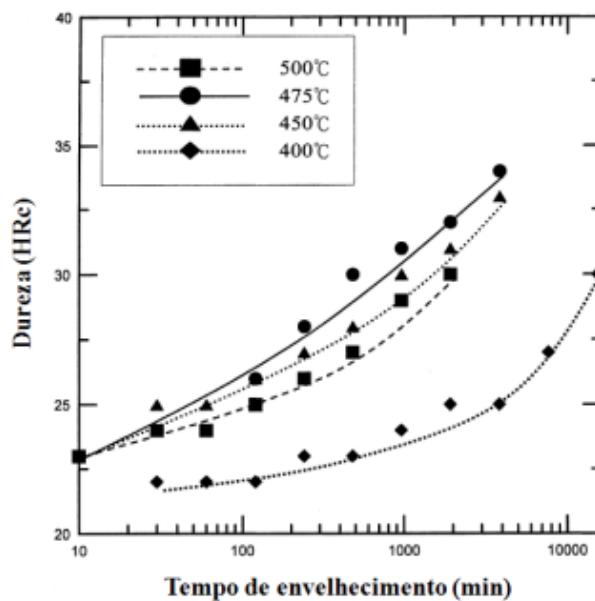
Segundo IACOVIELLO *et. al.* (2005) a formação da fase  $\alpha'$  em aços inoxidáveis duplex semelhantes ao UNS S31803 (UR 52N+), e envelhecidos a 475 °C por 1000h, se dá por decomposição espinodal da ferrita.

Sabe-se ainda que, independentemente do mecanismo, a formação de alfa linha causa um efeito de endurecimento por precipitação, provocando uma diminuição brusca da resistência ao impacto e da resistência à corrosão, fragilizando a ferrita e aumentando a dureza do aço. (SOLOMON e LEVINSON, 1978)

Segundo TAVARES *et. al.* (2001) e MAGNABOSCO e ALONSO-FALLEIRO (2005), a precipitação de  $\alpha$  em aço inoxidável duplex UNS S31803 promove severo endurecimento nas primeiras 100h de envelhecimento a 475°C. MELÓ (2010) observou um aumento de microdureza global e da fase ferrita em função do tempo de envelhecimento nos tratamentos realizados nas faixas de 350°C a 475°C com o mesmo AISD, relacionando este aumento à precipitação da fase alfa linha. Assim, a dureza aumenta durante o processo de envelhecimento e a magnitude deste aumento depende da quantidade de cromo e de elementos intersticiais presentes (CORTIE & POLLAK, 1995).

No trabalho realizado por WENG, CHEN e YANG (2004), se verificou a influência de diversos tempos de envelhecimento em temperaturas variando entre 400°C e 500°C na dureza do material, como pode ser visto pela Figura 18 em que se percebe que de todas as temperaturas estudadas, é na temperatura de 475°C que se observa uma elevação maior da dureza em função do tempo de envelhecimento.

Figura 18 : Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável duplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C.



FONTE: WENG; CHENG e YANG, 2004

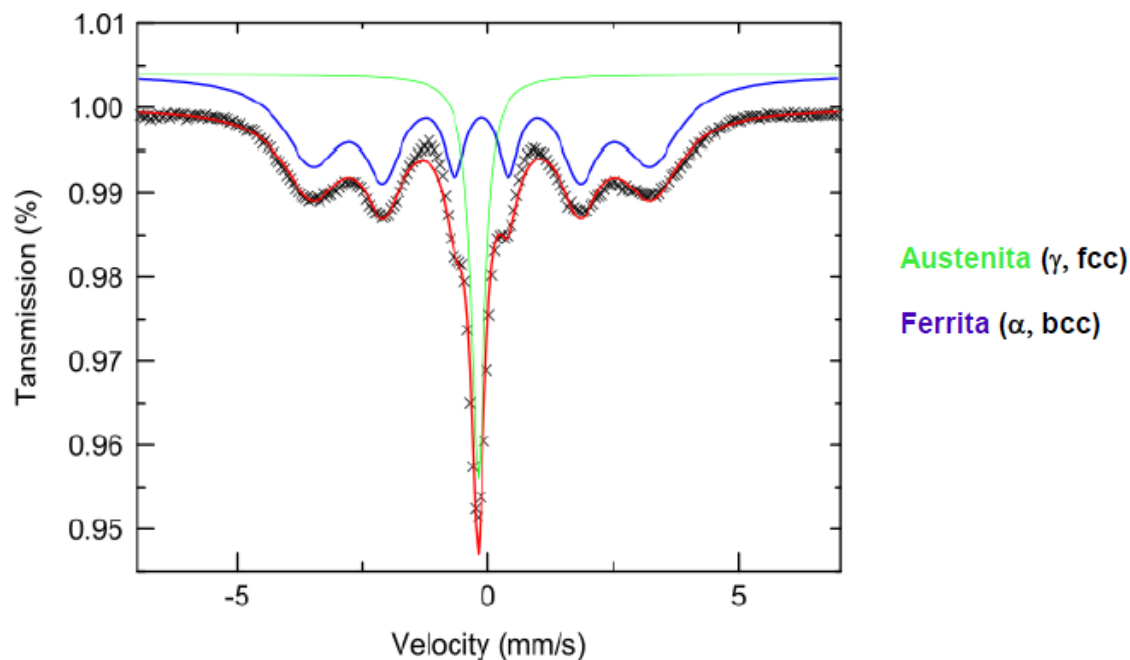
### 3.4 Ensaio de Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que permite a investigação da relação entre o ambiente local do núcleo de ferro e as alterações nos níveis de energia do núcleo ressonante com extrema precisão. O aparato experimental mais comum para essa técnica consiste em uma fonte radioativa contendo o isótopo Mössbauer no estado excitado e uma amostra com o material que contém o mesmo isótopo no seu estado fundamental. (OLIVEIRA JÚNIOR, 2011).

O fato de estar restrita à análise de compostos que contenham ferro, torna a técnica extremamente útil à metalurgia, já que uma grande parte das ligas metálicas tem altas concentrações de ferro em sua composição. Especificamente nesta área, a espectroscopia Mössbauer pode ser aplicada para se investigar o comportamento e modificações na estrutura das ligas metálicas.

Visto que os aços inoxidáveis duplex são constituídos normalmente por frações volumétricas similares de austenita (fase paramagnética) e ferrita (fase ferromagnética), por meio do correto balanço entre os elementos de liga (MAGNABOSCO,2001). Na Figura 19 tem-se o espectro da análise de Mössbauer, no qual para a fase ferrita, há a formação do sexteto, enquanto que para a austenita, que é paramagnética, há a formação do singlete.

Figura 19: Espectro obtido para o AISD UNS S31803 a temperatura ambiente.



FONTE: ELMASSALAMI *et. al.*, 2011

Vale salientar que a medida do campo hiperfino para o átomo de ferro puro tem valor de 33 Teslas (T), e que o deslocamento da medida para direita ou esquerda tem influência dos elementos de liga presentes no AISD, os quais podem contribuir positivamente como o níquel, ou negativamente como o cromo e o molibdênio, diminuindo os valores de BHF (VASCONCELOS *et. al.*, 2008).

Variações no campo magnético pela precipitação da fase  $\alpha'$  no AID, sendo esta muito rica em Cr e Mo, foram relatados em alguns trabalhos como de SOLOMON & LEVINSON, 1977; CIESLAK *et. al.*, 2000; VASCONCELOS *et. al.*, 2008; ELMASSALAMI *et. al.*, 2011.

Magneticamente, acredita-se que a fase  $\alpha'$  seja paramagnética devido ao enriquecimento em Cr e Mo (VASCONCELOS *et. al.*, 2009; LO *et. al.*, 2009). Foi notado que a precipitação desta fase aumenta a força coerciva (PEDROSA *et. al.*, 2001) e a temperatura de transição magnética (TAVARES *et. al.*, 2000). Todas essas mudanças nas propriedades magnéticas podem ser avaliadas por meio de ensaios não destrutivos para avaliação da decomposição espinodal (VASCONCELOS *et. al.*, 2009).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Para a realização do presente estudo foram produzidas juntas soldadas por GMAW pulsado, com o aço inoxidável superduplex UNS S32750 (SAF 2507), na forma de tubo com diâmetro de 203 mm (8”) e 22mm de espessura, soldado com arame-eletrodo AWS ER2594, cujas composições dos materiais utilizados estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Composição química do metal de base e do metal de adição (\*peso)

| Composição | Cr   | Ni  | Mo  | N*   | C     | Si  | Mn  | Fe   |
|------------|------|-----|-----|------|-------|-----|-----|------|
| Material   |      |     |     |      |       |     |     |      |
| UNS S32750 | 25,0 | 7,0 | 4,0 | 0,3  | 0,03  | 0,8 | 1,2 | Bal. |
| AWS ER2594 | 25,0 | 9,5 | 4,0 | 0,24 | 0,015 | 0,4 | 0,4 | Bal. |

FONTE: Fornecido pelo fabricante

Pode-se observar por meio da Tabela 5 que o metal de adição possui composição similar, com exceção do elemento de liga Ni que é austenitizante, em relação ao material de base. Essa adição é comumente adotada e tem como função melhorar o balanço microestrutural ferrita/austenita na ZF do AISD.

Foram utilizados dois gases de proteção diferentes para a soldagem dos tubos AISD: uma mistura gasosa para o passe de raiz contendo argônio e dióxido de carbono na proporção de 96%Ar e 4%CO<sub>2</sub>. Para os demais passes foi usada uma mistura gasosa contendo 78%Ar, 20%He e 2%CO<sub>2</sub>.

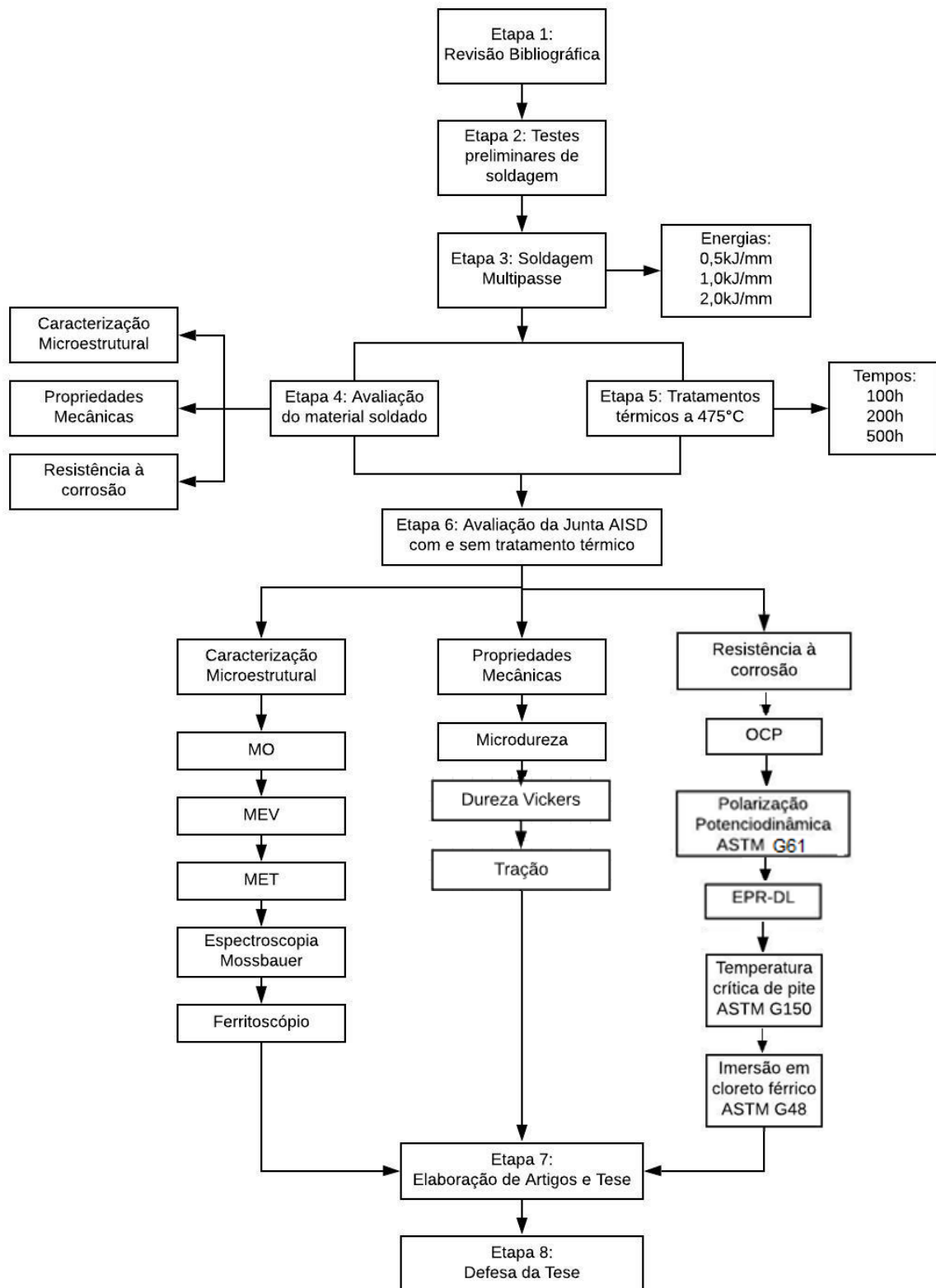
### 4.2. Métodos

A metodologia adotada para a realização do presente projeto será desenvolvida conforme o fluxograma na Figura 20 e as etapas serão detalhadas a seguir.

#### Etapa 1 – Revisão Bibliográfica.

Nesta etapa foram realizados estudos e a elaboração da revisão bibliográfica sobre o tema e assuntos relacionados ao projeto de doutorado, cuja revisão serviu como um guia para a execução do projeto e teve informações relevantes sobre o estado da arte referente aos AISD envolvendo diversos assuntos como metalurgia dos aços inoxidáveis, soldagem, corrosão, fases deletérias, ensaios eletroquímicos, entre outros.

Figura 20: Fluxograma das etapas que serão realizadas no projeto



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

## Etapa 2 – Testes preliminares de Soldagem

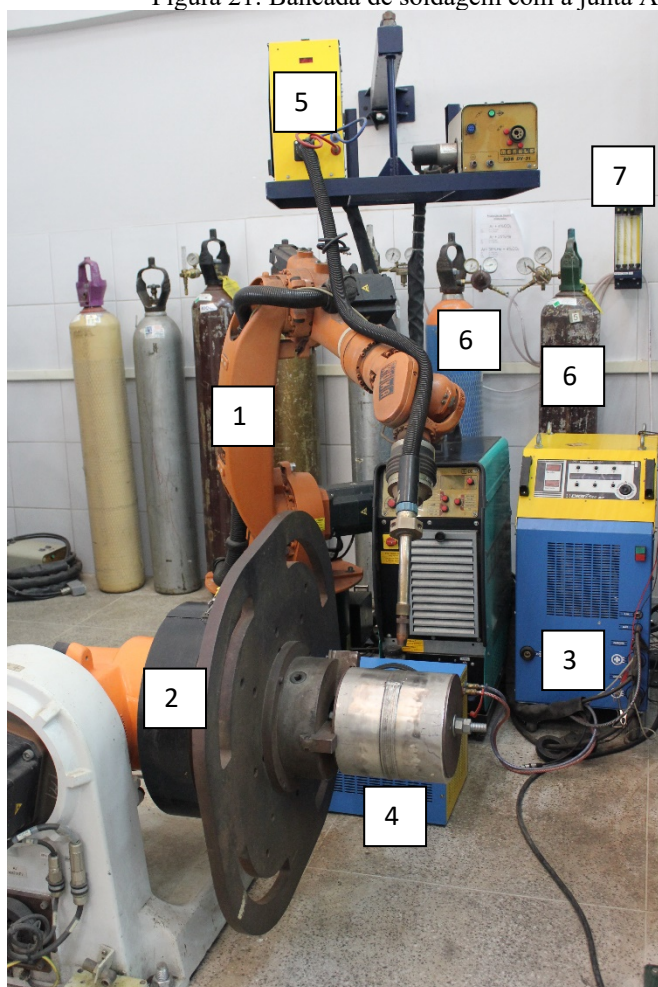
Nesta etapa foram realizados testes para encontrar os parâmetros adequados de soldagem a serem aplicados nas soldagens multipasses dos tubos de AISD UNS S32750. Esses testes foram baseados em ajustes finos em parâmetros previamente estudados e aplicados em um outro projeto com AID do LPTS em parceria com a Petrobrás.

Foram ajustados valores de corrente, tensão, velocidade de soldagem, velocidade de alimentação do arame, distância entre o bico de contato e a peça (DBCP).

## Etapa 3 – Soldagem multipasse

Após os testes preliminares, foram realizadas as soldagens com três diferentes níveis de energia com os parâmetros ajustados para cada condição, para que seja possível avaliar o possível efeito das condições operacionais de soldagem sobre a cinética de precipitação da fase  $\alpha'$ . Na Figura 21, pode-se observar a bancada de soldagem utilizada.

Figura 21: Bancada de soldagem com a junta AISD soldada com 0,5 kJ/mm.



1. Robô industrial KUKA KR 16
2. Mesa de trabalho interligada ao robô
3. Fonte de soldagem eletrônica multiprocesso
4. Sistema de refrigeração da tocha
5. Sistema de alimentação do arame
6. Cilindros com os gases de proteção
7. Misturador de gases para composição das misturas.

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

#### **Etapa 4: Avaliação do material soldado**

Com o material soldado foram realizadas análises de caracterização microestrutural, ensaios mecânicos e ensaios eletroquímicos e de imersão para compreender e conhecer as propriedades do material antes que ele seja submetido ao tratamento térmico. Esses ensaios serão descritos posteriormente visto que serão realizados na Etapa 6, que são as análises tanto para a condição apenas soldada, como para a condição soldada e tratada termicamente.

#### **Etapa 5: Tratamento térmico de envelhecimento à 475°C das juntas soldadas**

A partir dos estudos realizados na Etapa 1 foi determinada a temperatura e os tempos para diferentes níveis de precipitação da fase  $\alpha'$  no AISD. Os tempos determinados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos

| Fase secundária          | Temperatura (°C) | Tempo de tratamento (h) |
|--------------------------|------------------|-------------------------|
| Alfa linha ( $\alpha'$ ) | 475              | 100                     |
|                          |                  | 200                     |
|                          |                  | 500                     |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

#### **Etapa 6: Avaliação da Junta de AISD com e sem tratamento térmico.**

- Caracterização Microestrutural e Quantificação

Nessa etapa as amostras foram cortadas em uma serra fita de grande porte com fluido para refrigeração do corte, e algumas das amostras foram cortadas a fio por eletroerosão para uma menor perda de material durante os cortes. Em seguida, os corpos de prova passaram por um procedimento metalográfico, com lixas de granulometria de 80 a 1200, e polimento com pastas de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Para verificar o balanço de fases e a presença de possíveis fases deletérias foi realizado um ataque eletrolítico com  $\text{HNO}_3$  (40%), com uma tensão de 1 V por 4 minutos. Após a preparação citada, as amostras foram submetidas a análises microscópicas utilizando as técnicas de microscopia ótica para que se possa observar e quantificar o balanço de fases (ferrita e austenita) e quantificar possíveis precipitados, através de programas de quantificação próprios para essa finalidade (SVRNA e ImageJ).

Também foi realizada quantificação da fase ferrita por análise magnética com ferritoscópio. Este aparelho emprega um campo magnético para determinar a quantidade de ferrita (fase ferromagnética) presente na amostra (TAVARES, 2008). Assim, as fases austenita e demais fases deletérias que possam estar presentes como sigma, nitretos de cromo e austenita secundária, não serão detectadas, pois são paramagnéticas.

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura MEV/EDS, para a caracterização dos microconstituintes e precipitados, obtenção da composição local e de precipitados, além das análises da superfície corroída após o ensaio de corrosão.

Para a espectroscopia de Transmissão Mössbauer e a Microscopia Eletrônica de Transmissão, foram cortadas lâminas de 1,0 mm de espessura por eletroerosão a fio do tubo soldado, para facilitar o processo de lixamento. Foi utilizado um suporte para fixar as lâminas, as quais foram coladas com cera de abelha. As amostras foram lixadas manualmente até se obter uma espessura de aproximadamente 70 $\mu$ m.

A microscopia eletrônica por transmissão - MET foi utilizada para o estudo do precipitado formado, sendo esta a única técnica direta para a visualização da fase deletéria. Foram avaliadas as regiões de metal de base e zona fundida para a energia de 1,0 kJ/mm, para o estudo da precipitação em diferentes níveis de energia. Depois que as amostras foram lixadas manualmente, estas foram enviadas para UFSCar, onde foram preparadas para a análise de MET.

- Mössbauer

A técnica de espectroscopia de Mössbauer foi realizada nas amostras soldadas e tratadas termicamente. Essa técnica utiliza o efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas usando radiação gama, para que seja comprovada e analisada a existência da fase magnética no material.

Após o lixamento manual, cada amostra foi colocada em um suporte de acrílico com uma máscara de chumbo, que funciona como colimador de radiação para realização das medidas no espectrômetro Mössbauer. Foram realizadas medidas expondo separadamente a zona fundida e o metal base, ambas na região de acabamento. A fonte de radiação utilizada no laboratório foi o  $^{57}\text{Co}$  incorporado em uma matriz de Ródio. A fonte de radiação fica na extremidade de um transdutor para oscilar de forma senoidal entre dois valores extremos de velocidade. Especificamente para as amostras de aço inoxidável superduplex, a fonte foi colocada para oscilar entre -8,0 mm/s e 8,0 mm/s.

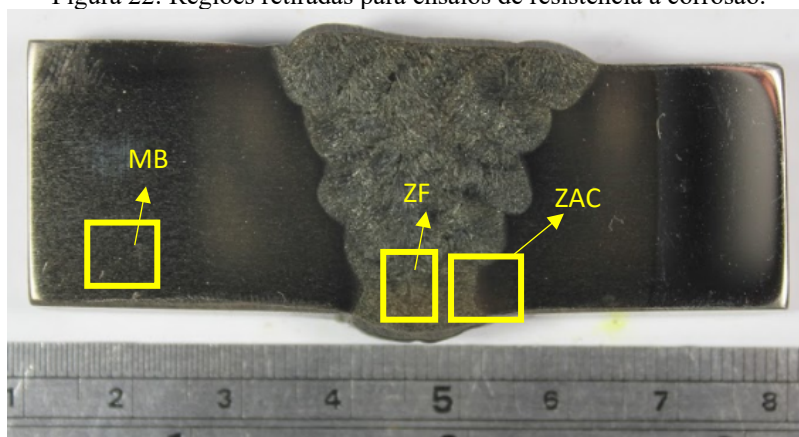
A amostra permaneceu no espectrômetro até que se obter um espectro satisfatório, ou seja, um espectro no qual a relação sinal/ruído permita a obtenção dos parâmetros hiperfinos após os devidos ajustes. O programa NORMOS-90 foi utilizado para o tratamento dos dados e permitiu basicamente dois tipos principais de ajustes: o ajuste por sítios cristalinos, que pode ser feito para até 15 subespectros, e o ajuste por distribuição de algum dos parâmetros hiperfinos (como o B<sub>hf</sub>), que considera até 60 subespectros (Brand 1994).

De acordo com a literatura, o ajuste por sítios nada mais é do que o somatório das linhas dos tipos de espectros que aparecem na medida, que representam os ambientes em torno dos átomos de Ferro na amostra, em que quanto mais perfeitamente a linha do ajuste sobrepuser o espectro, melhor é o ajuste realizado. O ajuste por distribuição tem-se a representação da parte ferromagnética da amostra, em que as fases paramagnéticas como austenita e precipitados com esse comportamento não aparecem nesta análise. O gráfico Probabilidade *versus* B<sub>hf</sub> representa a probabilidade de existência de cada ambiente de acordo com o B<sub>hf</sub> característico.

- Análises de resistência à corrosão.

Para os ensaios de corrosão, os tubos soldados foram cortados na seção transversal por serra fita. Para os ensaios de OCP, Polarização Cíclica, Temperatura Crítica de Pite as amostras foram retiradas das regiões sinalizadas na Figura 22, e foram retiradas nas regiões de MB, ZAC e ZF com geometria cuboide. Para o ensaio de TCP ASTM G48-método E, o corte foi realizado por eletroerosão devido a espessura da amostra de 3 mm.

Figura 22: Regiões retiradas para ensaios de resistência à corrosão.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

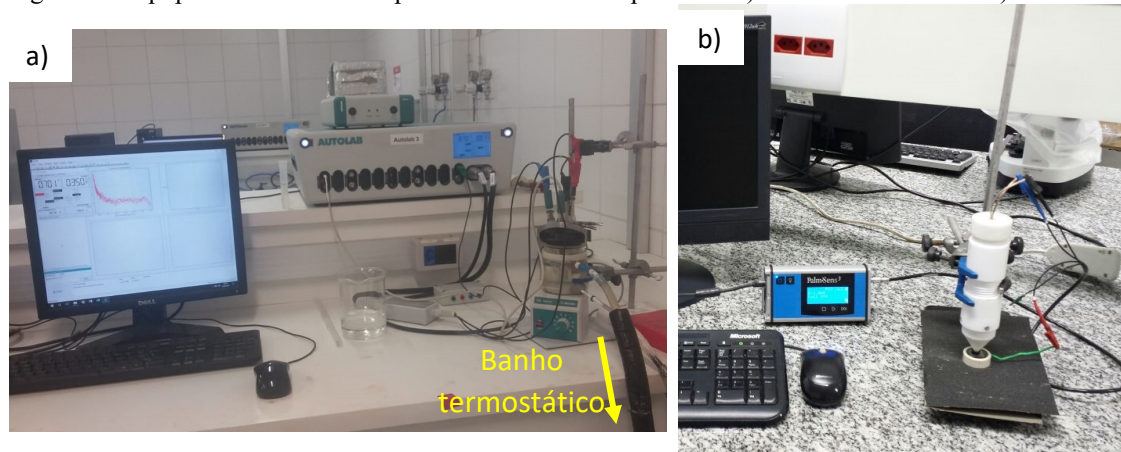
Após o corte, os eletrodos de trabalho foram embutidos em resina acrílica, lixado variando a sua granulometria de 100 mesh até 400 mesh. Para evitar a corrosão por frestas, a interface entre o eletrodo de trabalho e a resina foi protegida com esmalte. Antes de realizar o ensaio, as amostras foram limpas com etanol comercial e secadas com ar quente.

Para os ensaios realizados em uma célula eletroquímica convencional (Potencial de circuito aberto (OCP), Polarização Potenciodinâmica Cíclica, Temperatura Crítica de Pite (ASTM G150) foram utilizados três eletrodos, um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência (ER) e uma placa de platina como contra eletrodo (CE). Todos os ensaios serão realizados em duplicata.

Para a análise de temperatura crítica de pite (TCP), segundo a norma ASTM G150, a temperatura é controlada manualmente através de um banho termostático com uma taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a partir de  $25^{\circ}\text{C}$ . Um sensor de temperatura é colocado dentro da célula e na parte externa circula a água proveniente do banho. A solução utilizada é 1 mol de NaCl e durante o ensaio um potencial constante de 700 mV é aplicado na amostra em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, quando há o aumento da corrente a partir de  $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$  por mais de 60 segundos indica a formação do pite na amostra. Na Figura 23 tem-se os equipamentos utilizados nos ensaios de TCP ASTM G150 e de EPR-DL.

Já a técnica de reativação eletroquímica potenciocinética (EPR-DL) foi realizada com uma célula portátil desenvolvida pelo LPTS. Os eletrodos utilizados foram eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência (ER) e um eletrodo de platina como contra eletrodo (CE), a velocidade de varredura foi de  $3\text{mV}/\text{s}$  e a solução utilizada foi de 2M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0,01M de KSCN+0,5 M de NaCl.

Figura 23: Equipamentos utilizados para os ensaios eletroquímicos. a) TCP - ASTM G150. b) EPR-DL.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

As análises de EPR- DL (Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciocinética - ciclo duplo) foram realizadas na secção transversal das juntas, para cada uma das energias de soldagem aplicadas. Para cada energia de soldagem foram realizadas medidas nas três regiões: raiz, enchimento e acabamento. Em cada uma destas regiões foram executadas 3 ou 4 medidas posicionadas localmente na zona fundida, na zona afetada pelo calor e no metal de base.

Foi analisado o comportamento de corrosão da fase na matriz devido a precipitação da fase secundária, e também o grau de sensitização do aço, isto é, a razão entre a corrente máxima obtida durante a varredura de reativação ( $I_r$ ) e a corrente máxima obtida durante a varredura de ativação ( $I_a$ ), na qual a célula foi capaz de analisar e quantificar a susceptibilidade à corrosão do AISD pelas fases  $\alpha'$ .

Para OCP e Polarização Potenciodinâmica realizado em temperatura ambiente, o equipamento é o mesmo do TCP sem a utilização do banho, primeiramente a amostra ficou imersa na solução de 3,5% de NaCl com aeração de gás argônio, para diminuir os efeitos da dissociação da água durante o ensaio, em temperatura ambiente. Foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), até que se descubra o tempo para a estabilização do potencial de circuito aberto.

Após a estabilização do potencial por 1 hora, foi realizado o ensaio de Polarização, com velocidade de varredura de 1 mV/s, com os intervalos de potenciais iniciando na região catódica em -0,6V e retornando quando atingido 1 mA. Foram determinados os seguintes parâmetros através do software ANOVA com o extrapolação da reta de Tafel para três curvas da análise: o potencial de corrosão, potencial de quebra, potencial de proteção e área de histerese.

Para o ensaio de imersão em cloreto férrico seguindo a norma ASTM G48 – Método E, na qual a amostra foi pesada inicialmente antes do ensaio. O procedimento adotado consta da imersão da amostra na solução de cloreto de ferro (6%  $\text{FeCl}_3$  + 1% HCl) por 24 horas em uma temperatura fixa controlada em uma chapa aquecedora. Após as 24 horas, foi verificado se houve a formação de pites visualmente e com um aumento de 20 vezes no microscópio ótico. Se a amostra não possui nenhum indício de pites, a temperatura inicial é acrescida em 5°C e repetiu-se novamente o ensaio em uma nova solução de cloreto de ferro (6%  $\text{FeCl}_3$  + 1% HCl), novamente por 24 horas.

Esses passos foram repetidos até que o início de formação de pite foi confirmado a olho nu ou com um auxílio de uma lente com aumento de 20 vezes. Então para a referida condição na qual o ensaio foi encerrado será considerada a temperatura crítica de pite. É



verificado o peso da amostra ao final do ensaio, para que uma comparação com o peso inicial seja realizada e assim, obter a massa que foi perdida através do ensaio.

Após a finalização dos ensaios foi necessário a realização da neutralização das amostras, visto que a corrosão continuou ocorrendo mesmo com limpeza realizada com acetona, foi realizado um tratamento de passivação com  $\text{HNO}_3$  a 10%, segundo a norma ASTM G1 para limpeza de amostra de ensaio corrosivo.

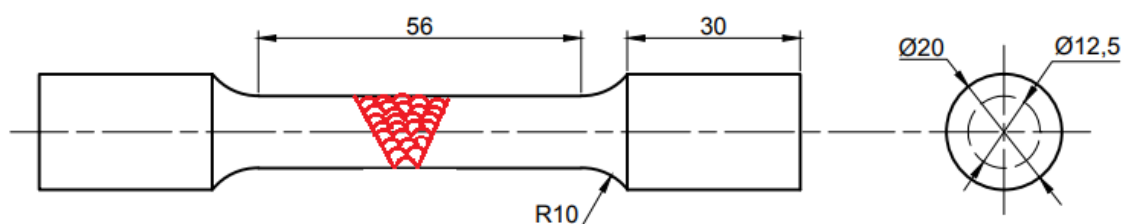
- Ensaio mecânicos

Foram realizados ensaios de microdureza para avaliar a dureza do material, devido à presença dessas fases secundárias. Foi realizada uma varredura da zona fundida até o metal de base, com o objetivo de avaliar alterações na dureza em função das características microestruturais de cada uma das zonas. A carga utilizada no ensaio será de 100kgf, o espaçamento entre os pontos de 2 mm, com o tempo de impressão de 15 segundos. Uma segunda análise de microdureza foi realizada em cada uma das fases separadamente, ferrita e austenita, nas regiões de MB, ZAC e ZF, A carga utilizada foi 25gF com mesmo espaçamento e tempo de impressão da análise anterior.

Para o ensaio de dureza foi utilizado um durômetro da marca ZWICK ROELL – ZHU250CL com carga de 10kgF, espaçamento de 1mm entre as medidas, com 10 pontos dentro de cada região (raiz, enchimento e acabamento) da ZF e MB.

Para o ensaio de tração, seguindo a norma E8/ E8M, o corpo de prova contempla a região de MB, ZAC e ZF conforme mostrado Figura 24 , na qual foi aplicado carga de tração uniaxial de 100kgf no corpo de prova até a ruptura, e através do gráfico tensão-deformação foi obtido o limite de escoamento, limite de resistência a tração, limite de ruptura. Durante o ensaio foi fixado um extensômetro no equipamento para a medição o alongamento do corpo de prova.

Figura 24: Corpo de prova para ensaio de tração segundo a norma ASTM E8



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

### **Etapa 7: Elaboração de Artigos e da Tese**

Ao longo do processo de elaboração da Tese de doutorado pretende-se publicar os resultados obtidos desta pesquisa em periódicos nacionais e internacionais relacionados à área de estudo a fim de contribuir com o desenvolvimento científico e tecnológico.

Para a elaboração da tese foram analisados e discutidos diversos fatores envolvidos durante a pesquisa do doutorado, esclarecendo e justificando cada fenômeno envolvido, seja essas mudanças metalúrgicas relevantes encontradas durante a análise microestrutural, ou nas propriedades mecânicas ou de resistência à corrosão do aço.

### **Etapa 8: Defesa da Tese**

A defesa da tese foi realizada após concluída todas as etapas anteriores

## 5. RESULTADOS DO AISD NA CONDICAÇÃO COMO SOLDADO

### 5.1 Junta na condição soldada

#### 5.1.2 Produção da Junta Soldada

Na produção da junta soldada foram testados os parâmetros que foram utilizados em um estudo anterior sobre a soldagem de tubos de AISD UNS S32750 e UNS S32760 realizado no LPTS. A partir deste estudo foram adaptados os parâmetros para a soldagem dos tubos de aço AISD utilizado nesta tese.

Os valores médios para os parâmetros utilizados na soldagem multipasse no passe de raiz e para cada condição de energia estão apresentadas na Tabela 7. É possível notar que os parâmetros de tensão média ( $U_m$ ) e tensão eficaz ( $U_{ef}$ ), corrente média ( $I_m$ ) e corrente eficaz ( $I_{ef}$ ) e a distância bico de contato-peça (DBCP) continuaram aproximadamente os mesmos valores para as diferentes condições soldadas.

Tabela 7: Parâmetros de soldagem utilizados na soldagem multipasses das juntas AISD.

| Condição soldada | $U_m$ (V) | $U_{ef}$ (V) | $I_m$ (A) | $I_{ef}$ (A) | $V_s$ (cm/min) | $V_{lim}$ (m/min) | DBCP | E (kJ/mm) |
|------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|----------------|-------------------|------|-----------|
| Raiz             | 16,7      | 17,4         | 117,3     | 139,0        | 39,0           | 3,6               | 14   | 0,3       |
| 0,5kJ            | 27,0      | 27,8         | 176,1     | 225,3        | 57,2           | 6,1               | 17,0 | 0,5       |
| 1,0kJ            | 28,0      | 28,8         | 174,0     | 223,3        | 28,0           | 6,0               | 17,7 | 1,0       |
| 2,0kJ            | 27,4      | 28,0         | 174,7     | 223,7        | 14,3           | 5,4               | 17,4 | 2,0       |

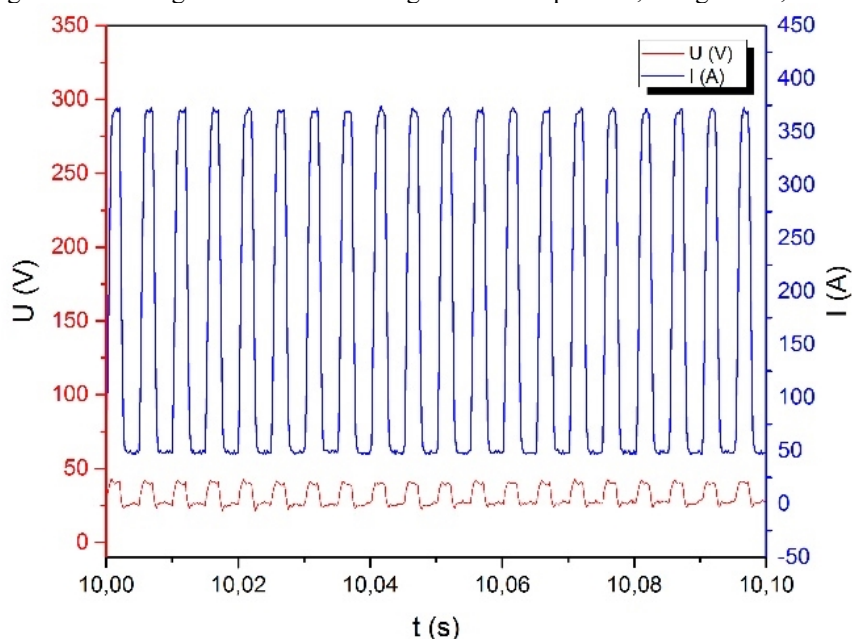
FONTES: PRÓPRIA DO AUTOR

Já a velocidade de soldagem ( $V_s$ ) foi modificada, aumentando ou diminuindo conforme era necessária para alcançar a energia de soldagem desejada, seguindo a equação da energia mostrada na Equação 4, utilizando os valores de corrente e tensão efetivas. As energias foram de 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, utilizou-se um passe de raiz com energia de 0,3 kJ/mm para as energias de 0,5kJ e 1,0kJ, enquanto que para a maior energia foi utilizado o passe de raiz com energia de 0,5 kJ/mm. Todas os passes de raiz foram realizados com cobrejunta para suportar o material fundido da raiz e melhor aspecto da mesma, e o passe de raiz foi praticamente refundido pelo passe subsequente.

$$E = \frac{U \times I}{V_s} \quad (\text{Equação 4})$$

O oscilograma obtido para soldagem de 1kJ/mm está apresentado na Figura 25, as características de GMAW pulsado com uma corrente de base ( $I_b$ ) de 50A e a corrente de pico ( $I_p$ ) de 375A, em que  $I_b$  tem como meta manter o arco aberto com pouca energia e  $I_p$  forma a gota na ponta do arame-eletrodo e atua no seu destacamento.

Figura 25: Oscilograma obtida da soldagem GMAW pulsado, energia de 1,0 kJ/mm:

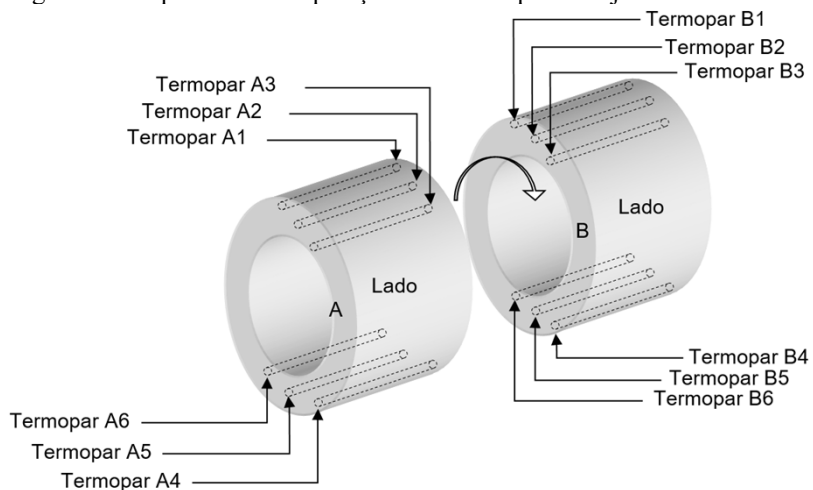


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Durante a realização da soldagem dos tubos, foi realizado a soldagem de um tubo adicional na energia intermediária, em que foram acoplados termopares em diferentes posições ao longo da junta, a fim de que fosse realizado o levantamento dos ciclos térmicos e poder determinar as temperaturas alcançadas no AISD durante a soldagem.

O posicionamento dos termopares na junta soldada está apresentado na Figura 26, com pontos de leitura dentro da zona fundida, na região de ZAC e uma região mais afastada.

Figura 26: Esquema com as posições dos termopares na junta a ser soldada



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 27 tem-se a bancada de soldagem utilizada para a soldagem, com o arranjo de termopares já conectados ao tubo AISD UNS S32750, em cada um dos lados da junta, após a finalização da soldagem.

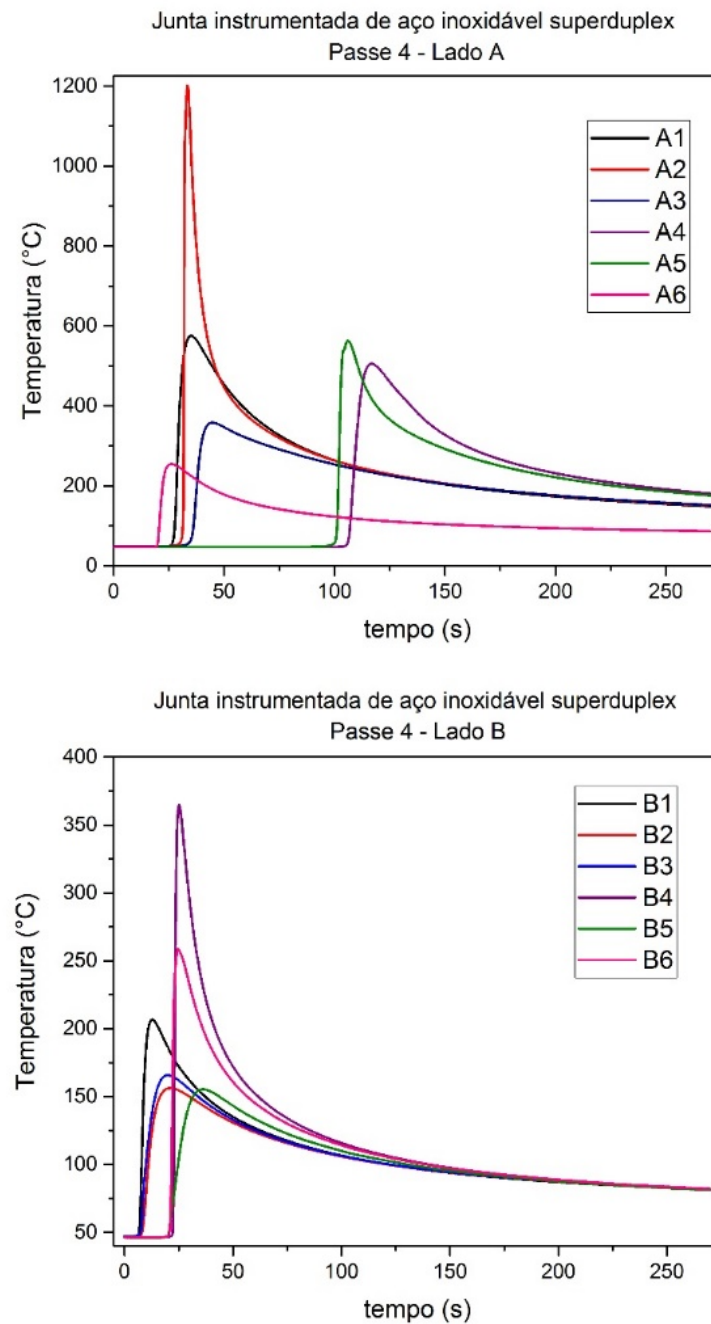
Figura 27: Bancada de soldagem com a junta soldada a 1kJ/mm com termopares



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os resultados dos ciclos térmicos para o 4º passe de solda estão mostrados na Figura 28, em que percebe-se para o lado A foram atingidas temperaturas de até aproximadamente 1200°C, indicando que o termopar estava bastante próximo onde foi realizada o passe de soldagem, enquanto que para as regiões vizinhas não chegaram a aquecer tanto e atingiram temperaturas entre 600 e 250°C, para o lado B dos termopares, em que os termopares estavam na junta oposta ao passe, as temperaturas alcançadas ficaram entre 350 e 150°C.

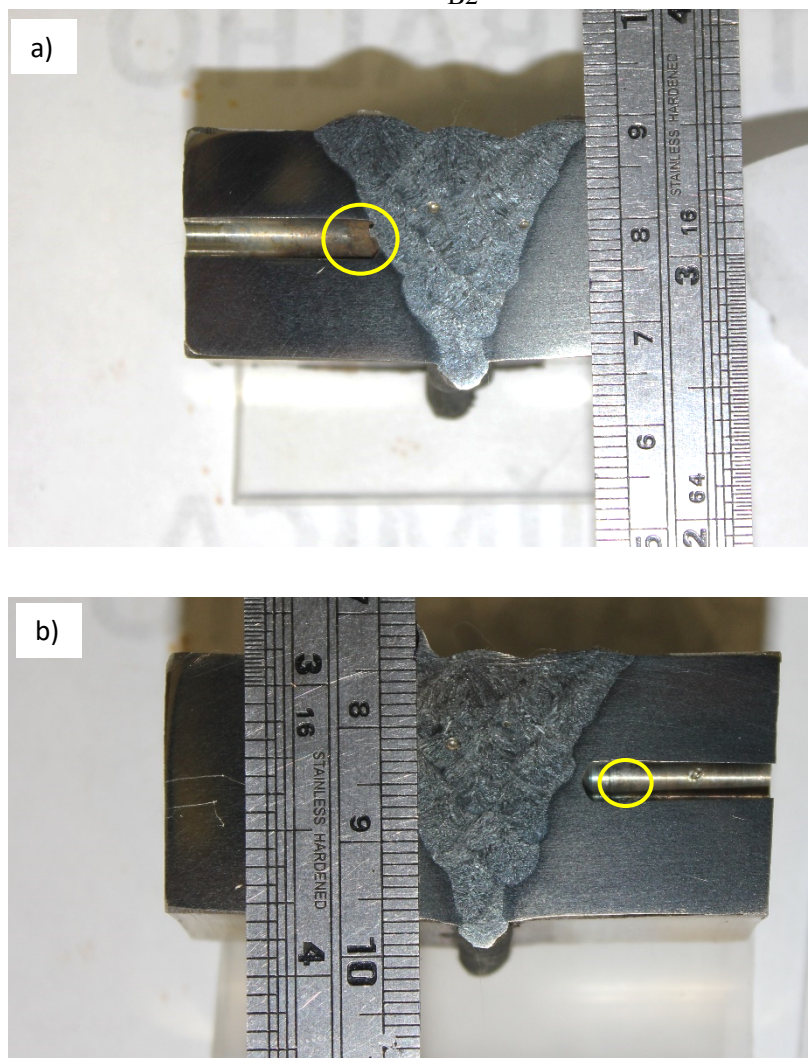
Figura 28: Ciclos térmicos obtidos para o 4º passe para a energia de 1kJ/mm.



FONTES: PRÓPRIA DO AUTOR

Após a soldagem, as regiões com termopares foram cortadas e analisadas. As imagens de macrografia que mostram as posições de alguns termopares estão mostradas na Figura 29, que mostra o ponto de união do termopar no tubo em diferentes regiões.

Figura 29: Macrografia nas regiões em que os termopares foram fixados. a) Termopar A2. b) Termopar B2

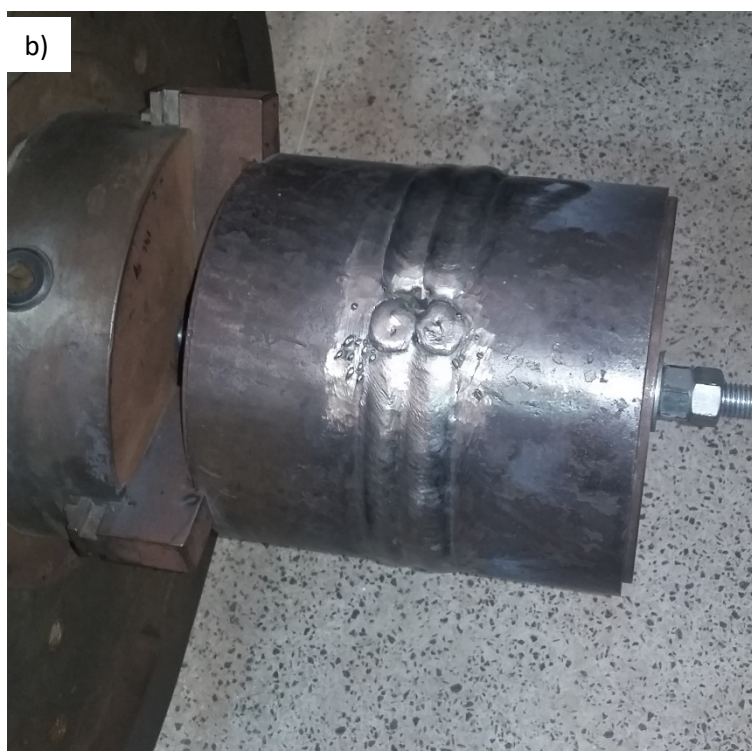
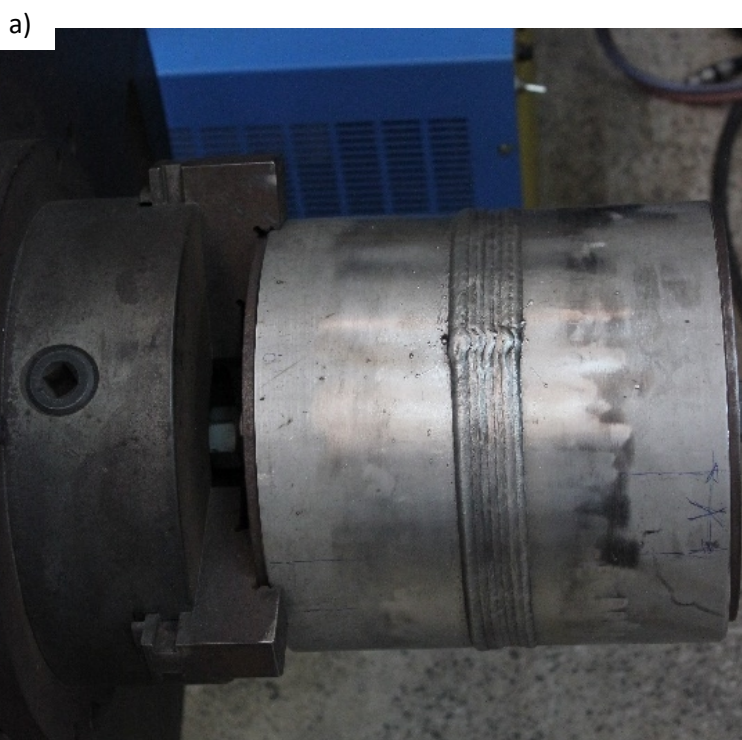


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A partir dos ciclos térmicos obtidos foram realizadas simulações dos demais ciclos térmicos para a realização de simulação física com equipamento Gleeble em que foram testadas as condições da ZAC do aço UNS S32750 para o estudo e comparação dos efeitos da ZAC de uma soldagem real e uma simulada.

Na Figura 30 tem-se algumas das juntas de AISD produzidas na soldagem multipasses, em que é possível observar a diferença do aspecto do cordão na região de acabamento da junta.

Figura 30: Juntas soldadas de AISD. a)0,5kJ/mm. b)2,0kJ/mm



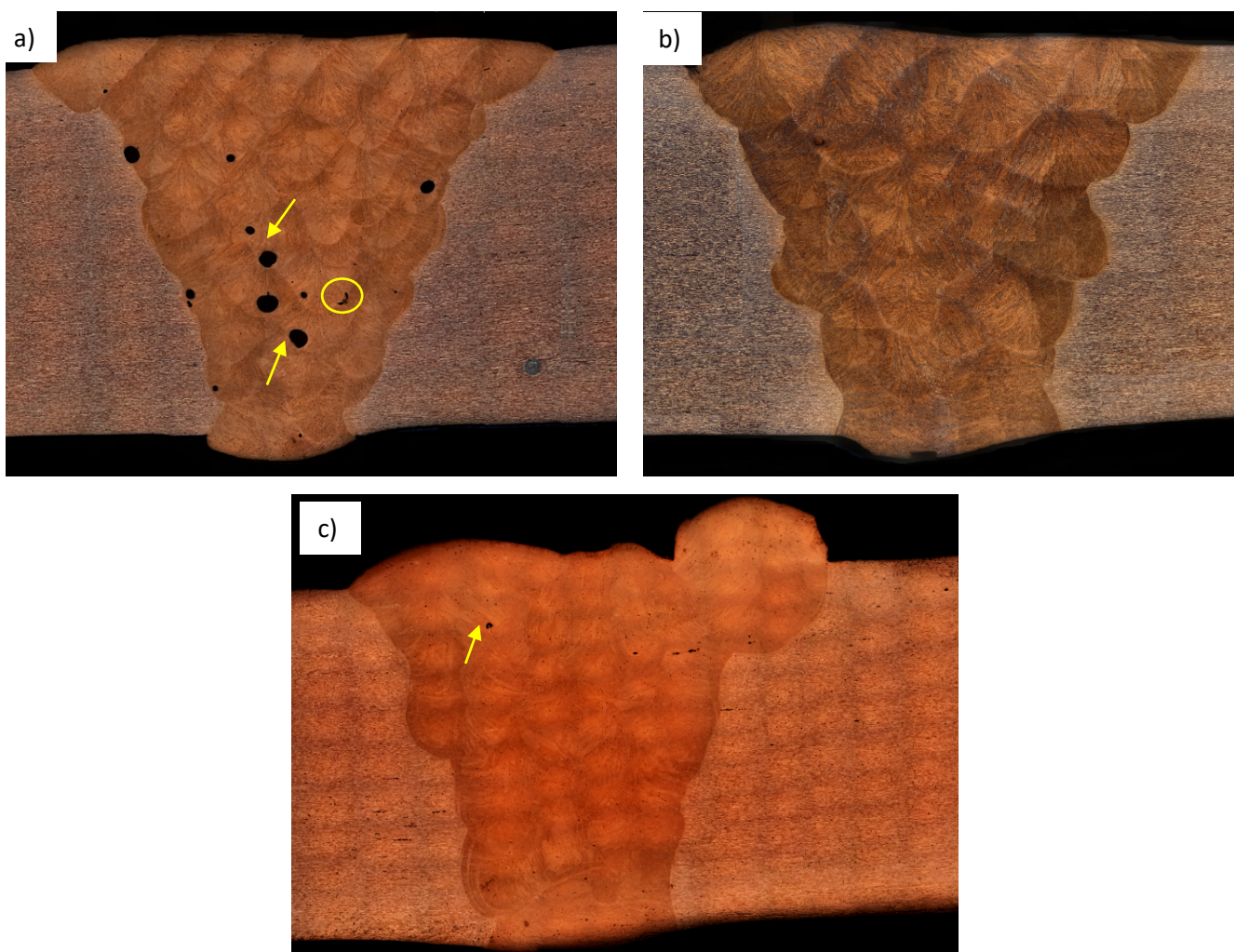
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Pela Figura 30 é possível observar que para uma menor energia de soldagem aplicada, foram necessários mais passes para o acabamento, visto que a largura do cordão foi menor quando comparado a da energia de 2 kJ/mm, que depositou mais material



durante a soldagem. O número de passes realizados para o preenchimento da junta para cada condição de energia de soldagem foi de: 39 passes para a energia de 0,5 kJ/mm, 22 passes para 1,0 kJ/mm e de 12 passes para 2,0 kJ/mm. Para o material soldado pode-se observar na Figura 31, as macrografias para cada energia, em que na condição de menor energia de soldagem (0,5 kJ/mm) houve a maior incidência de vazios entre os passes (como indicada pela seta na Figura 31a), o surgimento desses vazios está relacionado a presença de impurezas durante a solidificação da poça de fusão.

Figura 31: Macrografia do AISD na condição como soldado. a) 0,5kJ/mm. b) 1,0kJ/mm. c) 2,0kJ/mm



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Uma bolha de gás pode ser aprisionada pelo metal solidificado, formando um poro, quando essa não se desprende de seu ponto de nucleação antes que o metal solidificado a cerque. O desprendimento da bolha é influenciado por vários fatores como a sua velocidade de crescimento, a sua facilidade de se soltar do substrato, a velocidade

e a morfologia da frente de solidificação, a composição química do metal líquido, etc. (MODENESI, 2012)

Em algumas regiões também foi possível observar falta de fusão (região circulada) entre os passes. Estes defeitos são muito pequenos (normalmente na faixa de 0,01 a 1,5 mm), e atuam prejudicialmente se houver esforços flutuantes ou risco de fadiga na junta, na qual tanto a formação de vazios como a falta de fusão podem atuar como concentradores de tensões internas na solda. (SAMUELSSON, 2002; LI *et. al.*, 2012)

Como os AISD apresentam maior tensão superficial e baixa molhabilidade, a poça tende a espalhar menos, retendo o metal líquido na poça e, para condições em que esta poça se torna bastante volumosa, o metal líquido tende a produzir este efeito. Esse efeito foi principalmente observado na energia de 2,0 kJ/mm que resultou em menos passes para o preenchimento da junta, como mencionado anteriormente.

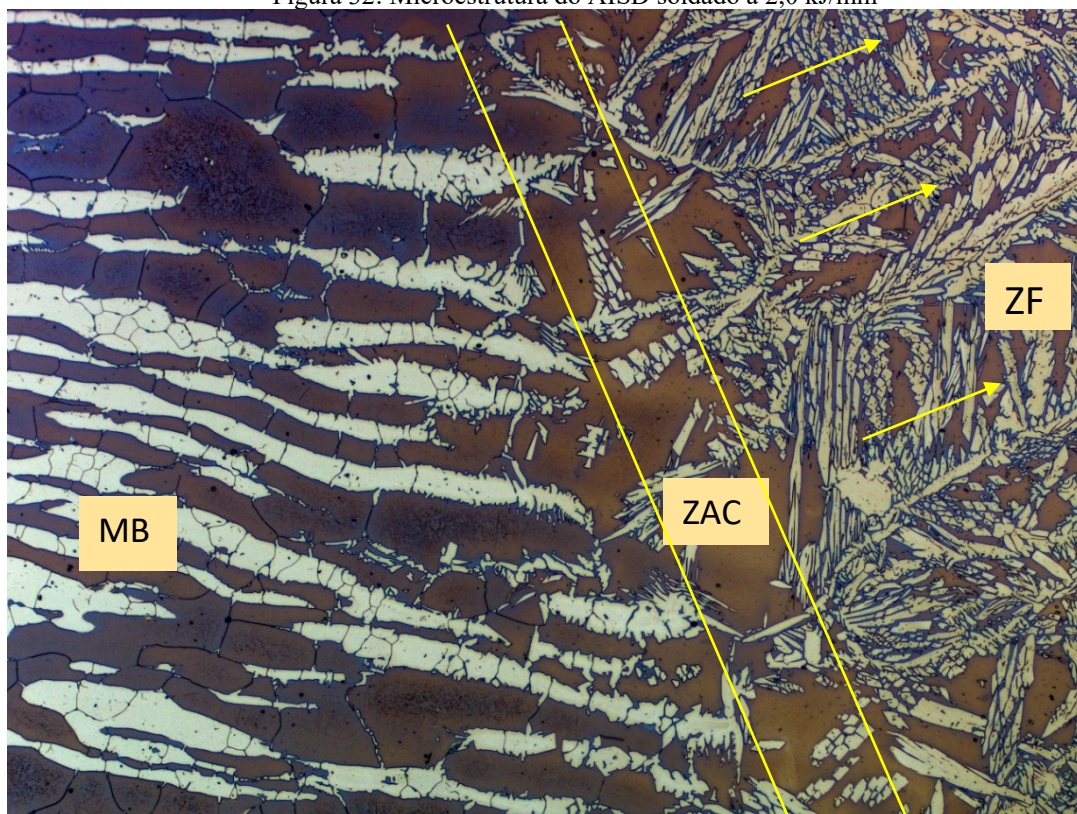
No caso de AISD é importante destacar que durante a soldagem o metal base à frente da poça sofre oxidação, mesmo com a proteção adequada de gás, e este filme de óxido potencializa a formação deste defeito.

## **5.2 Caracterização Microestrutural**

### ***5.2.1 Microscopia Ótica (MO)***

As amostras foram atacadas conforme detalhado no Capítulo 4 – Materiais e Métodos, e a microestrutura obtida com a soldagem do AISD está mostrada na Figura 32. Percebe-se as diferenças das três regiões, metal base (MB), zona afetada pelo calor (ZAC) e zona fundida (ZF). No MB tem-se a presença de lamelas intercaladas das fases ferrita e austenita, sendo identificada por meio do ataque químico as lamelas de ferrita em tons escuros de marrom ou azuladas, enquanto as lamelas claras correspondem a fase austenita.

Figura 32: Microestrutura do AISD soldado a 2,0 kJ/mm



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na região de ZAC pode-se perceber uma pequena extensão composta também por ferrita e austenita em menor tamanho de grão quando comparado a fase ferrita. Essa ZAC estreita ocorre porque durante a soldagem tem-se a dissolução parcial da austenita, devido as temperaturas atingidas, e dependendo da velocidade de resfriamento, a sua posterior precipitação. Neste caso, os grãos de austenita não dissolvidos inibem o crescimento do grão ferrítico. (ATAMERT & KING, 1992). Quando a junta é reaquecida pelos passes sucessivos, a fração de austenita da ZAC aumenta. Esse reaquecimento pode levar ao crescimento da austenita intergranular e à precipitação de austenita intragranular (RAMIREZ *et. al.*, 2000). Da mesma maneira, os nitretos são parcialmente ou totalmente dissolvidos, gerando um aumento no teor de nitrogênio na matriz. Como resultado, a precipitação da austenita é favorecida.

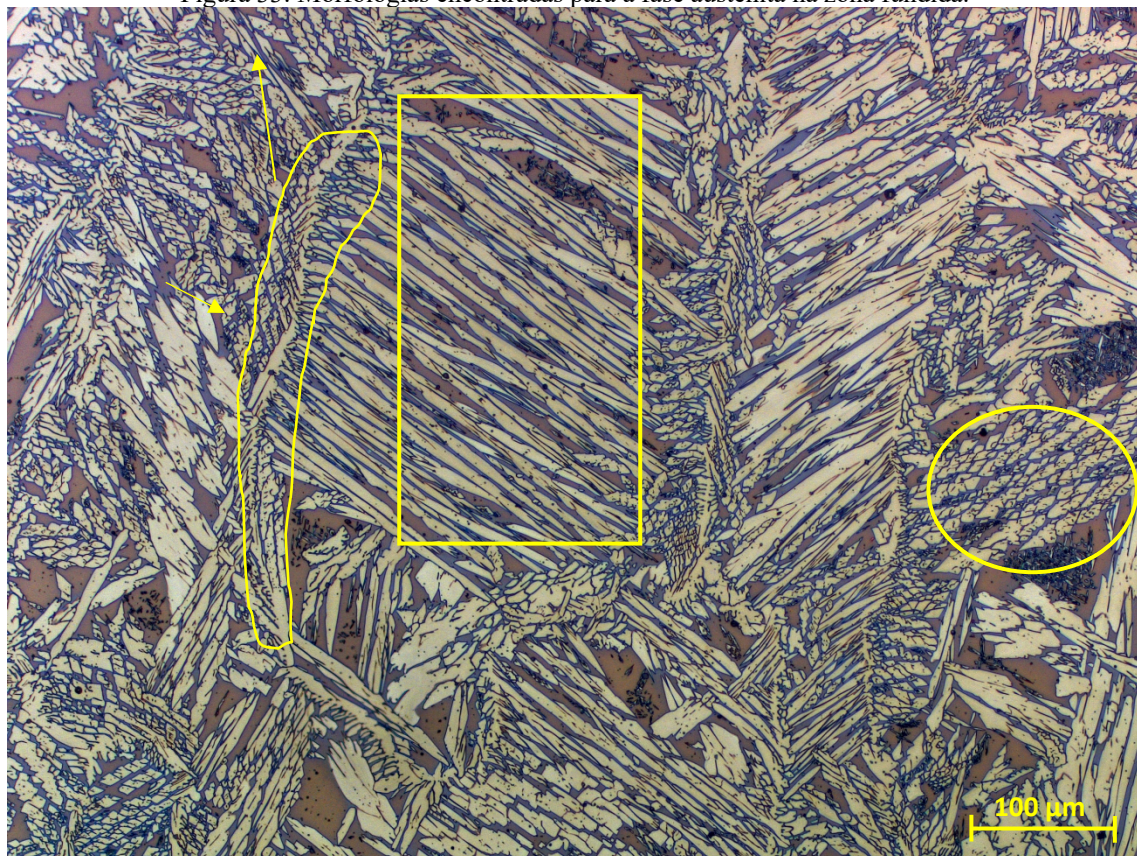
Na ZF tem-se a presença das fases ferrita e austenita, na qual é possível observar três tipos de morfologias possíveis para a fase austenita, podendo ser melhor visualizada na Figura 33. Na Figura 33 são observadas a austenita intergranular, mostrada dentro do círculo, a austenita de placas laterais de Widmanstätten, que tem aspecto agulhado, sinalizada por um retângulo, e a austenita alotriomórfica de contorno de grão que está indicado pela seta na imagem e que se forma no contorno de grão. Todas essas estruturas

de austenita são comuns e relatadas em microestruturas de soldagens de aços duplex por RAMIREZ *et. al.*, 2000; NUNES *et. al.*, 2001; TAVARES, 2007; PESSOA, 2015.

As fases secundárias mais prováveis de precipitar na soldagem dos AIDs são: nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), fase  $\sigma$ , fase  $\chi$  e austenita secundária ( $\gamma_2$ ) (RAMIREZ,2001). Essa precipitação ocorre devido aos ciclos térmicos típicos da soldagem, tanto para as ZACs quanto para as ZFs reaquecidas, em que regiões são expostas à faixa de temperatura em que ocorre a precipitação de nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), fase  $\sigma$  e outras fases intermetálicas.

Na soldagem multipasse, além de precipitação de fases deletérias visto nos trabalhos de RAMIREZ, 2000; TAVARES *et. al.*, 2007; LIPPOLD & KOTECKI, 2005, é importante considerar os efeitos dos reaquecimentos causados pela deposição dos passes subsequentes, estes passes fornecem condições para que ocorra mudanças microestruturais e metalúrgicas em determinadas regiões do passe anterior, influenciando no balanço de fases no AISD e reduzindo as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Figura 33: Morfologias encontradas para a fase austenita na zona fundida.

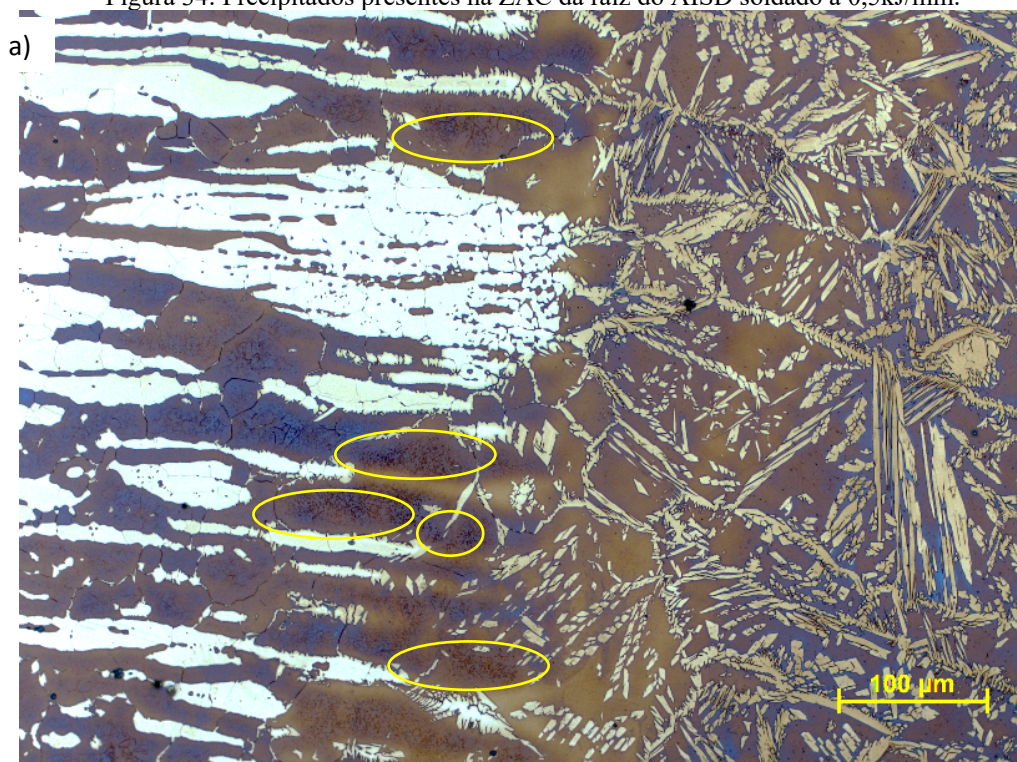


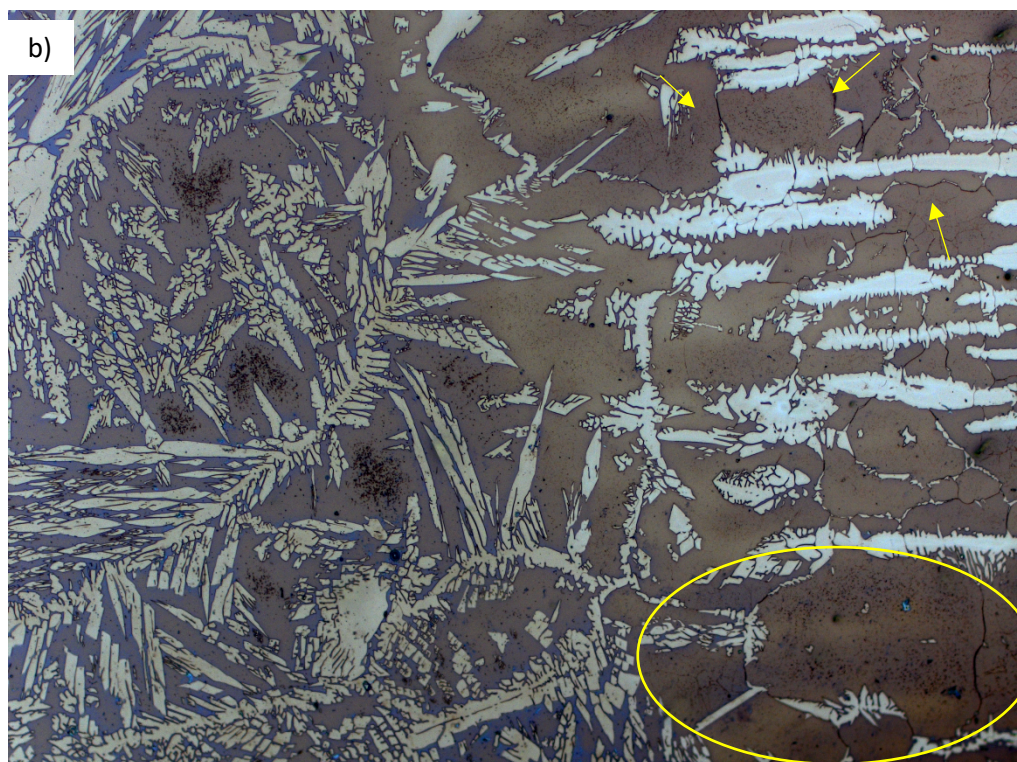
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 34a tem-se a região de ZAC da raiz do menor nível de energia, em que foram observadas as presenças de pontos escuros dispersos na matriz ferrítica, que correspondem a precipitação de nitretos de cromo. Estes nitretos estavam distribuídos dentro da fase ferrítica e próximo a região de ZAC.

Na Figura 34b tem-se a presença dos nitretos na ZAC do AISD soldado a 1,0 kJ/mm na região de raiz, é possível perceber que os nitretos encontram-se distribuídos na fase ferrita, além da precipitação dos nitretos de cromo nos contornos  $\alpha/\alpha$  indicados por setas na imagem. Estes contornos apresentam um contraste mais escuro indicando a precipitação desta fase deletéria.

Figura 34: Precipitados presentes na ZAC da raiz do AISD soldado a 0,5kJ/mm.



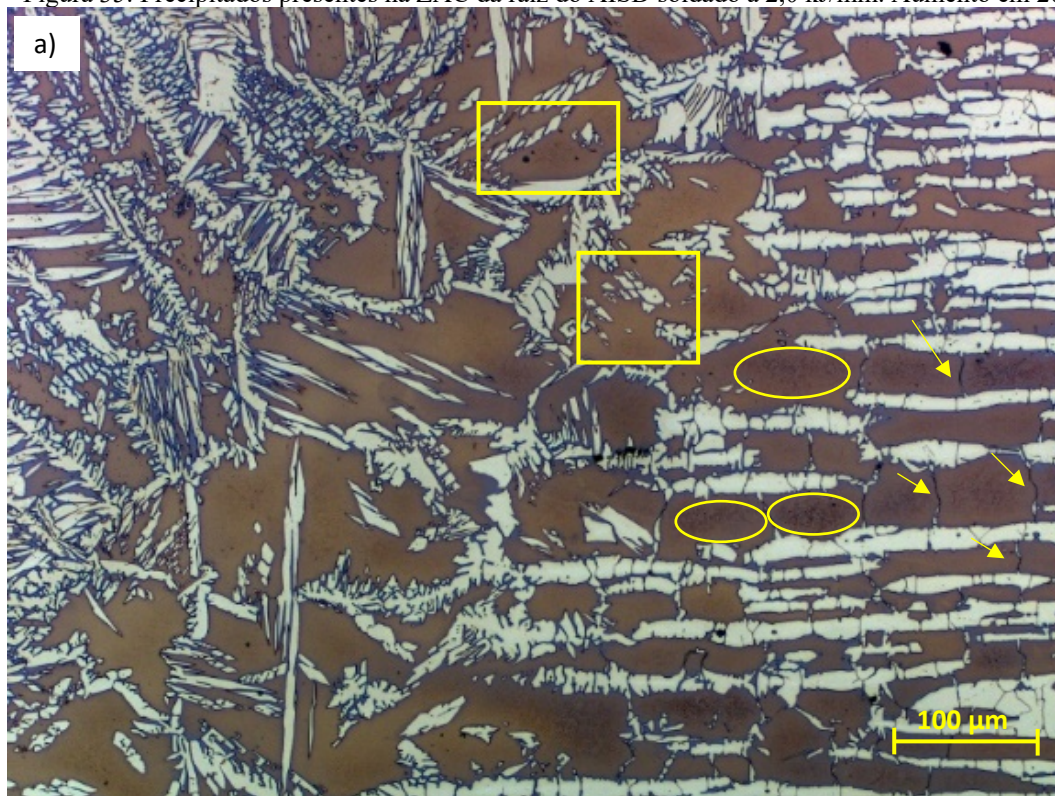


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a energia de 2,0 kJ/mm tem-se a região da ZAC mostrada em Figura 35, é possível ver a presença da precipitação de nitretos de cromo distribuídos tanto na fase ferrita como nos contornos de grão em pontos muito específicos na ZAC. Além disso há algumas regiões com presença de austenita intergranular com tamanho reduzido e aglomerado em alguns pontos, sinalizado por retângulos na imagem. O aumento da energia proporcionou uma maior precipitação de austenita no AISD e uma menor precipitação de nitretos de cromo quando comparado com a menor energia.

A precipitação dos nitretos de cromo ocorre devido à baixa solubilidade do nitrogênio na ferrita, quando comparada com a austenita. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Assim, em uma soldagem, que possui um resfriamento rápido entre os passes, de uma microestrutura parcial ou completamente ferrítica, ocorre uma supersaturação de N na ferrita, resultando em uma competição entre a precipitação de austenita e de nitretos de cromo, sendo os fatores determinantes para a precipitação de um ou outro: a composição química, a taxa de resfriamento e o tamanho de grão da ferrita (LONDOÑO, 1997; RAMIREZ, *et. al.*, 2003).

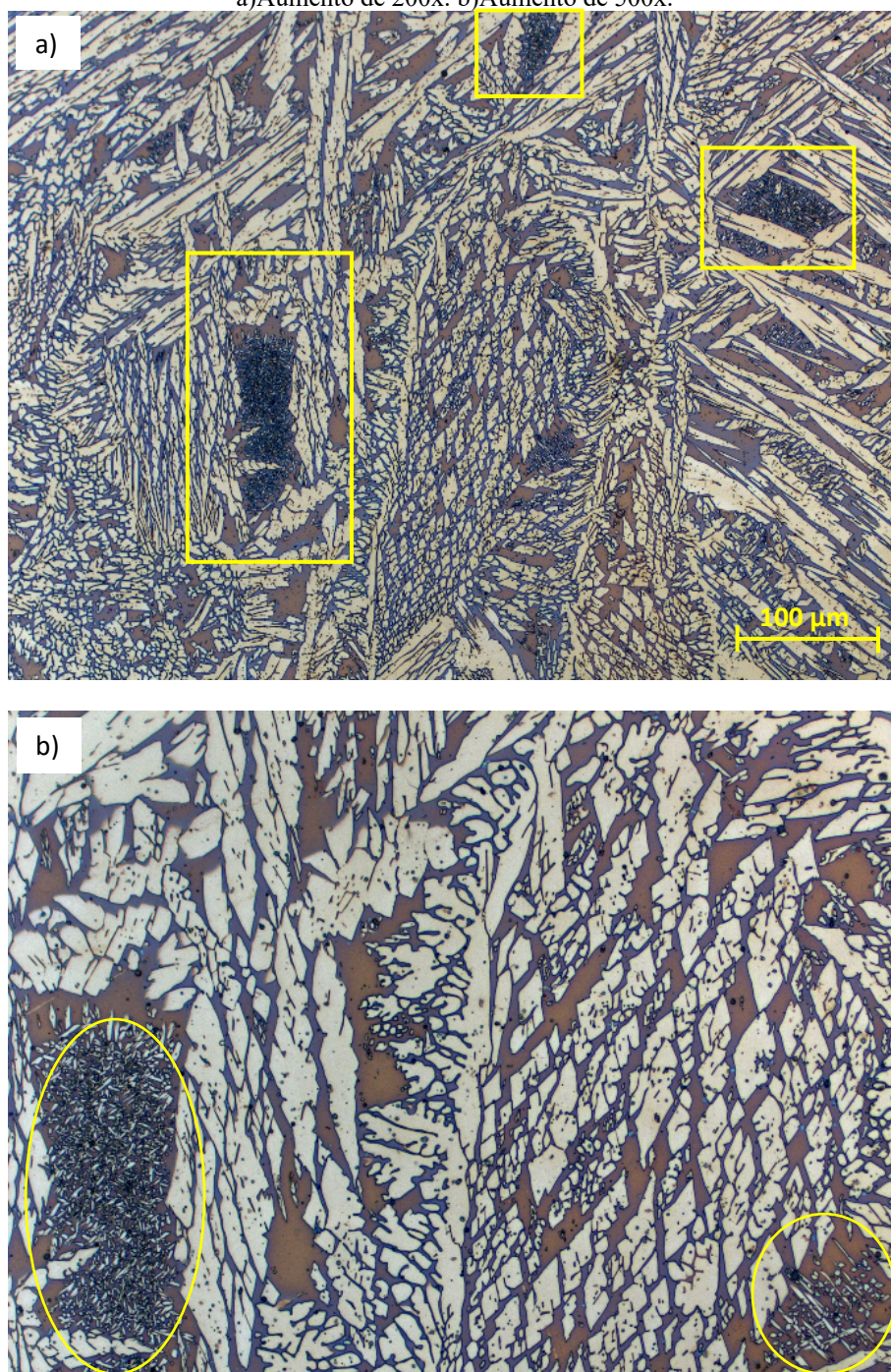
Figura 35: Precipitados presentes na ZAC da raiz do AISD soldado a 2,0 kJ/mm. Aumento em 200x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a região da ZF na energia de 2,0 kJ/mm ficou muito evidente a precipitação da fase austenita secundária como é possível perceber na Figura 36. É possível observar a presença de 2 fases distintas, a primeira de cor marrom referente a fase ferrita e a outra a de cor branca referente a fase austenita. Em termos de microconstituintes tem-se: a fase ferrita, a austenita de Widmanstätten, austenita alotriomórfica de contorno de grão, austenita intragranular e austenita secundária. Na Figura 36b, é possível observar a presença de ilhas de austenita secundária nos círculos.

Figura 36: Microestrutura do AISD soldado com 2 kJ/mm. Região da ZF do passe de enchimento.  
a) Aumento de 200x. b) Aumento de 500x.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Estas ilhas de austenita secundária ocorrem dentro da fase ferrita que restou entre as austenitas, em que a fase ferrítica provavelmente se encontra supersaturada em elementos austenitizantes devido a velocidade de resfriamento rápida. Com o reaquecimento dos passes anteriores pelos passes subsequentes na soldagem multipasse, é proporcionado em algumas regiões da zona fundida o aquecimento dentro da faixa de



temperatura que favorece tanto o crescimento da austenita secundária intergranular, quanto a formação da austenita secundária intragranular.

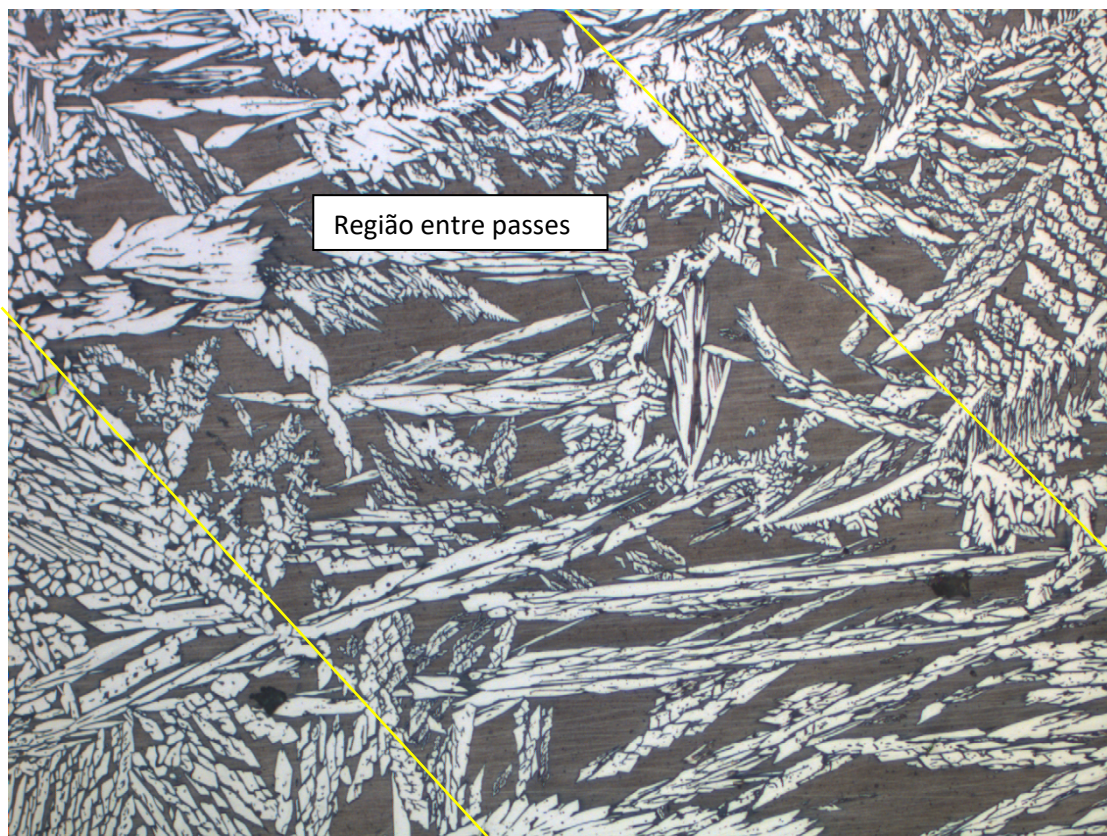
A microestrutura nestas regiões reaquecidas do passe anterior apresentam uma morfologia similar às observadas nas ZACs dos AIDs e AISDs (EGHLIMI *et. al.*, 2014; MUTHUPANDI *et. al.*, 2004; WANG, 2005). Isso ocorre primeiramente pelo fato do passe subsequente refundir o passe anterior. A região limítrofe entre estes passes, embora não sofra a fusão, alcança temperaturas extremamente altas, sofrendo transformações de fases similares à ocorridas na ZAC, como regiões estreitas de crescimento de grão ferrítico, regiões desbalanceadas com maior proporção da fase austenítica e precipitações de fases.

Conforme mostrado na Figura 37, é possível notar regiões dentro do passe de enchimento que foram reaquecidas pelos passes da soldagem subsequente e apresentam uma maior fração de ferrita. Isto ocorre devido o ciclo térmico imposto pelo passe posterior provocar, numa região do passe anterior localizada próximo à linha de fusão, uma completa transformação da fase austenítica em ferrita. Como é possível perceber na Figura 28, durante o resfriamento, a nucleação e o crescimento da fase austenita é dificultada pela rápida velocidade de resfriamento da soldagem, resultando em uma maior quantidade de ferrita na ZF e a presença de austenita com forma agulhada (austenita de Widmanstätten).

Com altas velocidades de resfriamento a austenita precipitada nos contornos de grão da ferrita pode ser descontínua. À medida que a velocidade de resfriamento diminui, a austenita nos contornos torna-se cada vez mais contínua. A partir da saturação dos sítios para nucleação nos contornos de grão, a austenita cresce em direção ao centro do grão de ferrita, como austenita de Widmanstätten. Para velocidades de resfriamento mais baixas pode ocorrer a precipitação de austenita intragranular. A quantidade e morfologia da austenita precipitada depende não só da velocidade de resfriamento, mas também da composição química da liga e do tamanho de grão ferrítico. (NILSSON *et. al.* 2005)

Durante o resfriamento podem precipitar outras fases como, os nitretos, carbonetos, sigma, chi entre outros. A cinética de precipitação destas fases depende basicamente da composição química da liga, do ciclo térmico experimentado e da fração volumétrica de austenita formada. (NILSSON *et. al.* 2005)

Figura 37: AISD soldado a 2,0kJ/mm na região de enchimento



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Assim, essas regiões com maiores quantidades de ferrita, apresentam comportamento semelhante a ZAC, e estão propensas as reações de precipitação de fases deletérias como a precipitação de  $\gamma_2$ ,  $Cr_2N$  entre outras (WANG, 2005).

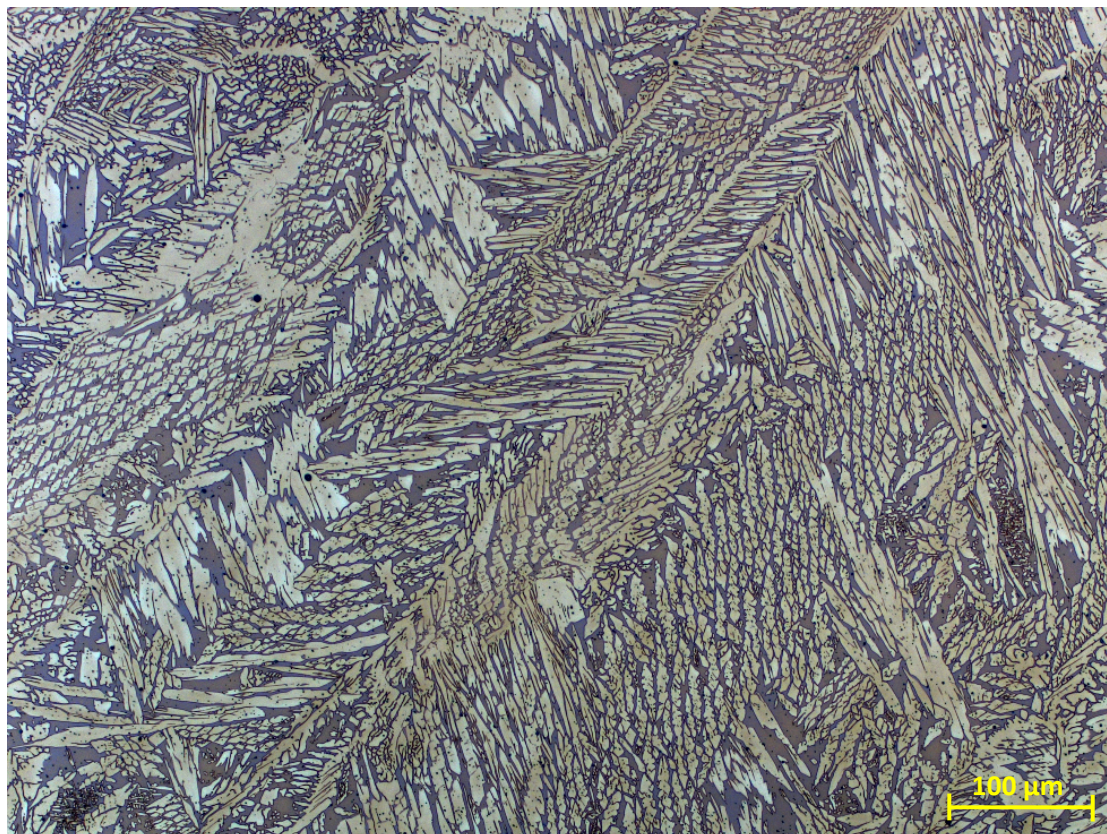
Também devido aos inúmeros ciclos térmicos impostos pelos vários passes subsequentes depositados foram observadas algumas regiões com maiores quantidades de austenita, principalmente nas maiores energias de soldagem, como mostrado na Figura 38.

Pelo ciclo térmico (Figura 28) e pelo diagrama de fases para o AISD soldado (Figura 10) pode-se entender o comportamento dessa região, que se encontra logo abaixo da 'ZAC de alta temperatura' e terá uma temperatura de pico diferente. Além disso entra-se na região bifásica (ferrita e austenita) rapidamente, favorecendo o crescimento da austenita, tanto a da primária, como a nucleação de austenita secundária.

Este resultado é coerente ao apresentado na literatura (MUTHUPANDI *et. al.*, 2004; WANG, 2005), a qual relata que apenas uma faixa muito estreita da microestrutura do passe anterior experimenta uma temperatura acima da linha *solvus* e esta zona não é

completamente transformada em ferrita, devido ao curto intervalo de tempo entre a temperatura de pico e uma temperatura um pouco acima do *solvus*, mas é capaz de reduzir a velocidade de resfriamento que irá favorecer a precipitação da fase austenita e ocasionar um aumento da fração de austenita no passe anterior.

Figura 38 AISD soldado a 2,0kJ/mm na região de enchimento



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Assim, segundo WANG (2005) esta faixa com aumento de austenita no passe anterior apresentará tanto uma maior fração de austenita, quanto um aumento da quantidade de austenita secundárias dentro da zona fundida, como foi mostrado na Figura 36 e, além de ser possível as precipitações de fases intermetálicas como  $\text{Cr}_2\text{N}$  ou fase  $\sigma$ .

Além das regiões alteradas pelo efeito da soldagem, foram avaliadas também as regiões afastadas correspondente ao metal de base. Foi observado um comportamento diferente do apresentado na Figura 39, em que foram observados na meia espessura a presença de cadeias alongadas de cujo contraste é destacado por regiões enegrecidas, conforme mostrado na Figura 39. Um maior detalhamento será apresentado nas análises de MEV.

Figura 39: Presença de cadeias na interface da ferrita/austenita



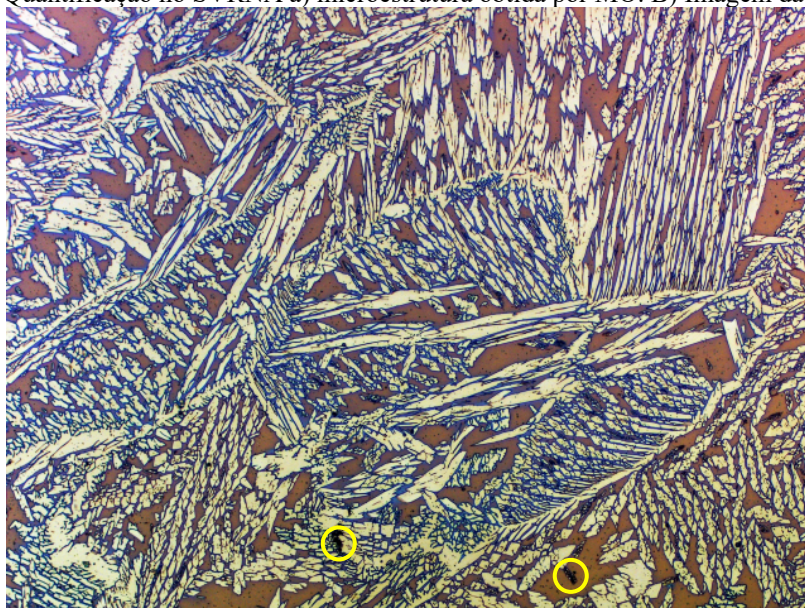
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Com as imagens obtidas por MO, foi realizada a quantificação do balanço das fases ferrita e austenita para os níveis de energia avaliados como mostrado na Figura 40. Esta análise foi realizada conforme as especificações da norma ASTM E 1245-03, em que o resultado final foi obtido por meio do cálculo do desvio-padrão e do intervalo de confiança em nível de 95% para a distribuição *t de Student*.

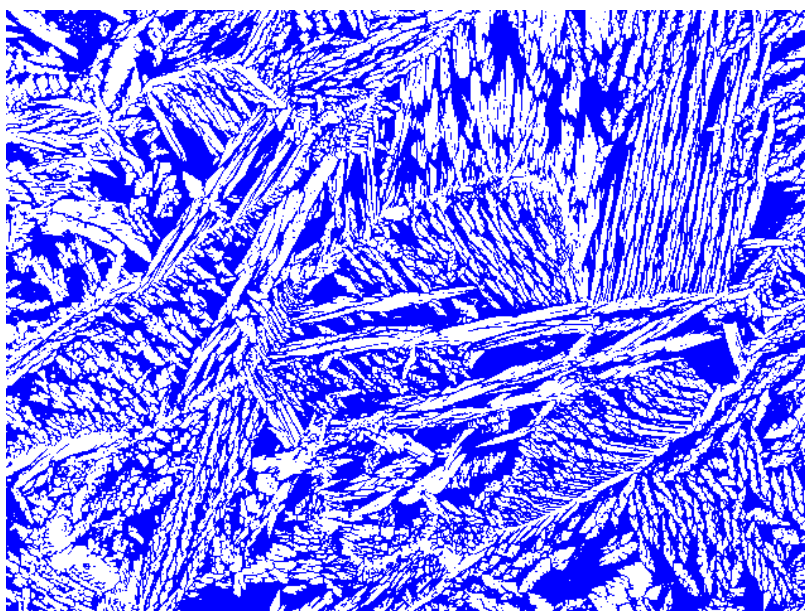
O ataque químico realizado nas amostras para análise por microscopia óptica foi capaz de contrastar adequadamente as fases majoritárias, ferrita e austenita, permitindo o reconhecimento e a segmentação de ambas por parte dos programas de análise de imagens. Contudo é importante considerar que contornos de grão, inclusões não-metálicas, que estavam presentes no AISD (regiões circuladas) possuem pouco contraste quando comparado com a fase ferrita, desde modo o programa reconhece e quantifica como uma fase apenas e os contornos e inclusões são incorporadas à contagem referente à fase ferrita.

Figura 40: Quantificação no SVRNA a) microestrutura obtida por MO. B) Imagem da quantificação

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os números de imagens significativas foram de um total de 50 imagens, que pelo tamanho da amostra e dos passes realizados as fotos poderiam ser realizadas utilizando a extensão de um único cordão, porém optou-se por utilizar imagens de cordões adjacentes dentro da região de interesse, em vez de imagens apenas no mesmo cordão ou passe de solda.

Os valores médios das quantificações das fases ferrita e austenita nas regiões de ZF na raiz, enchimento e acabamento para os três níveis de energia, utilizando o programa SVRNA e Image J, estão apresentados na Tabela 8 e Tabela 9, respectivamente.

Tabela 8: Valores médios para a quantificação realizada com programa SVRNA

| ENERGIA<br>(kJ/mm) | RAIZ           |                | ENCHIMENTO     |                | ACABAMENTO     |                |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | Ferrita        | Austenita      | Ferrita        | Austenita      | Ferrita        | Austenita      |
| 0,5                | 61,06±<br>4,43 | 38,94±<br>4,43 | 61,24±<br>3,04 | 38,76±<br>3,04 | 52,77±<br>5,00 | 47,23±<br>5,00 |
| 1,0                | 59,98±<br>1,73 | 40,01±<br>1,73 | 60,09±<br>3,00 | 39,93±<br>3,00 | 59,30±<br>4,76 | 40,70±<br>4,76 |
| 2,0                | 52,65±<br>3,56 | 47,35±<br>3,56 | 50,55±<br>3,62 | 49,45±<br>3,62 | 54,22±<br>3,74 | 45,78±<br>3,74 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 9: Valores médios para a quantificação realizada com programa Image J

| ENERGIA<br>(kJ/mm) | RAIZ           |                | ENCHIMENTO     |                | ACABAMENTO     |                |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | Ferrita        | Austenita      | Ferrita        | Austenita      | Ferrita        | Austenita      |
| 0,5                | 58,97±<br>4,06 | 41,02±<br>4,06 | 59,85±<br>5,53 | 40,15±<br>5,53 | 54,08±<br>4,42 | 45,92±<br>4,42 |
| 1,0                | 56,81±<br>2,01 | 43,19±<br>2,01 | 57,66±<br>3,08 | 42,34±<br>3,08 | 55,21±<br>4,70 | 44,78±<br>4,70 |
| 2,0                | 52,54±<br>1,88 | 47,46±<br>1,88 | 51,50±<br>3,62 | 48,50±<br>3,62 | 54,64±<br>4,07 | 45,36±<br>4,07 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foi realizada ainda uma quantificação por ferritoscópio que está apresentada na Tabela 10. Como é possível observar os valores absolutos das quantificações por softwares foram semelhantes, enquanto os valores por ferritoscópio foram aproximadamente 40% menor. Todas as quantificações apresentam o mesmo comportamento de redução de ferrita com o aumento da energia, e a região com maior teor de ferrita se encontra na região da raiz, com exceção da energia de 2,0kJ/mm que por possuir menor velocidade de resfriamento, houve tempo para difusão e formação de maior quantidade de austenita durante o reaquecimento dos passes.

Tabela 10: Valores médios para a quantificação realizada com ferritoscópio

| ENERGIA<br>(kJ/mm) | RAIZ           |                | ENCHIMENTO     |                | ACABAMENTO     |                |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | Ferrita        | Austenita      | Ferrita        | Austenita      | Ferrita        | Austenita      |
| 0,5                | 41,12±<br>0,75 | 58,88±<br>0,75 | 39,98±<br>1,87 | 60,02±<br>1,87 | 39,25±<br>1,92 | 60,75±<br>1,92 |
| 1,0                | 39,59±<br>0,66 | 60,41±<br>0,66 | 39,41±<br>1,39 | 60,59±<br>1,39 | 39,91±<br>3,02 | 60,09±<br>3,02 |
| 2,0                | 34,95±<br>1,05 | 65,35±<br>1,05 | 37,07±<br>1,17 | 62,93±<br>1,17 | 37,03±<br>3,75 | 62,97±<br>3,75 |

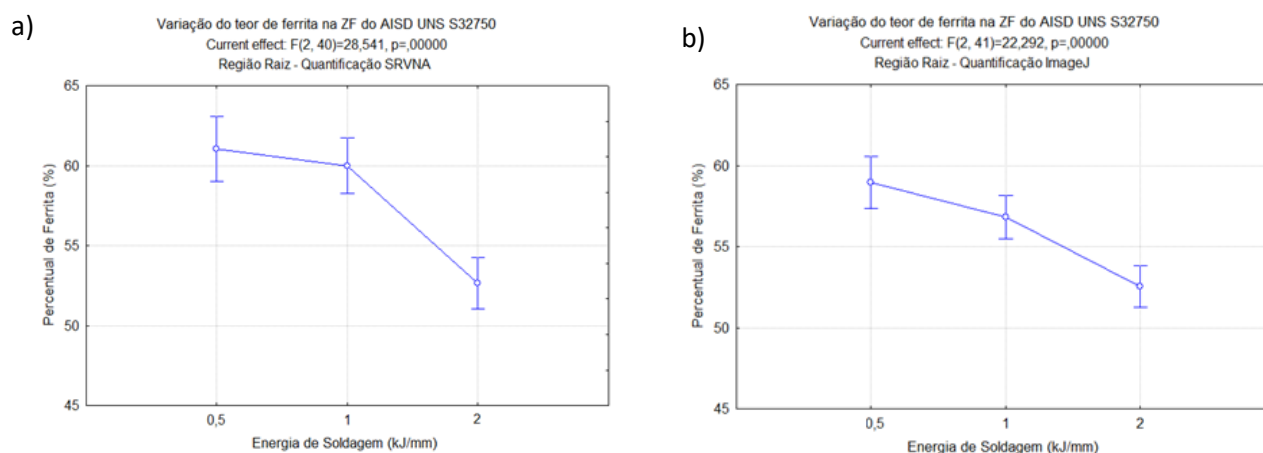
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foi realizado uma análise de variância desses valores, em que ao se avaliar a região da raiz foi possível observar que com o aumento da energia de soldagem houve uma diminuição do teor de ferrita. Todas as curvas apresentaram este mesmo comportamento e foram estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) para os casos avaliados.

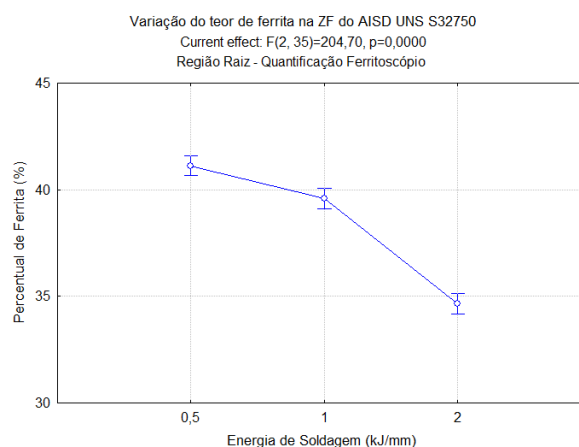
Para a análise de variância para a raiz, mostrada na Figura 41 tem-se os mesmos comportamentos para as técnicas de quantificação que utilizam análise de imagens como para a que se utiliza do magnetismo, em que conforme há o aumento da energia de soldagem utilizada tem-se a queda dos teores de ferrita na amostra.

Os dados referentes ao comportamento da quantificação de fases para o passe de enchimento estão apresentados na Figura 42, os quais continuam seguindo uma tendência de diminuição do teor de ferrita com o aumento da energia. Na maior energia há o decréscimo do teor de ferrita, mesmo assim apresenta valores de  $p$  menores que 0,005.

Figura 41: Análise de variância do percentual de ferrita da ZF da raiz do AISD para diferentes níveis de energia. a) SVRNA. b) ImageJ. c) Ferritoscópio



c)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Percebe-se que para todas as condições de energia, nas regiões analisadas de raiz, enchimento e acabamento nenhum dos teores de ferrita se encontraram abaixo de 35%, em que os maiores valores alcançados foram de aproximadamente de 62% nas condições de menores energia.

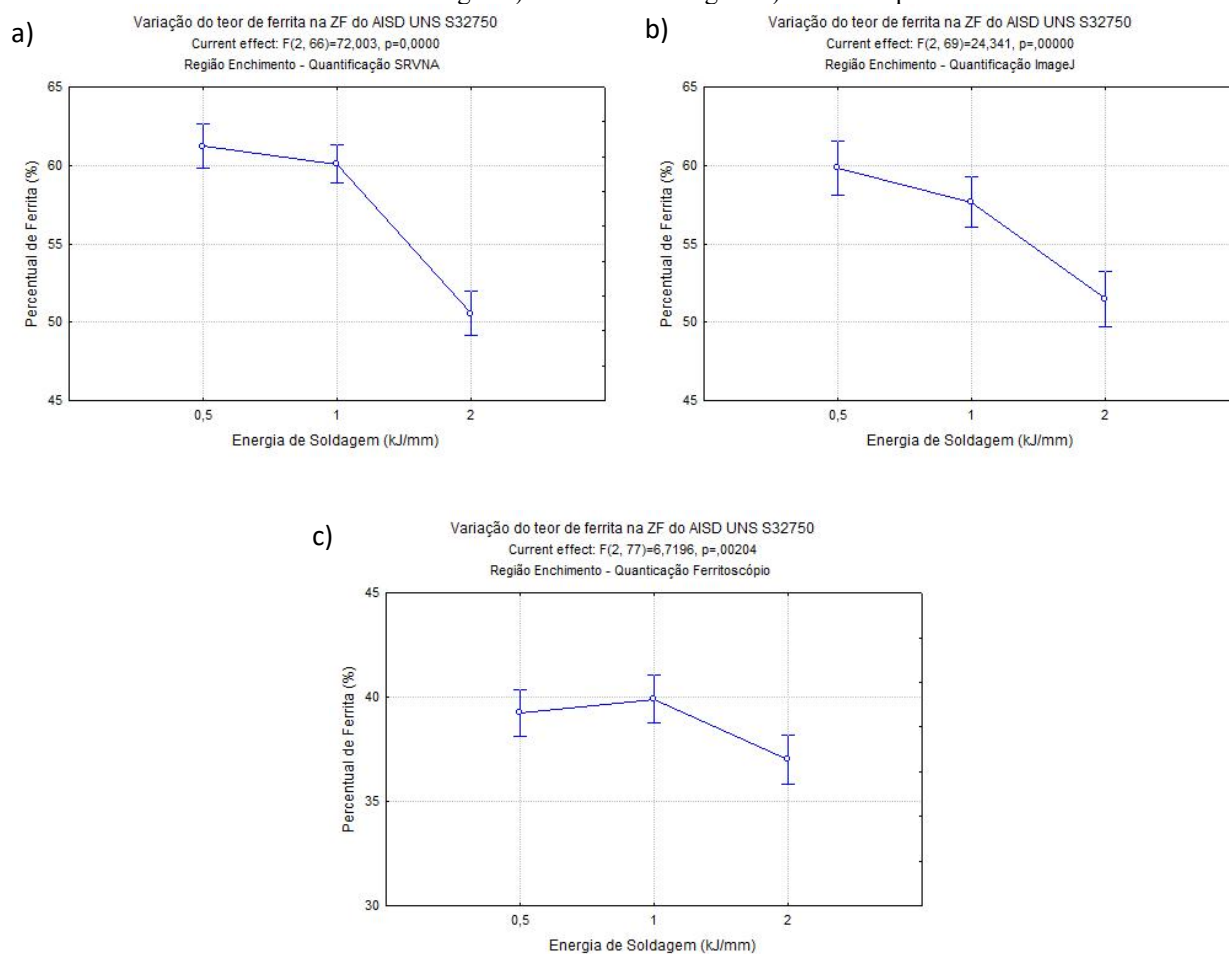
É válido ressaltar que nesta condição ( $E = 0,5$  kJ/mm) há pouco tempo para a difusão dos elementos austenitizantes e a formação de austenita no aço, devido ao rápido resfriamento da poça de fusão, ocasionando, portanto a retenção de um maior teor de ferrita à temperatura ambiente, se comparado à austenita na ZF do AISD.

Para a região de acabamento apresentado na Figura 43, os três gráficos apresentam comportamentos semelhantes. Há um aumento do teor de ferrita com a energia de 1kJ/mm e para a energia de 2,0 kJ/mm há um decréscimo da quantidade de fase ferrita. Porém não foi significamente estatístico, não houve uma variação tão grande.

Esse comportamento para a maior energia de soldagem deve-se ao fato do aço resfriar mais lentamente e ter tempo para difusão dos elementos de liga e formação da fase austenita. Como a região de acabamento é referente aos últimos passes para preenchimento da junta, essa região não é reauecida tanto quanto a raiz e o enchimento. Por isso embora tenha o mesmo comportamento de decréscimo do teor de ferrita essa variação é menor quando comparada com as anteriores



Figura 42: Análise de variância do percentual de ferrita da ZF do enchimento do AISD para diferentes níveis de energia. a) SVRNA. b) Image J. c) Ferritoscópio.

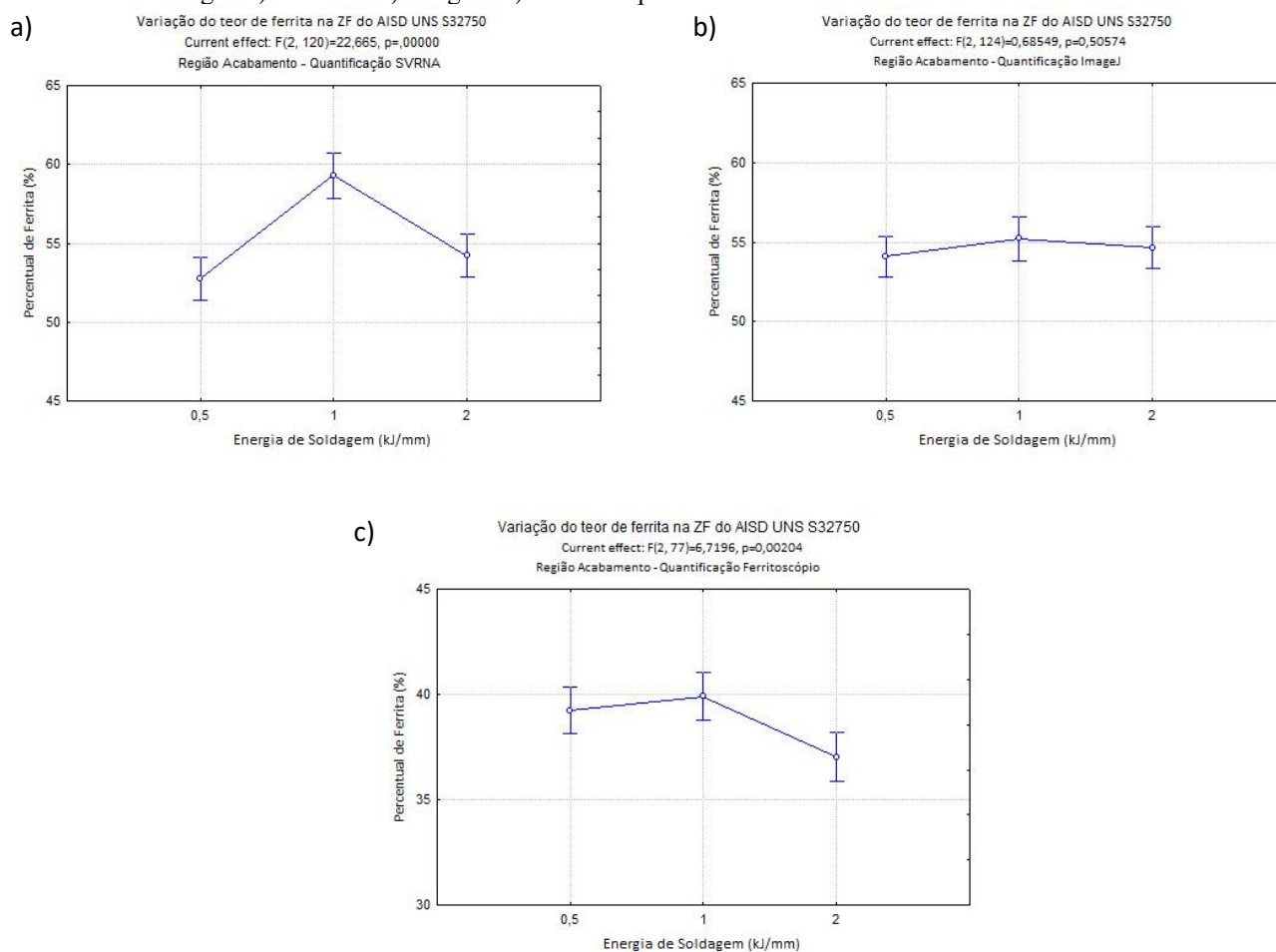


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Vale salientar que a análise do acabamento não foi realizada apenas no último cordão, mas nos cordões próximos dos últimos passes de solda. Nesse caso, os maiores valores de ferrita foram medidos para o aporte térmico de 1,0 kJ/mm.

Para as demais energias, a de 2,0 kJ/mm terá um ciclo térmico diferente com uma menor velocidade de resfriamento proporcionando maior quantidade de austenita formada. Já para a energia de 0,5 kJ, embora o aporte térmico seja menor, houve muitos ciclos de aquecimento, com muitos cordões depositados, havendo assim a sobreposição de vários ciclos térmicos que refletiu na quantidade de ferrita no final da soldagem.

Figura 43: Análise estatística do percentual de ferrita da ZF do acabamento do AISD para diferentes níveis de energia. a) SVRNA. b) Image J. c) Ferritoscópio.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a região de ZAC, por se tratar de uma região estreita, foram tiradas fotos por MO para as três energias em todas as regiões e tem-se os valores médios medidos pela quantificação pelo SVRNA. As proporções de fase ferrita foram de  $66,31 \pm 5,94$  para a menor energia, de  $69,95 \pm 4,38$  para a energia intermediária e  $63,56 \pm 4,81$  para a energia de 2,0 kJ.

Em relação às três técnicas para avaliação do balanço de ferrita no material, o valor absoluto das quantificações com ferritoscópio quando comparado com as outras duas técnicas são muito diferentes, embora apresentem o mesmo comportamento. O ferritoscópio foi calibrado corretamente antes das medidas, provavelmente a quantificação por imagens contabiliza os contornos de grão, além de quantificar inclusões não metálicas, que não são detectadas no ferritoscópio por não serem magnéticas. Além

disso, podem ter efeitos de geometria (morfologia) da fase paramagnética (austenita) que podem afetar a magnetização da fase ferromagnética (ferrita).

As diferenças nos valores percentuais da ferrita obtida pela técnica de ferritoscópico foi relatado por BERMEJO *et. al.* (2012) em dependendo do grau de rugosidade da amostra, seja por soldagem, polimento ou esmerilhamento, pode influenciar nos valores de percentual de ferrita em torno de 10 a 12%. Além disso a distribuição de ferrita não é homogênea na zona fundida, assim como ocorre no metal de base, então essas diferenças podem influenciar no valor de ferrita na medição magnética.

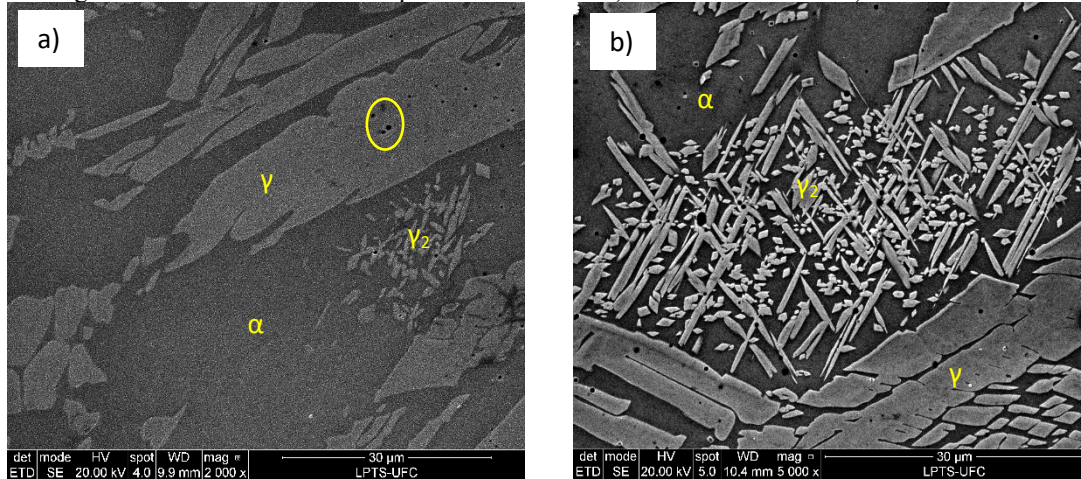
Todas as análises de quantificação (SVRNA, ImageJ e ferritoscópico) nas três regiões (raiz, enchimento e acabamento) atenderam as normas ASTM E562 e NORSOK 630 que determinam que na região de raiz e de acabamento da ZF do UNS S32750 devem conter teores de 35 a 65% de ferrita para a solda ser considerada aprovada.

### **5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Utilizando-se do MEV no modo elétrons secundários (SE), foi possível observar melhor as fases existentes no AISD. Na Figura 44a tem-se as fases presentes no AISD. Observa-se uma fase mais escura que corresponde a fase ferrita ( $\alpha$ ), uma fase mais clara em lamelas grandes que corresponde a fase austenita ( $\gamma$ ), uma região circulada composta por algumas inclusões não-metálicas de óxidos no aço, e uma região com a presença de grande quantidade de fases de morfologia agulhada e pequena dimensão, que corresponde à austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Este agrupamento é denominado de ilhas de  $\gamma_2$ , como já havia sido observada nas imagens por MO.

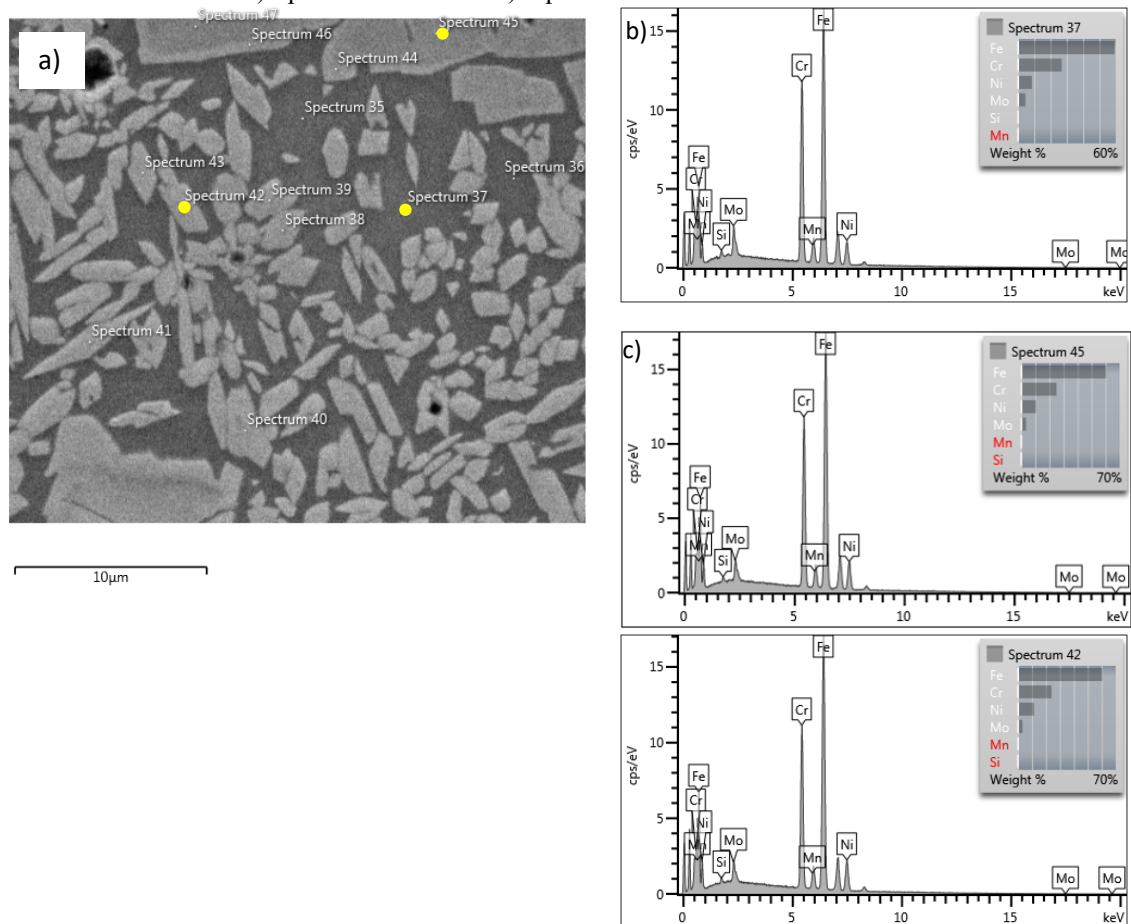
Conforme houve o aumento da energia, foi observada uma maior incidência da austenita secundária no aço. Foi realizado um mapeamento químico por EDS na região de ocorrência das ilhas da austenita secundária, para avaliar a composição química da ferrita e da austenita secundária. A região analisada e exemplos de espectros analisados para as fases ferrita e austenita estão mostrados na Figura 45.

Figura 44: Austenita secundária presente no AISD. a) aumento de 2000x. b) aumento de 5000x



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 45: EDS para o enchimento do AISD soldado a 2kJ/mm. a) região analisada. b) espectro na ferrita. c) espectro na austenita d) espectro da austenita secundária



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os valores médios de composição química para os espectros analisados na Figura 45a estão apresentados na Tabela 11. É possível notar que a fase ferrita possui valores

mais elevados de elementos como Cr, Si, Mo. A fase austenita apresentou os valores de cromo igual à composição global da austenita do aço e com maior teor de níquel de aproximadamente 10%, já para a austenita secundária obteve um menor teor de Cr e Mo e um alto teor de Ni de aproximadamente 11%, quando comparada a matriz do material que contém 7% de Ni em sua composição.

Tabela 11: Composições médias obtidas por EDS para a fase ferrita, fase austenita e fase austenita secundária

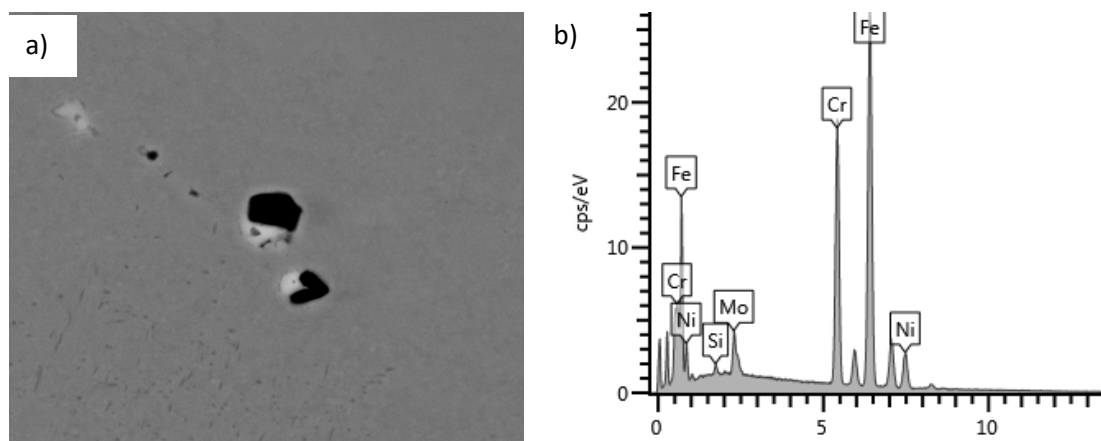
| Composição \ Fase | Ferrita | Austenita | Austenita secundária |
|-------------------|---------|-----------|----------------------|
| Si                | 0,423   | 0,33      | 0,383                |
| Cr                | 27,237  | 25,01     | 24,880               |
| Mn                | 0,200   | 0,38      | 0,373                |
| Fe                | 59,203  | 60,45     | 60,093               |
| Ni                | 8,273   | 10,19     | 11,00                |
| Mo                | 4,663   | 3,56      | 3,523                |
| Total             | 100     | 100       | 100                  |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 39 foi mostrado a região mais escura que supostamente correspondia a presença de fase sigma, e foi visto que essa cadeia corresponde a um aglomerado de inclusões não metálicas, que foram identificados por EDS que indicou a presença de óxidos de cálcio, óxidos alumínio, óxidos de silício ou óxidos complexos com esses elementos.

Do ponto de vista do ciclo térmico e com através do diagrama TTT para o início da precipitação da fase sigma e chi (Figura 10), poderia ser encontrado algum indicio destas fases deletérias, na qual foram realizadas varreduras nas regiões de ZAC e ZF em todo o material em todas as energias e foram encontrados alguns pontos mais brilhantes visto no BSE, como pode ser visto na Figura 46. No entanto, o ponto era tão pequeno que não foi possível identificar por EDS e, portanto, não foi possível comprovar a presença da fase sigma no material.

Figura 46: Análise do ponto de possível precipitação da fase sigma a) ponto brilhante encontrado no modo BSE b) espectro de EDS na região mais brilhante



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A composição química para o ponto analisado é apresentada na Tabela 12, tem-se a composição muito próxima a encontrada para a fase ferrita não sendo possível, portanto diferencia-la da fase ferrítica. Estes pontos foram pequenos em uma área grande de varredura do material e foram encontrados em poucas regiões, que não dá para estimar a proporção da suposta fase no material ou quantificá-la, pois seria próximo de zero, portanto não foi identificado a presença de fase sigma no AISD.

Tabela 12: Composição química para suposta precipitação de fase sigma.

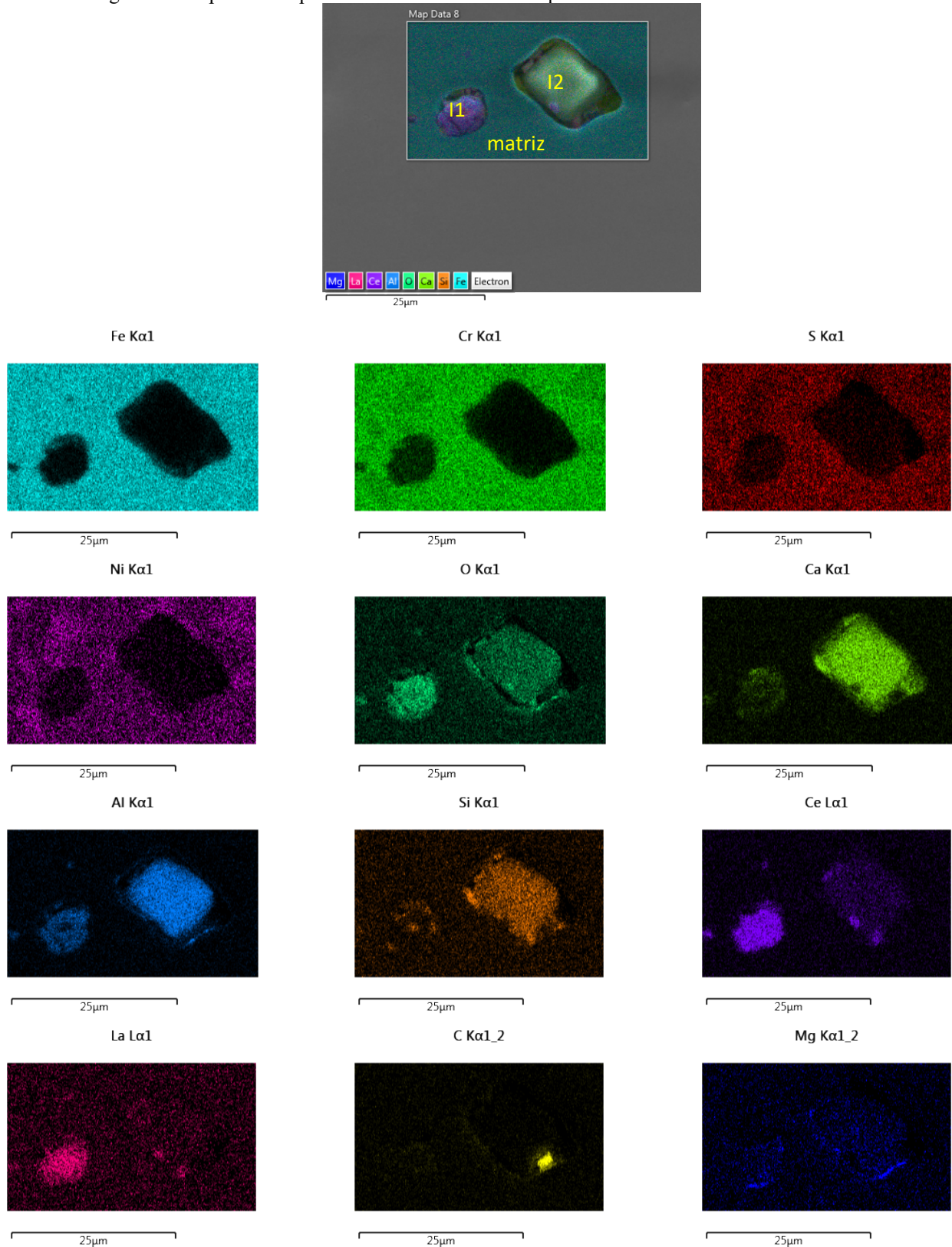
| Elemento | Si   | Cr    | Fe    | Ni   | Mo   |
|----------|------|-------|-------|------|------|
| % peso   | 0,48 | 26,11 | 59,99 | 8,72 | 4,70 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Ao longo da varredura para identificar as partículas brilhantes existentes no AISD no modo BSE, foram analisadas as inclusões na qual algumas apresentavam esse brilho ao seu redor, foi realizado um mapeamento químico por EDS no MEV, para verificar estas inclusões e identificar quais elementos químicos essas inclusões estariam enriquecidas, esse mapeamento está mostrado na Figura 47.

No mapeamento químico nota-se que cada cor corresponde a um elemento químico específico, e quanto mais intensa for a coloração na imagem, maior será a concentração do referido elemento na região analisada. Deste modo, na Figura 47, para a matriz do aço tem-se a presença de elementos já previstos na composição química, porém foram identificados alta concentração de elementos de terras raras, como o Cério (Ce) e Lantânio (La).

Figura 47: Mapeamento químico de EDS das inclusões presentes no MB do AISD UNS S32750



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A inclusão 1 (I1) encontra-se mais enriquecida nos elementos oxigênio (O) , Alumínio (Al), Cério (Ce), Lantânio (La), e com alguns pontos ricos em Cálcio (Ca), Silício (Si) e Manganês (Mg). A inclusão 2 (I2) encontra-se mais enriquecida em O, Ca, Al, Si, tendo alguns pontos dentro da inclusão concentradas em Ce, La, C e Mg. Assim as inclusões são compostas por diferentes aglomerados de inclusões, óxido de cálcio, óxido de silício, óxido de cério, e demais complexos da combinação desses elementos, não tendo sido a princípio observada a formação de sulfetos.

Assim, as inclusões podem ser identificadas como inclusões complexas de óxidos, formadas por oxigênio e por algum elemento desoxidante (Al, Mn, Si, Ca entre outros) ou mais de um destes elementos simultaneamente, estando de acordo com o relatado por SVENSSON (1994). Segundo YILMAZ e TÜMER (2013), estas inclusões complexas apresentam estruturas formadas pelos seguintes óxidos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Além da precipitação de fases secundárias ( $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\gamma_2$ ), as inclusões não-metálicas em quantidade também afetam as propriedades dos AIDs, pois podem aumentar o risco de fragilização por hidrogênio, reduzir a tenacidade (GUNN, 2003) e reduzir a resistência à corrosão por pites (NILSSON, 1993; JEON *et. al.*, 2011; LIOU *et. al.*, 2002).

Por meio das análises de EDS foi possível identificar não somente os óxidos, mas também constatar que o AISD fornecido para a soldagem possuía em sua composição elementos de terras-raras, como Ce e La, que não foi discriminado pelo fabricante. Sabe-se que a China é a maior produtora mundial de terras-raras, com 40% das reservas mundiais de terras raras, movimentando cerca de R\$ 10 bilhões por ano, seguida pelo Brasil (16%) e EUA (10%). (DNPM, 2014)

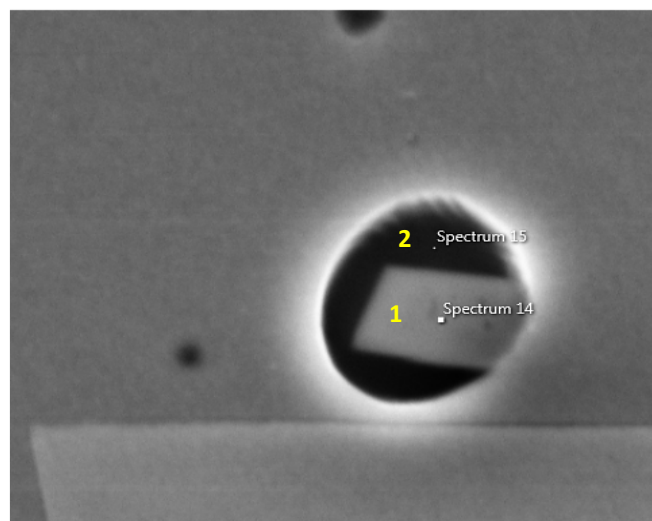
Algumas inclusões apresentaram características distintas as demais, como apresentadas na Figura 48, e foram avaliadas as composições químicas para as regiões no interior destas inclusões.

Na Figura 48a, tem-se uma inclusão no interior de outra inclusão (ponto 1) e para a Figura 48b tem-se uma inclusão com uma região mais clara no interior (ponto 3), as composições para estas regiões no interior das inclusões estão na Tabela 13.

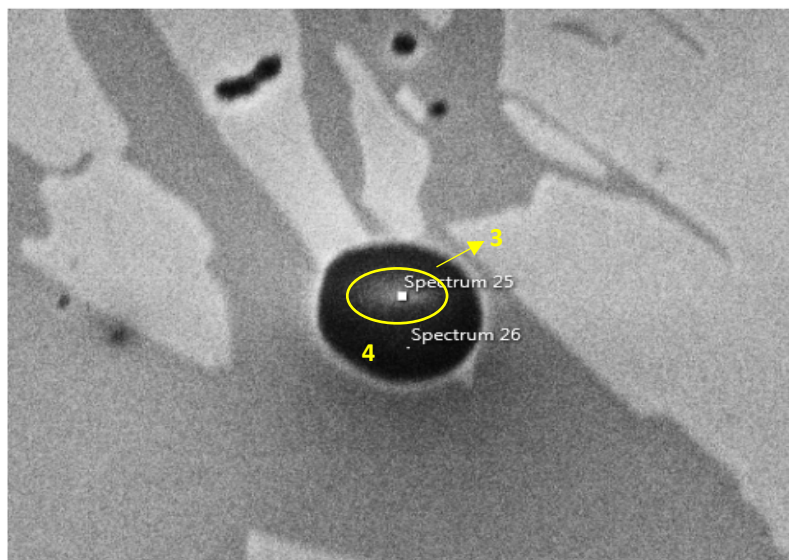


Figura 48: Inclusões encontradas no AISD. a) Precipitado formado dentro de uma inclusão. b) Inclusão com uma região brilhante no seu interior

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Tabela 13: Composição química das inclusões encontradas nos AISD

| Ponto | O     | Mg   | Al    | Si    | S    | Ca   | Cr    | Mn    | Fe    | Ni   | La   | Ce   |
|-------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 1     | 32,73 | 3,95 | 10,67 | 2,02  |      | 0,26 | 15,02 | 7,32  | 9,54  | 0,88 |      | 2,88 |
| 2     | 15,22 | 0,77 | 3,02  | 3,40  | 0,28 | 0,50 | 15,88 | 2,93  | 29,25 | 2,91 | 2,03 | 5,75 |
| 3     | 34,85 | 0,63 | 3,97  | 18,74 | 0,12 | 0,46 | 10,49 | 15,79 | 6,66  | 0,59 | 1,97 | 5,73 |
| 4     | 32,35 | 0,49 | 2,91  | 13,32 | 0,25 | 0,31 | 10,51 | 11,58 | 10,02 | 1,17 | 1,41 | 3,82 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Como é possível observar as inclusões, o Ponto 1, está mais rico em O, Mg, Al, Mn quando comparado com o Ponto 2, no qual está incluso. O Ponto 3 está rico em O, Si, Mn e Ce quando comparado com o Ponto 4. Todas as inclusões possuem uma quantidade considerável de Ce e La, com exceção do Ponto 1 que não foram detectados esses elementos.

Alguns autores relataram que os usos de elementos terras-raras melhoram a ductilidade a quente de AID e outras ligas (FU, *et. al.*, 2009 ; PARK, *et. al.*, 2002; YU, CHEN & ZHENG, 2013). No estudo de PARK *et. al.* (2002), foi proposto que as adições desses elementos aumentaram a resistência e a ductilidade dos AISD, devido ao refinamento de grão causado por finos óxidos e oxi-sulfetos desses elementos.

WANG *et. al.* (2010) descobriram que a ductilidade de um AISD com adição de Ce (0,03 a 0,047% em peso) aumentou significativamente, devido um aumento no teor de austenita, segregações de Ce nos contornos de grãos e modificações de inclusões. Porém a ductilidade a quente diminuiu com adições a partir de 0,062% de Ce devido ao aumento de inclusões e formação de fases intermetálicas frágeis do tipo Ce-Fe-Cr-Mn-Mo.

CHEN, MA E WANG (2015) relataram que a adição desses elementos de terras-raras (0,046% em peso) a um AID de tipo 22Cr diminuiu a incompatibilidade entre a ferrita mais macia e a austenita mais dura durante o trabalho a quente, devido a divisão heterogênea de Mo nas fases, que diminuiu a discrepância da dureza entre ferrita e austenita.

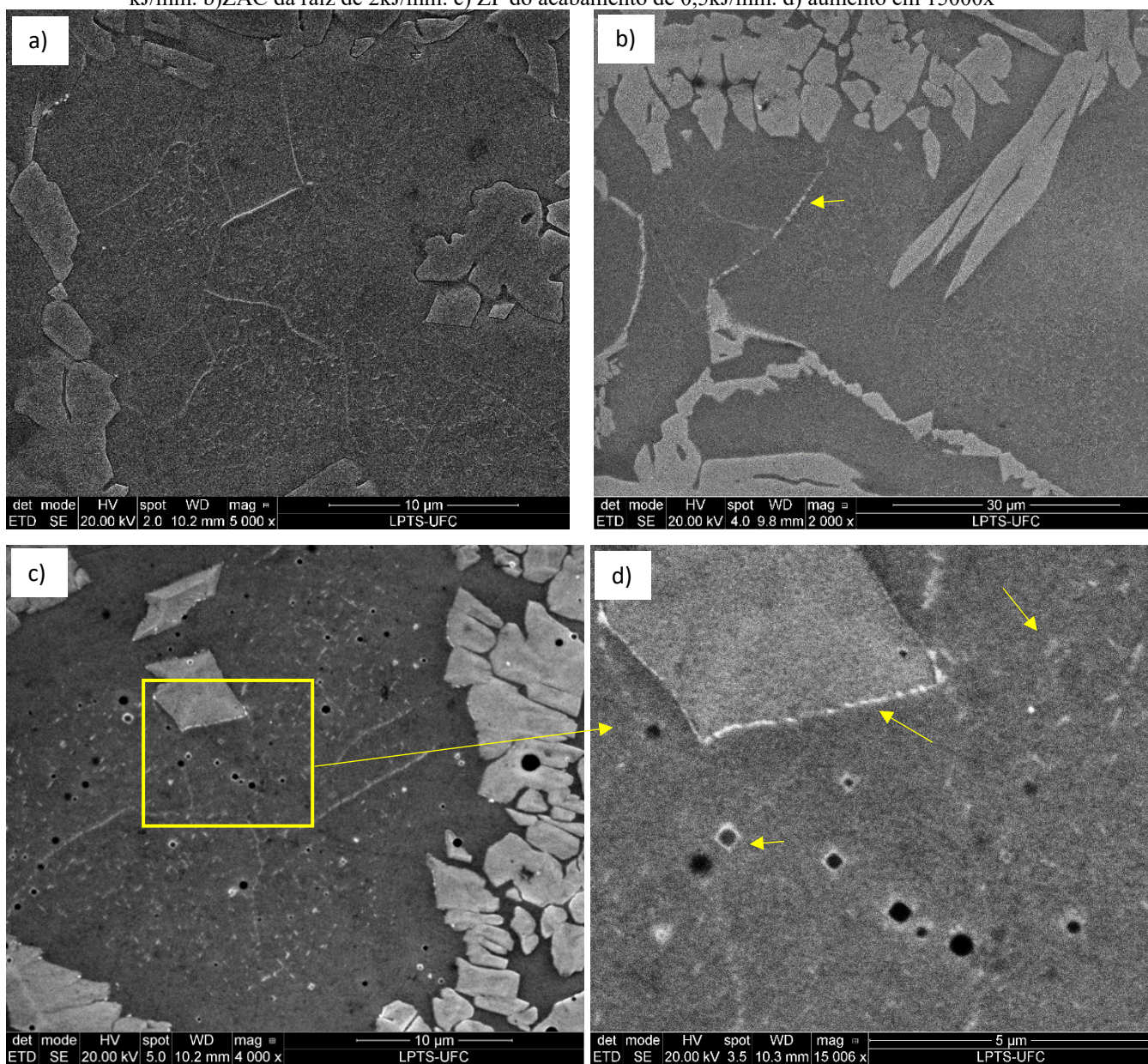
Em relação a propriedades de resistência à corrosão, JEON *et.al.* (2013) relatou que a adição desses elementos a um aço inoxidável hiperduplex (27Cr–7Ni–2.5Mo-3.3W) aumentou a resistência à corrosão por pite devido a formação de óxidos de cério estáveis e diminuição da área de microtrincas entre a matriz e as inclusões que atuam como locais do início da formação dos pites. Além disso, zonas enriquecidas com cromo foram formadas no entorno de óxidos de cério com baixo teor de cromo, em ligas com adição de Ce.

KIM, *et. al.* (2013) estudando o mesmo hiperduplex (27Cr–7Ni–2.5Mo-3.3W) relatou que a adição de uma quantidade leve de Ce (55-110 ppm) atrasou a precipitação

de fases secundárias, devido à distribuição homogênea de Ce na matriz. E consequentemente, a degradação das propriedades mecânicas foi diminuída.

Além desta fase secundária, também foi observado por MEV a presença de nitretos de cromo em algumas regiões da ZAC e ZF, tanto dentro do grão ferrítico, como nos contornos de grão e sub-grão ferrita/ferrita e na interface ferrita/austenita como pode ser observado na Figura 49.

Figura 49: Presença de nitretos de cromo na microestrutura do AISD soldado. a) ZAC da raiz de 0,5 kJ/mm. b) ZAC da raiz de 2kJ/mm. c) ZF do acabamento de 0,5kJ/mm. d) aumento em 15000x



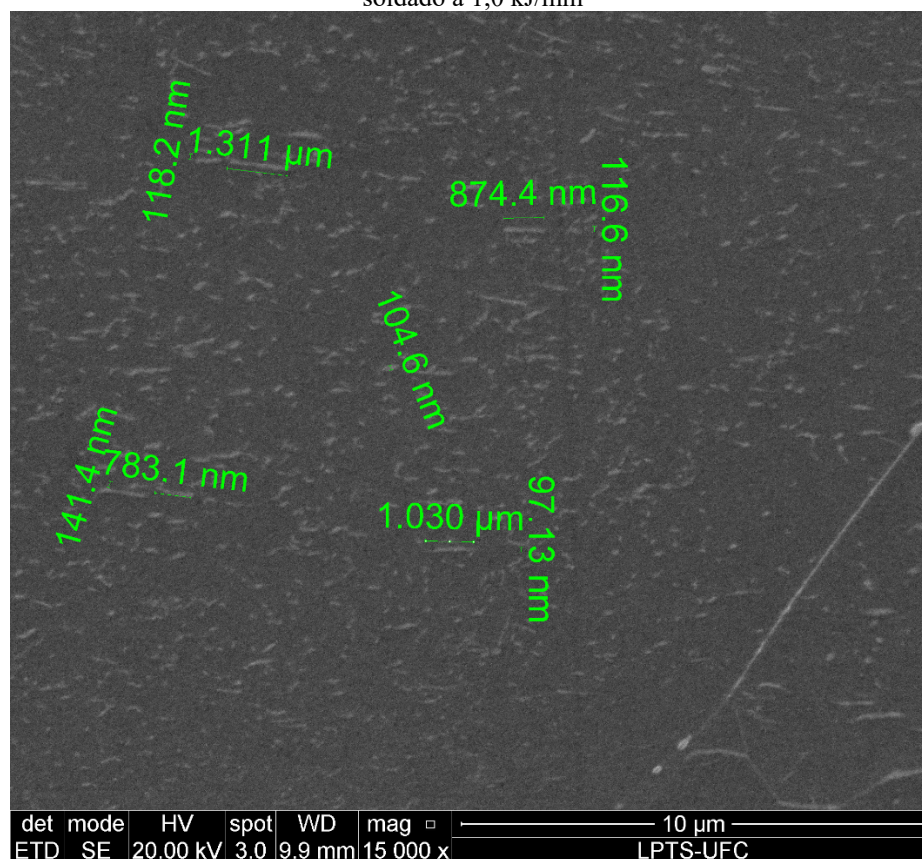
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 49a, percebe-se essa precipitação mais acentuada na matriz ferrítica na menor energia de soldagem utilizada, quando comparado com Figura 49b que mostra a precipitação de nitretos com uma menor proporção para a maior energia.

Na Figura 49.c pode-se ver a presença dos nitretos de cromo ao redor de inclusões, na interfase  $\alpha/\gamma$  e dentro dos grãos ferríticos. Esses nitretos precipitados na interface  $\alpha/\gamma$  são mais proeminentes em soldagens com reaquecimento de passes que atinjam a temperatura de 900°C. (RAMIREZ, BRANDI e LIPPOLD, 2004)

Foram medidos na imagem obtida por MEV o tamanho desses precipitados de nitreto de cromo presente na matriz ferrítica da energia de 1,0 kJ/mm, como pode ser visto na Figura 50. Os comprimentos destas partículas variam dentro da matriz e algumas foram de 97 nm podendo chegar até 1,03  $\mu\text{m}$ .

Figura 50: Medidas do tamanho dos precipitados de nitretos de cromo na matriz ferrítica do AISD soldado a 1,0 kJ/mm



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

No entanto esses precipitados foram encontrados em pequenas quantidades e regiões específicas dentro da ZAC e ZF, tornando-se pouco significativo quando comparado com toda a área de material analisado.

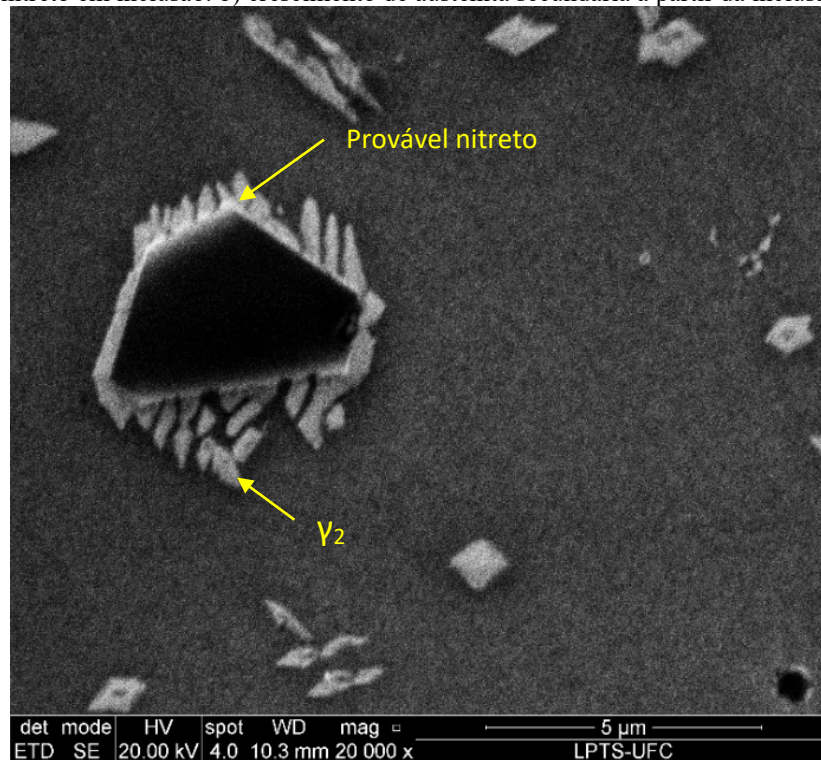
A baixa precipitação dessa fase encontrada no material é resultado da dissolução da fase com reaquecimento dos passes, na qual as precipitações dos nitretos de cromo ocorrem quando a precipitação da austenita é retardada ou impedida, como por exemplo devido a uma alta velocidade de soldagem a ferrita torna-se supersaturada em nitrogênio, precipitando nitreto de cromo. Com o calor fornecido pelos passes subsequentes, é atingido temperaturas que podem favorecer a dissolução do precipitado e fornecer nitrogênio para estabilizar a precipitação de austenita, nas diversas morfologias já mencionadas, e/ou austenita secundária.

BRANDI, LIPPOLD e LIN (1997) relataram que há uma relação forte entre a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\gamma_2$ , em que os autores propuseram que a dissolução do nitreto intragranular durante o reaquecimento entre  $1000^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ , na ZAC de soldas multipasses do AISD SAF 2507, na qual o nitrogênio liberado na dissolução dos nitretos de cromo nesta faixa de temperatura atua como elemento estabilizador da austenita, promovendo a formação de austenita secundária.

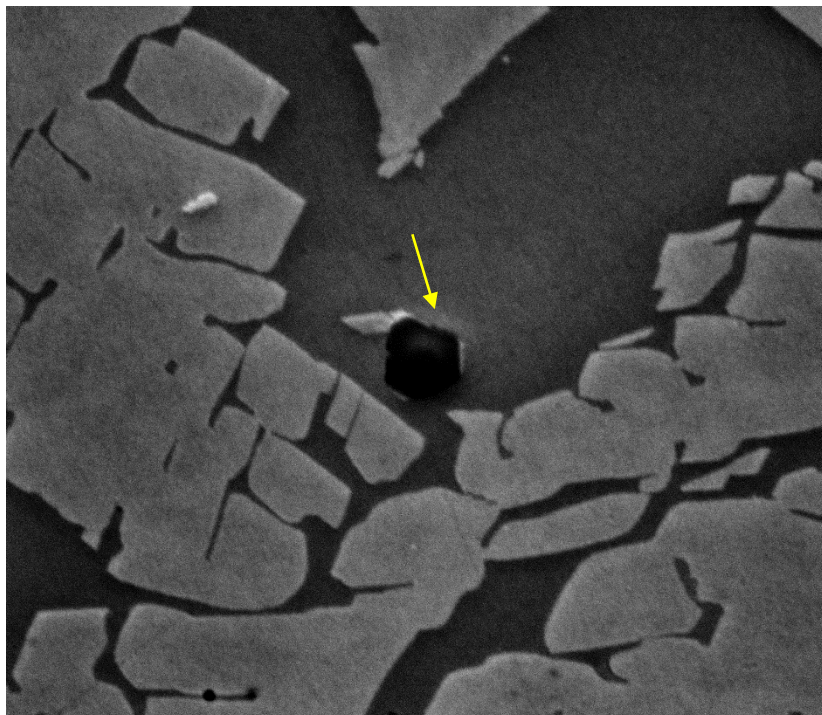
Também foi identificado a presença da fase austenita secundária nucleada ao redor de inclusões no aço, como indicado na Figura 51, em que é possível observar a presença de  $\gamma_2$ , tanto no contorno da inclusão como em regiões próximas. Além disso, há uma presença de uma fase mais clara entre a inclusão e a  $\gamma_2$ , que pode indicar a presença de um nitreto de cromo coexistindo com esta fase.

Figura 51: Crescimento de fases nas inclusões do AISD. a) Precipitação de austenita secundária e possível nitreto em inclusão. b) crescimento de austenita secundária a partir da inclusão

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

As inclusões têm papel importante na nucleação da austenita secundária e nitretos de cromo, uma vez que a nucleação a partir das inclusões é energeticamente mais favorável que a nucleação homogênea. No entanto, é menos favorável do que a nucleação

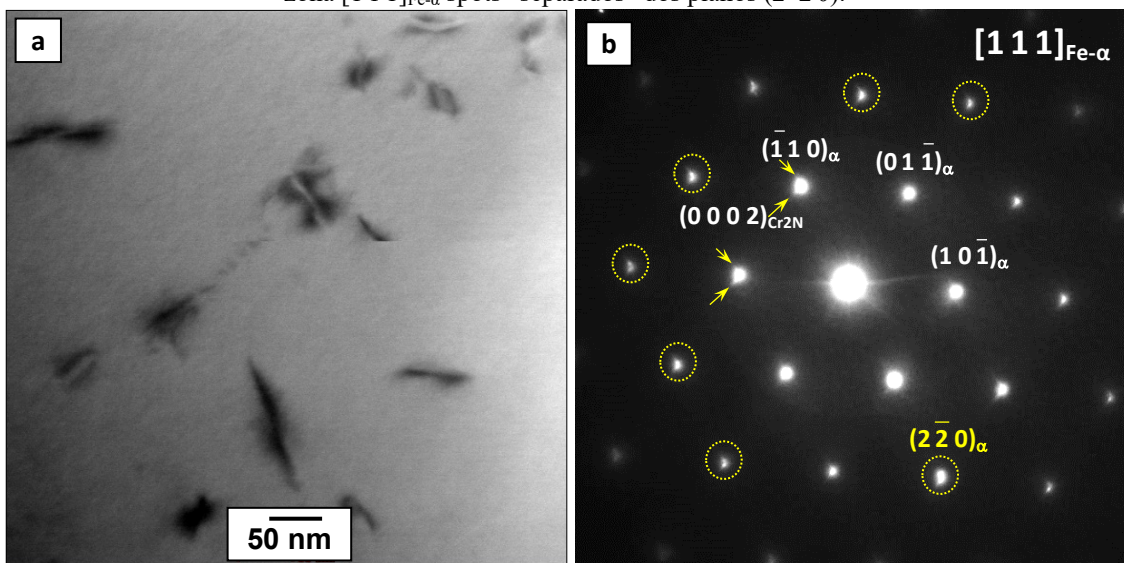
nos contornos de grão. RAMIREZ, BRANDI e LIPPOLD (2004) observaram que uma fração muito pequena da nucleação da austenita intragranular ocorreu a partir de inclusões de óxido ricas em alumínio, magnésio e cério, onde essas inclusões atuaram como um agente para a nucleação.

### 5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Considerando que os fenômenos envolvidos no processo de envelhecimento à 475°C ocorrem em escala nanométrica, uma análise mais detalhada por microscopia eletrônica de transmissão torna-se imprescindível para a compreensão da microestrutura. A condição escolhida para análise foi oriunda do tubo soldado com a energia intermediária de 1,0 kJ/mm, sendo analisadas as regiões de metal de base (MB) e zona fundida (ZF). O comportamento para o material soldado nessa energia e tratado termicamente será discutido posteriormente.

Para amostras do AISD na região de MB observou-se a presença de precipitados nanométricos intragranular, com morfologia agulhada, na matriz ferrítica, conforme apresentado na Figura 52a, para o MET operando no campo claro. Na Figura 52b tem-se o padrão de difração de elétrons adquirido para o conjunto matriz-precipitado.

Figura 52: Imagem de TEM campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 metal de base (BM) em alta magnificação mostrando (a) precipitados nanométricos na matriz de ferrita ( $\text{Fe-}\alpha$ ) referente a nitretos de cromo e ao fundo a variação de contraste em torno de domínios na escala de  $\sim 10$  nm. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) na matriz de ferrita mostrando para o eixo de zona  $[1\ 1\ 1]_{\text{Fe-}\alpha}$  spots “separados” dos planos  $(2\ -2\ 0)$ .

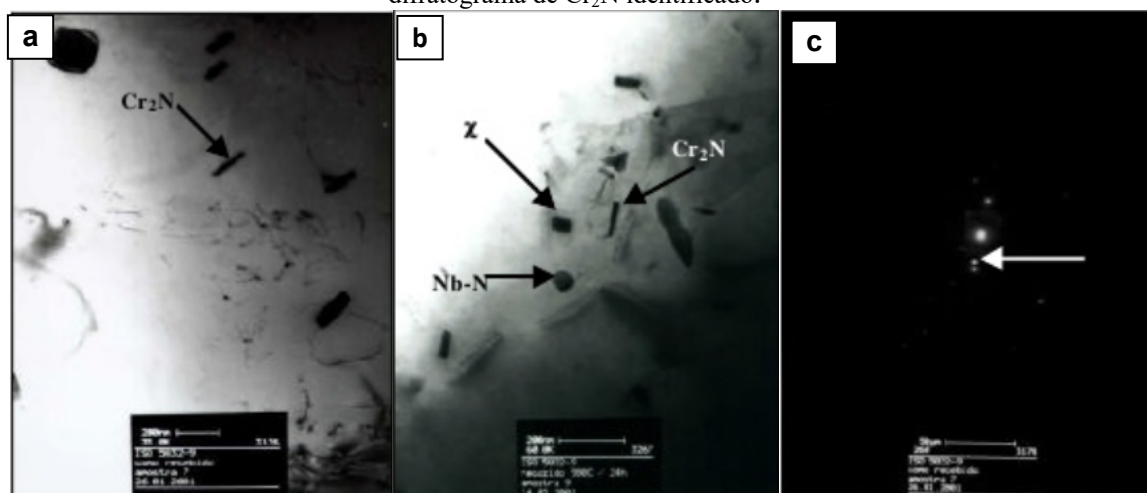


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

O padrão de difração de área selecionada apresentado na Figura 52b destaca os spots referentes aos planos cristalográficos da família (110) para a matriz ferrítica, para o eixo de zona  $[111]_{\text{Fe-}\alpha}$ . No entanto, é possível perceber que os spots menos intensos, referentes aos planos da família (220) indicaram a presença de mais de um spot de difração (círculos pontilhados), caracterizando a presença de mais de um cristal. Para os spots mais intensos, referentes aos planos da família (110) da matriz ferrítica, tem-se também a percepção de uma distorção, com aparente presença de dois outros spots, cujos vetores da rede recíproca coincidem com os spots (0002) para o nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Contudo, devido ao fato dos precipitados serem da ordem de 10 nm, a intensidade dos spots da matriz ferrítica torna-se muito superior, dificultando a visualização.

Estes precipitados nanométricos na matriz de ferrita com morfologia agulhada assemelham-se aos reportados por RAMIREZ *et al.* (2003) para o nitreto de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Segundo a literatura, a morfologia destes precipitados está associada a morfologia característica de nitretos de cromo, como pode ser vista na Figura 53. Essa precipitação também foi detectada no material soldado, conforme foi apresentada anteriormente nas análises de MO e MEV, principalmente na região de ZAC.

Figura 53: a) Micrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, mostrando a presença de nitreto de cromo no aço ISSO 5832-9 solubilizado. b) presença de nitreto de cromo, fase chi e nitreto de nióbio. c) difratograma de  $\text{Cr}_2\text{N}$  identificado.

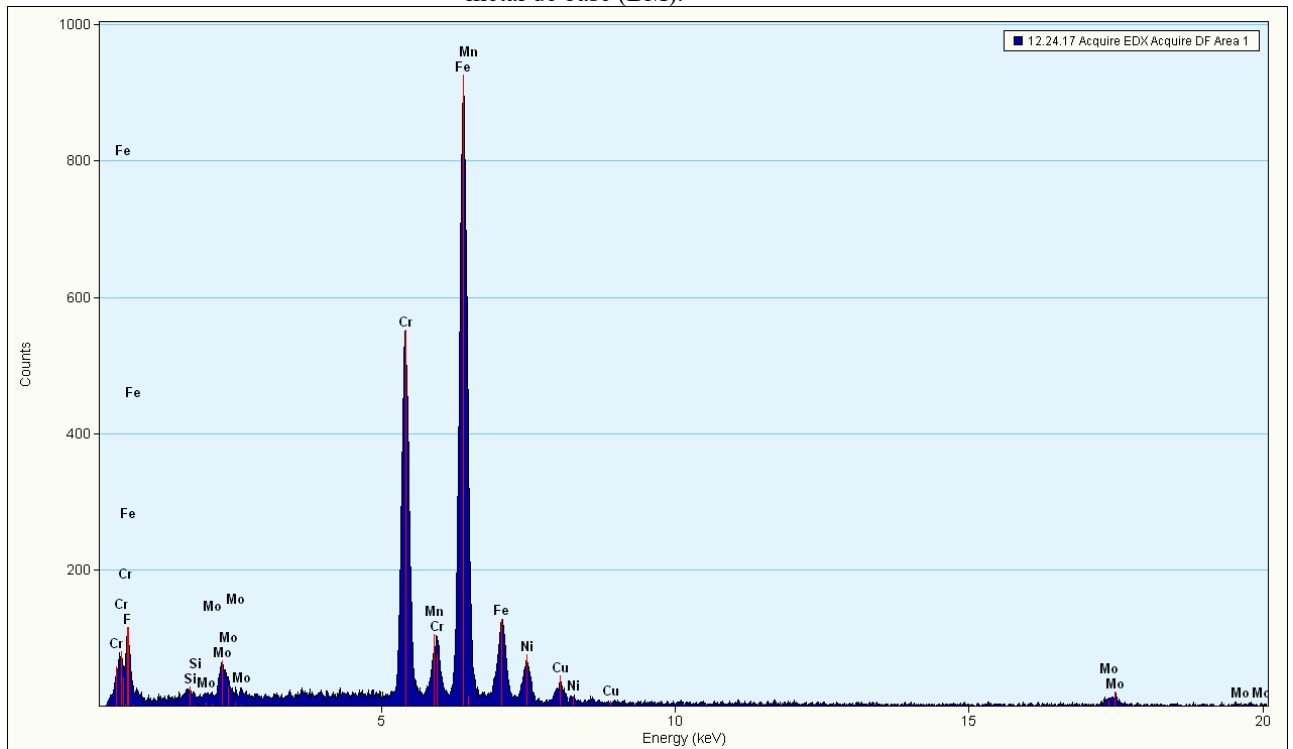


FONTE: VILLALOBOS *et al.*, 2009.

Foi realizado uma análise de EDS em modo TEM para a região de MB, conforme apresentado na Figura 54 para avaliar como estava a composição química, na qual foram encontrados os mesmos elementos químicos Fe, Cr, Mo, Si, Mn, Ni e foi detectado uma quantidade de Cu residual na amostra.



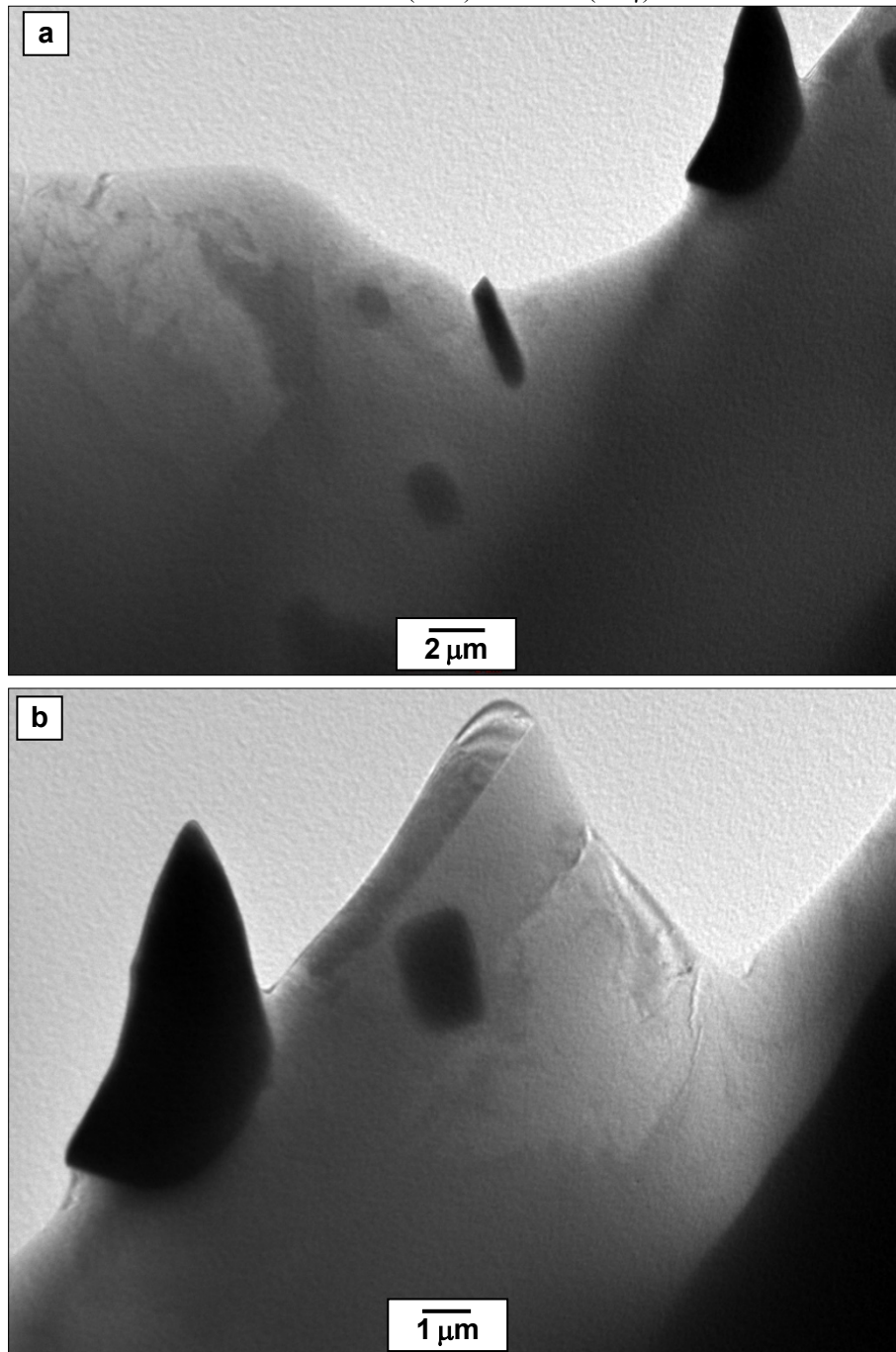
Figura 54: Espectro de EDS em modo TEM da composição geral da amostra de aço superduplex 2507 metal de base (BM).



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foi visualizado nas imagens por MET a presença de precipitados com morfologias diferenciadas como mostrado na Figura 55. Um de formato alongado de dimensões de aproximadamente de 1 x 3 $\mu\text{m}$ . Um outro precipitado um com formato retangular e com dimensões de aproximadamente de 1 a 2  $\mu\text{m}$  e um precipitado maior e irregular com dimensões de 5 a 10 $\mu\text{m}$ . Foi possível perceber também uma região com contorno de grão entre as fases ferrita e austenita.

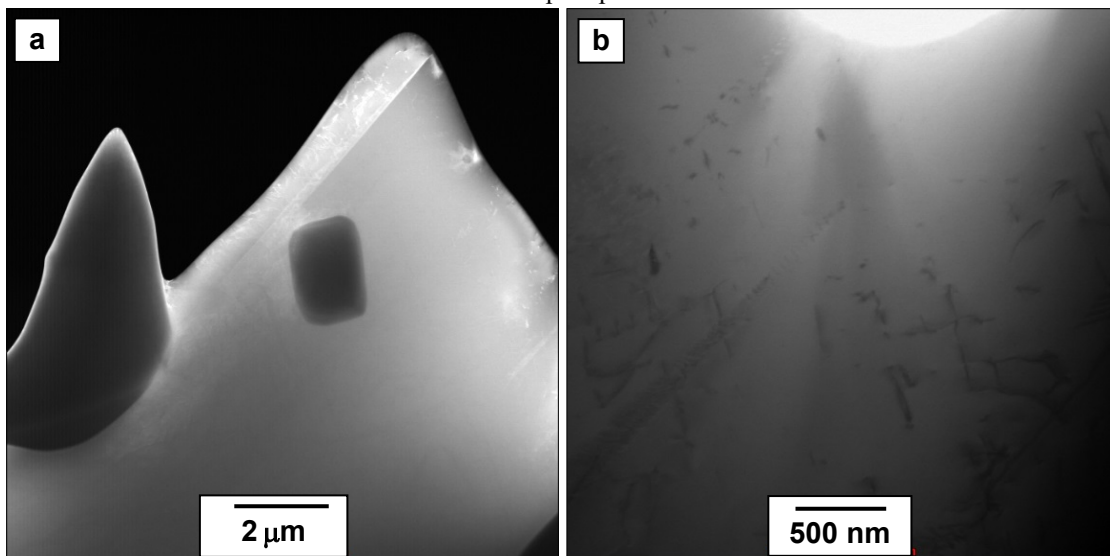
Figura 55: Imagem de TEM campo claro (BF) em baixa magnificação mostrando (a) precipitados micrométricos na matriz ferrita de 1 a 2  $\mu\text{m}$  com morfologia retangular, alongados de 1 x 3  $\mu\text{m}$ , e um precipitado maior irregular de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . (b) Micrografia de TEM-BF ampliada de uma parte da região anterior (a) mostrando precipitados micrométricos e na extremidade da área fina um contorno de grão entre a ferrita ( $\text{Fe-}\alpha$ ) / austenita ( $\text{Fe-}\gamma$ ).



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foi observado a região anterior em campo escuro em que ficou mais nítido os precipitados existentes e o contorno de grão, além da presença de precipitados nanométricos distribuídos na matriz ferrítica e linhas de discordância, como indicado na Figura 56.

Figura 56: Imagem de STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) em baixa magnificação mostrando precipitados micrométricos na matriz ferrítica (b) Micrografia de STEM-ADF em maior magnificação mostrando precipitados nanométricos dispersos na matriz ferrítica e linhas de discordâncias (LD) por entre os precipitados.



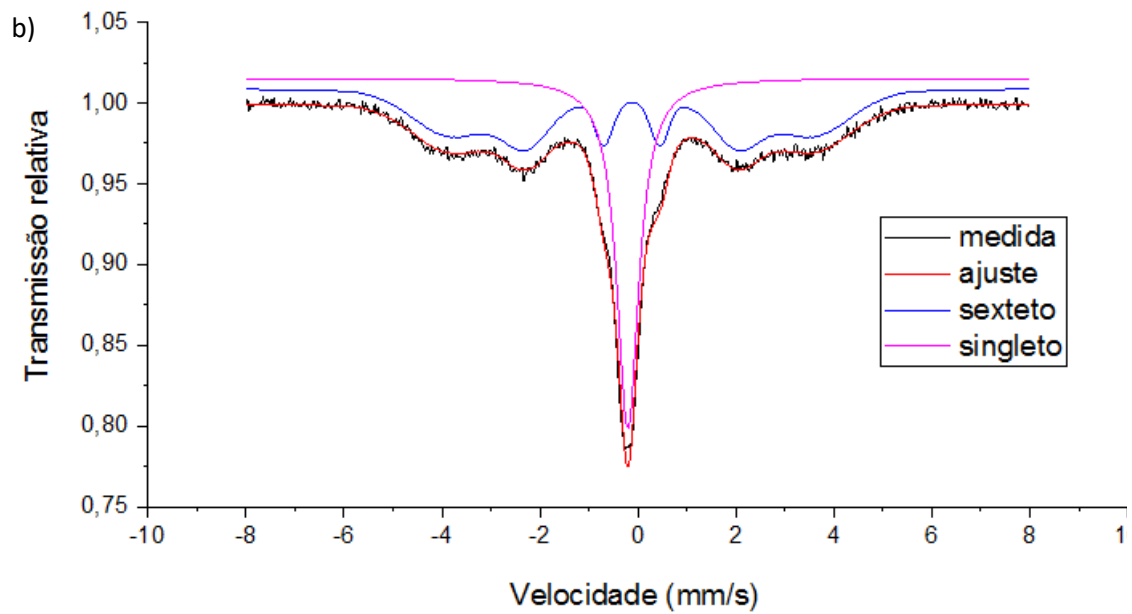
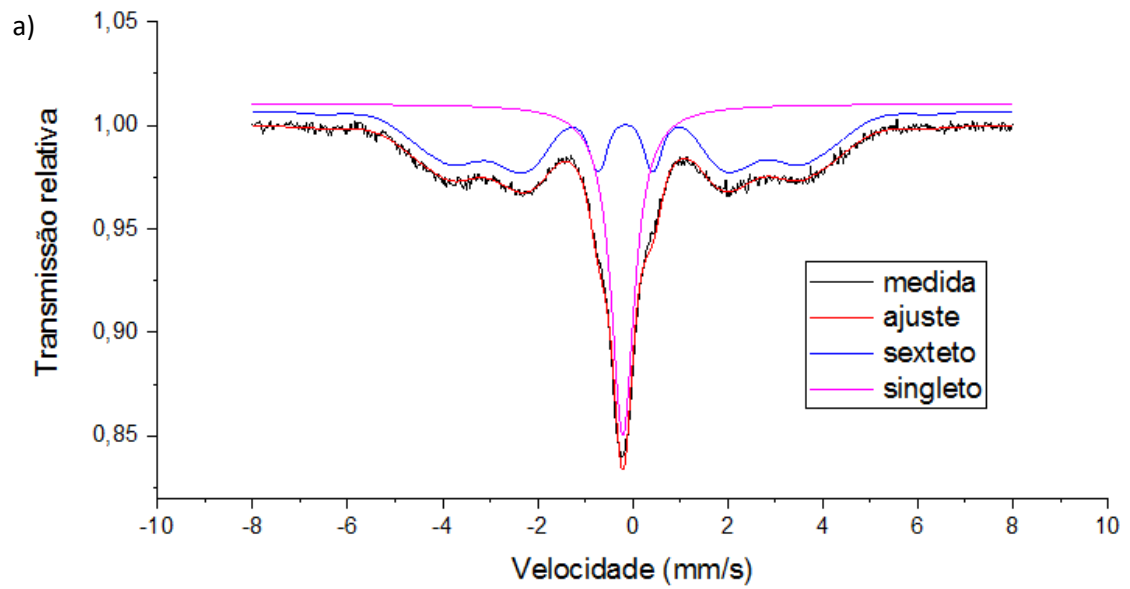
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

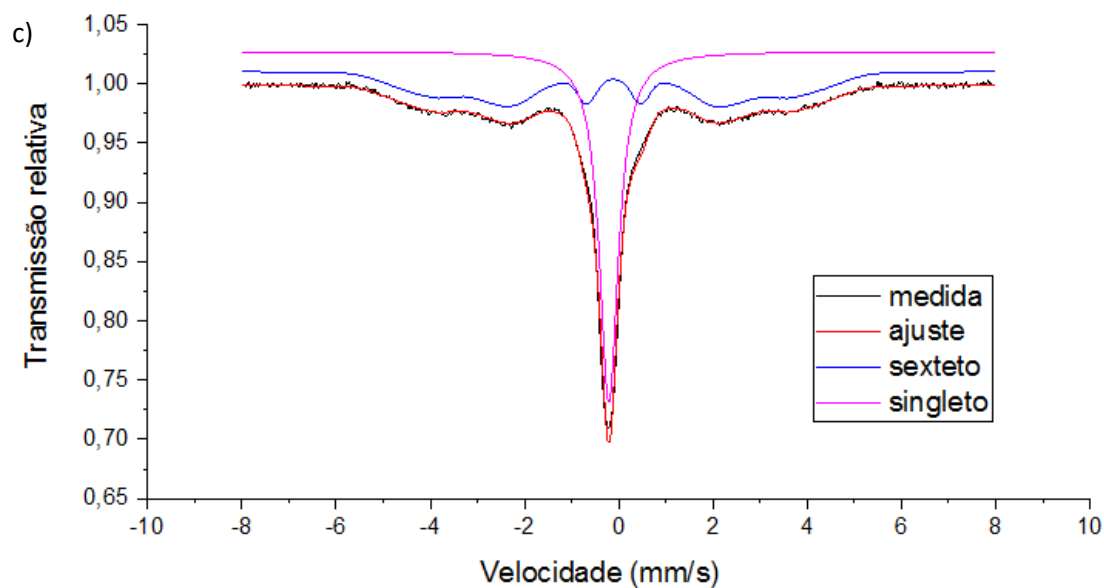
### 5.2.6 Análises de Espectroscopia Mössbauer para o AISD na condição como soldado

Na Figura 57 têm-se os espectros com os ajustes por sítios para o AISD soldado na região de MB para os níveis de energia avaliados. Como esta região encontra-se significativamente afastada da região da solda, e as temperaturas alcançadas são desprezíveis devido a grande massa do tubo que consegue dissipar rapidamente o calor aportado à peça, pode-se considerar que tal região não foi afetada pelo processo de soldagem.

É possível perceber a presença de dois espectros, um singlete referente a fase austenita, que é paramagnética, e um sexteto referente a fase ferrita que é ferromagnética. A distância do primeiro para o sexto pico representa o campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ), para o átomo de ferro. Esse comportamento é característico dos AISD e foi reportado nos trabalhos de ELMASSALAMI *et. al.*, 2011 e SOLOMON E LEVINSON, 1977.

Figura 57: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado na região de MB. a) 0,5 kJ/mm; b) 1,0 kJ/mm; c) 2,0 kJ/mm.

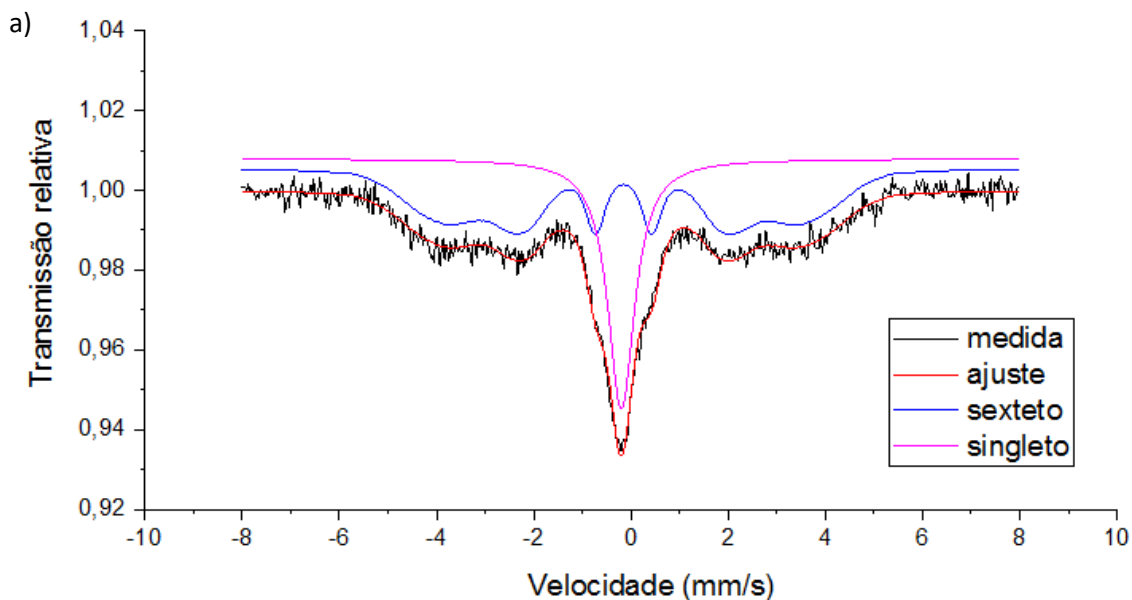


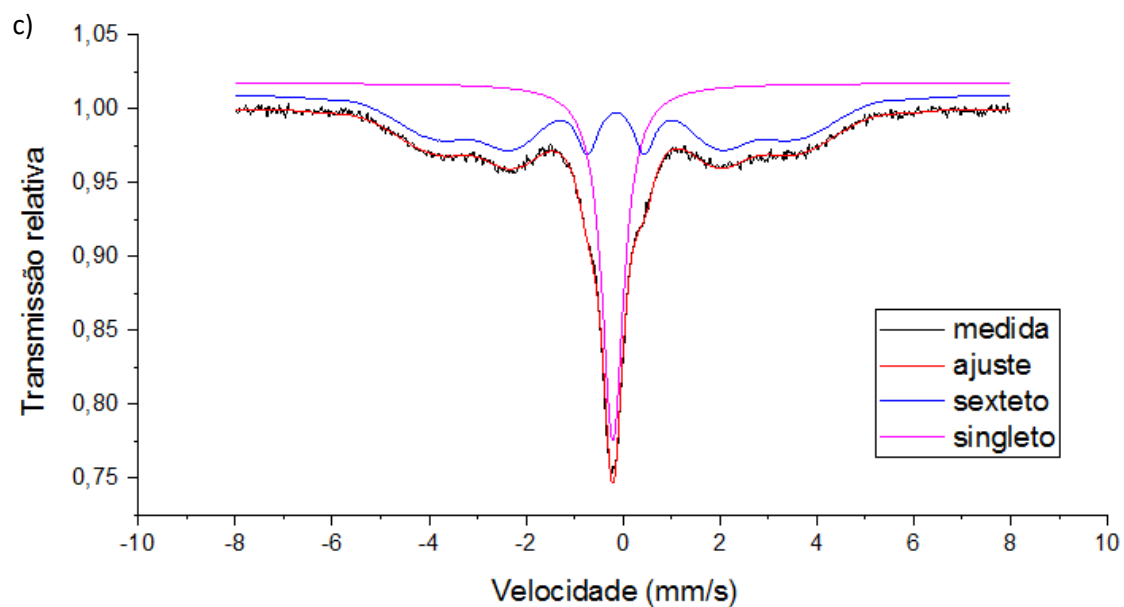
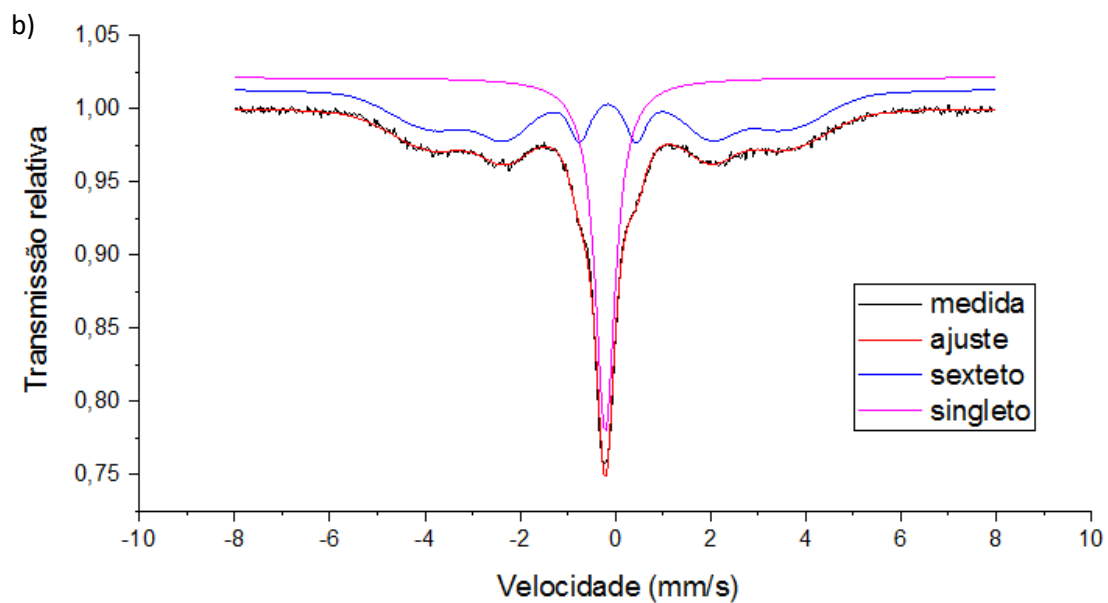


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a Figura 58 têm-se os espectros com o ajuste por sítios para o AISD soldado na região da ZF. É possível notar que há uma diferença entre a menor energia (0,5 kJ/mm) que tem um pico menor e mais largo, que os da energia de 1,0 e 2,0 kJ/mm que são mais semelhantes.

Figura 58: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado na região de ZF. a)0,5 kJ/mm b)1,0 kJ/mm c)2,0 kJ/mm

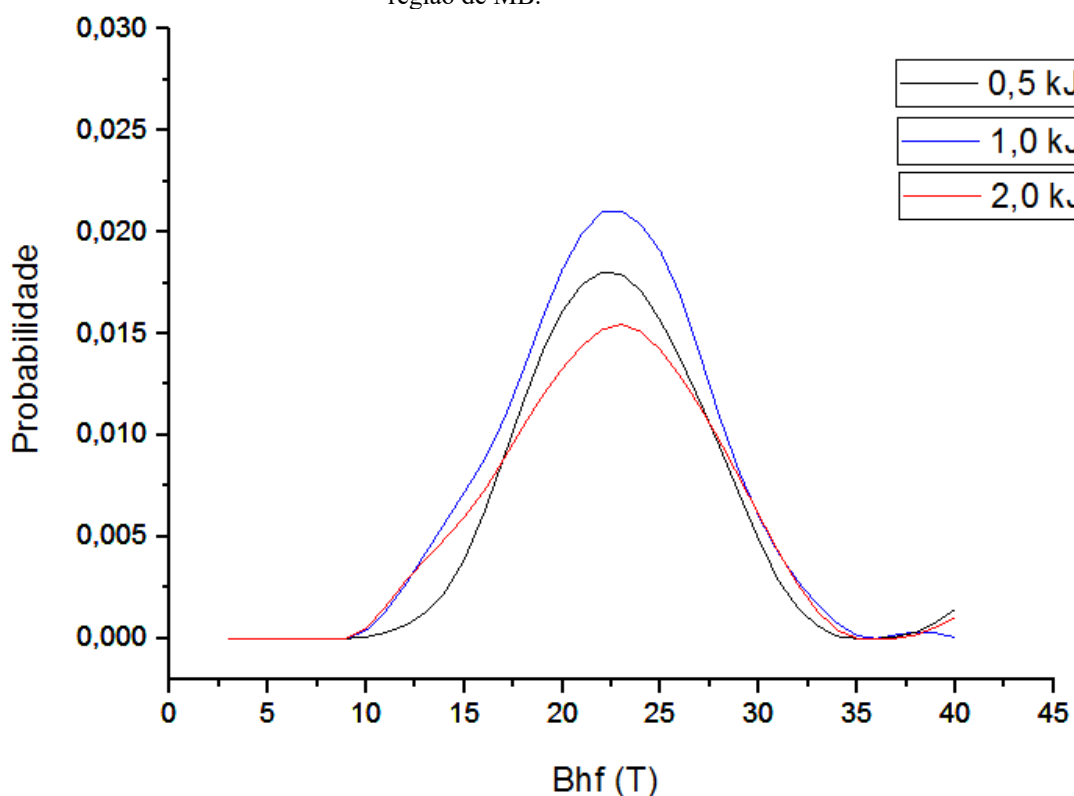




FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os gráficos de probabilidade *versus* campo magnético hiperfino (Bhf) para a região de Metal de Base, considerando as energias avaliadas, estão apresentadas na Figura 59, na qual é possível observar que a maior medida de campo magnético hiperfino para as três energias se dá em 23 Teslas.

Figura 59: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 como soldado na região de MB.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

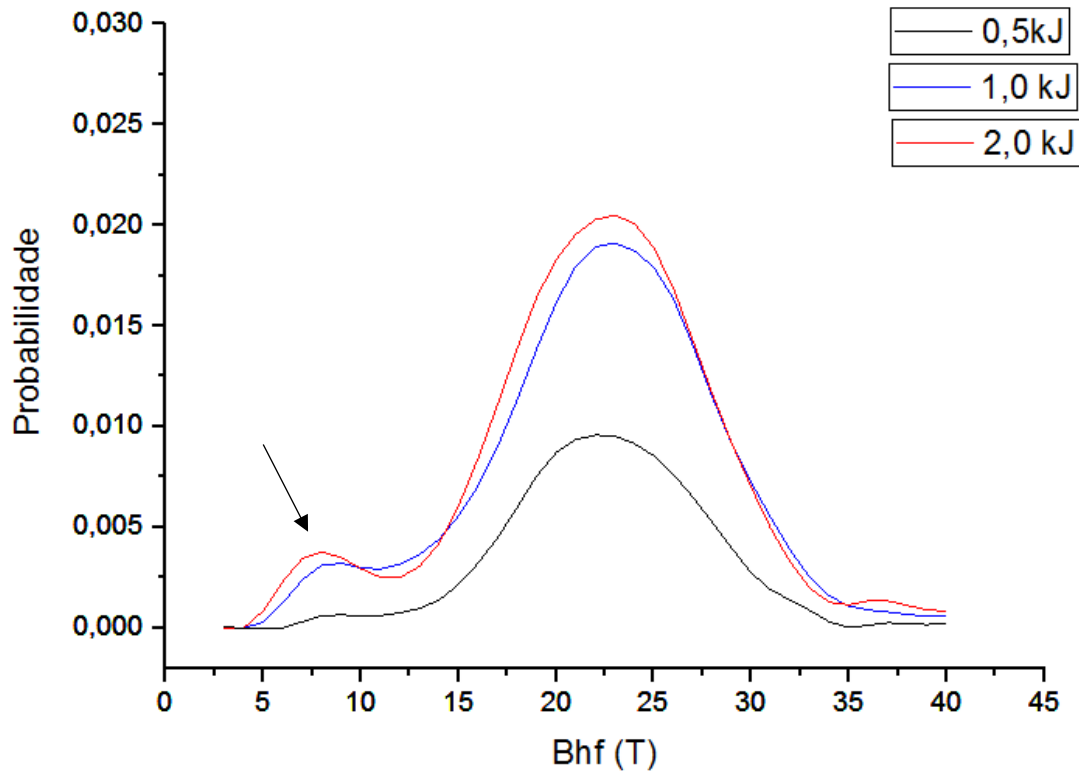
Para a região de ZF tem-se as curvas de distribuição para as energias avaliadas apresentadas na Figura 60, na qual é possível perceber uma mudança no comportamento da curva, onde há a presença de um segundo pico, para menores valores de campo magnético BHF, na faixa de 5 a 13 T, conforme indicado por uma seta na Figura 60. Este pico não foi observado nas medidas realizadas na região do MB, como já fora apresentado na Figura 4, indicando uma diferença no comportamento do campo magnético para essas duas regiões.

Tomando como base o átomo de ferro puro, com valor de BHF de 33 T, conforme há a presença de elementos de liga tais como Cr, Mo, Ni na vizinhança de átomos de Fe na matriz, haverá aumento ou diminuição dos valores de BHF de acordo com a contribuição de cada elemento químico, conforme pode ser observado na Figura 61, em que os elementos à direita do Fe contribuem positivamente, deslocando a curva de Bhf para a direita, enquanto os elementos à esquerda do Fe contribuem negativamente, deslocando a curva para a esquerda (SILVA, 2018).

Como o AISD apresentam na sua composição as quantidades de 25% Cr, 7%Ni e 4%Mo, pela Figura 61 pode-se perceber que o cromo e o molibdênio contribuem muito negativamente, com valores respectivos de -2,69 e -3,87, e que o níquel contribuindo em

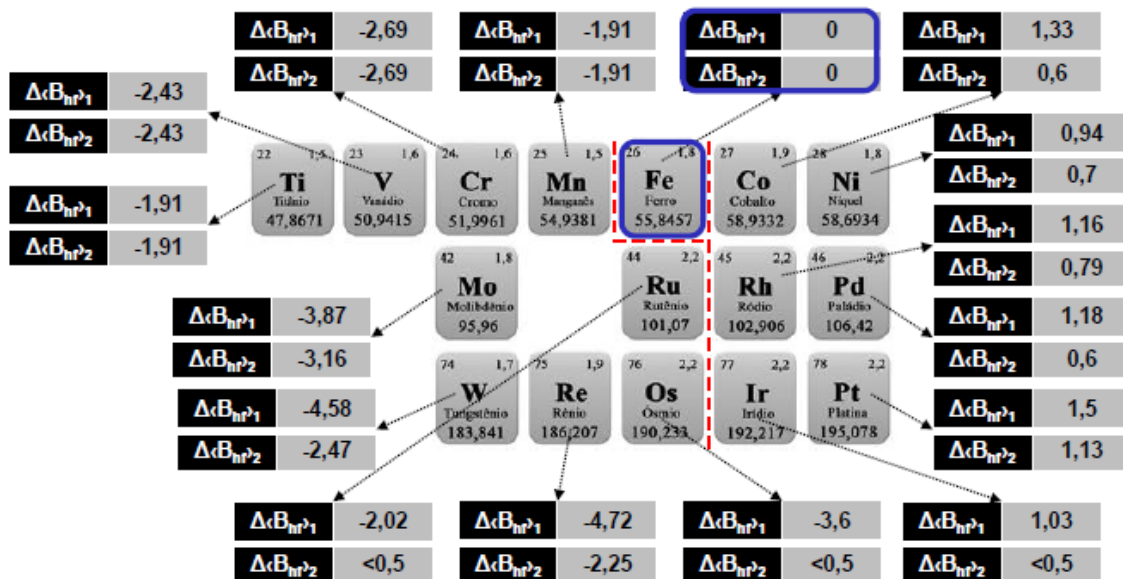
0,94 não é capaz de compensar esse efeito do Cr e Mo. Assim, a curva de Bhf será então influenciada negativamente, sendo deslocada para a esquerda, como foi observado para as condições de MB e ZF.

Figura 60: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 como soldado na região de ZF.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 61: Alterações no campo magnético hiperfino em Tesla (T) por átomo.



FONTE: VINCZE & CAMPBELL, 1973.



Na ZF tem-se que o Bhf entre 5 e 13 há a formação de um baixo campo hiperfino. Isto pode ser um indicativo que a distribuição entre os átomos de Fe e Cr dentro da ferrita não seja tão homogênea, em que o baixo campo hiperfino indica uma região com mais elementos de liga como o Cr em torno dos átomos de Fe. A medida que isto acontece, o Fe torna-se menos puro, e a presença de átomos de outros elementos na vizinhança do Fe causa um “bloqueio” (ou torna-se um obstáculo) para a magnetização do Fe.

Já para o alto campo hiperfino, regiões com menores concentrações de átomos de Cr ligados ao Fe, tornam o átomo de Fe mais livre para desenvolver a magnetização, o que resulta num deslocamento do pico para a direita.

Essa formação de um campo magnético hiperfino de menor intensidade, na faixa de 5 a 13 Bhf pode estar associado a possíveis fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante a solidificação dos passes de solda, como a microsegregação, em que se produz uma heterogeneidade química pela incorporação ou rejeição de determinados elementos de liga em função da afinidade com o sólido que está sendo formado. Este fenômeno contribui inclusive para a nucleação e o crescimento de novas fases, tanto na solidificação quanto no estado sólido. Desta forma, é possível haver alguma heterogeneidade química localizada, em escala nanométrica, dentro da fase ferrita, e esta heterogeneidade pode ser o fator responsável pela diminuição do campo magnético hiperfino observado para a ZF.

Vale ressaltar que o modo de solidificação do AISD é completamente ferrítico, e que neste caso, é provável que elementos como o Cr e o Mo, os quais possuem maior afinidade com a fase ferrítica sejam menos segregados para o líquido, enquanto o Ni sendo um elemento austenitizante, sofra uma maior tendência a ser segregado para o líquido. OGAWA & KOSEKI (1998) estudaram a microsegregação em aços inoxidáveis duplex e mostraram que a microsegregação do Ni foi mais pronunciada se comparado ao Mo, e ambos foram mais pronunciados se comparados ao Cr.

Além disso, FARRAR (1995) reporta que a transformação de ferrita em austenita no estado sólido é acompanhada de uma difusão significativa de elementos como Cr e Mo através da interface ferrita/austenita. De acordo com ATAMART & KING (1992), a partição de elementos como o Cr, o Mo, o Ni e o N ocorrem durante a transformação de fase. Os autores destacam em sua análise que o Mo particionou preferencialmente para a ferrita, enquanto o Ni sofreu partição preferencialmente para a austenita, conforme a temperatura foi reduzida.

Assim, em regiões cuja composição química local esteja repleta de elementos de liga, em que os átomos de Fe encontrem-se circundados por estes elementos,

especialmente o Cr e o Mo, deve haver uma influência negativa na magnetização, deslocando a curva para a esquerda.

Em ambas as regiões de MB e ZF de acordo com o pico principal, na faixa de 15 a 30T tanto para MB quanto para ZF o  $B_{hf}$  apresentou o mesmo valor, indicando que no volume de material analisado não houve migrações de átomos entorno do Fe que apresentou  $B_{hf}$  em 23T, mas na região de ZF houve a formação de um segundo pico de probabilidade para baixos campos hiperfinos  $B_{hf}$ , na faixa de 5 a 13T, os quais denotam uma região com um  $B_{hf}$  menor onde ocorreu essa migração e pode estar relacionado com a formação de alguma heterogeneidade química em decorrência da microsegregação durante a soldagem. Da mesma forma, a presença de inclusões não metálicas e nitretos de cromo podem afetar a magnetização.

É possível notar também que a probabilidade na condição de ZF cresce conforme o aumento da energia de soldagem, em que o aumento da probabilidade está relacionado com a transformação do ferro magnético da ferrita para ferro paramagnético da austenita, indicando que a proporção de Fe na ferrita diminuiu com o aumento da energia de soldagem. Na Tabela 14 tem-se a distribuição percentual do ferro presente nas fases austenita e ferrita para os diferentes níveis de aporte térmico obtido pelo Software.

Tabela 14: Distribuição percentual de átomos de Ferro presente nas fases ferrita e austenita do AISD soldado.

| Energia (kJ/mm) | Região | % Fe na austenita | % Fe na ferrita |
|-----------------|--------|-------------------|-----------------|
| 0,5             | MB     | 42                | 58              |
|                 | ZF     | 36                | 64              |
| 1,0             | MB     | 42                | 58              |
|                 | ZF     | 43                | 57              |
| 2,0             | MB     | 42                | 58              |
|                 | ZF     | 52                | 48              |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Percebe-se que para as medidas realizadas no MB não há alterações na quantidade de ferro entre as fases, o que já era esperado visto que como não sofreu modificações pelo processo de soldagem deveria apresentar o mesmo comportamento para as diferentes energias avaliadas.

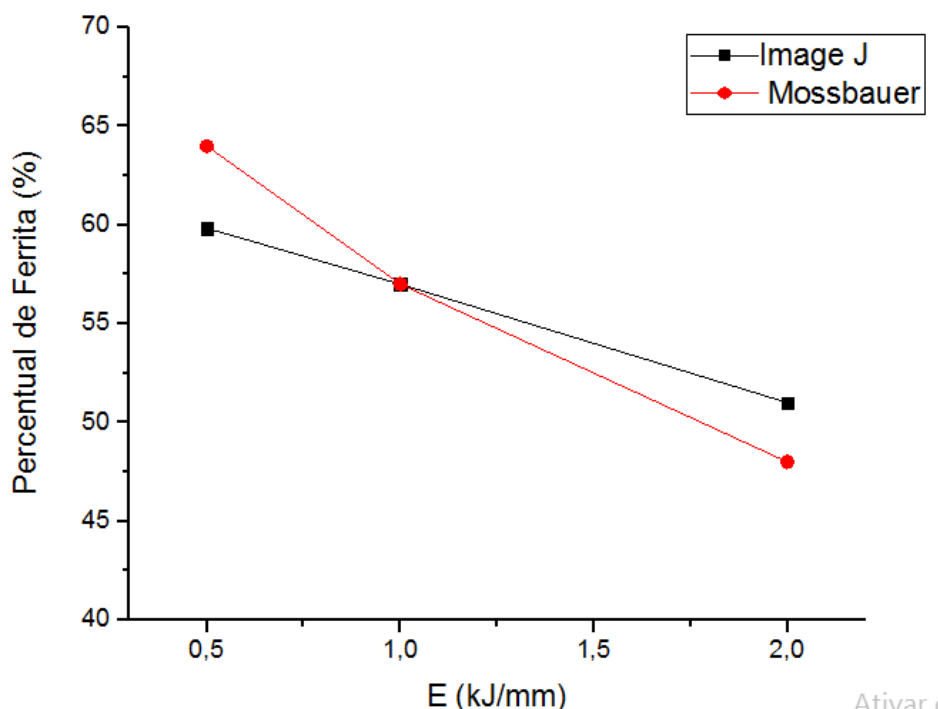
Contudo, para a medidas realizadas na região da ZF foi percebida uma diminuição da quantidade de átomos de Fe dentro da fase ferrita, conforme há o aumento do aporte

térmico utilizado, o que está associado com o fato de ter-se menor proporção da fase ferrítica conforme há o aumento da energia de soldagem.

Da mesma forma, percebe-se que com o aumento do aporte térmico houve um gradual aumento da quantidade de átomos de Fe na austenita. Tal comportamento está em consonância com o efeito esperado do aporte térmico sobre as transformações de fase no estado sólido ocorridas em aços inoxidáveis superduplex.

Analisando a quantidade de Fe obtida por Mössbauer no enchimento, que reflete apenas o ferro da fase magnética (ferrita), e o resultado obtido na região de enchimento das quantificações de Ferrita realizadas por ImageJ, ambos representados graficamente na Figura 62, tem-se que as porcentagens dos dois métodos estão próximos e apresentam o mesmo comportamento do decréscimo da porcentagem de ferrita com o aumento do tempo de resfriamento. Isso ocorre devido a condição de 0,5kJ/mm possuir uma maior velocidade de soldagem e conseqüentemente não ter tempo suficiente para produzir austenita para obter o balanço de aproximadamente 50:50 e, portanto, obtendo uma maior quantidade de ferrita distribuída no AISD. Conforme a energia aumenta, mais austenita vai sendo precipitada no AISD e menor é a proporção de fase ferrita no material.

Figura 62: Quantificação da porcentagem da fase ferrita por ImageJ e o ferro magnético obtido por Mössbauer.



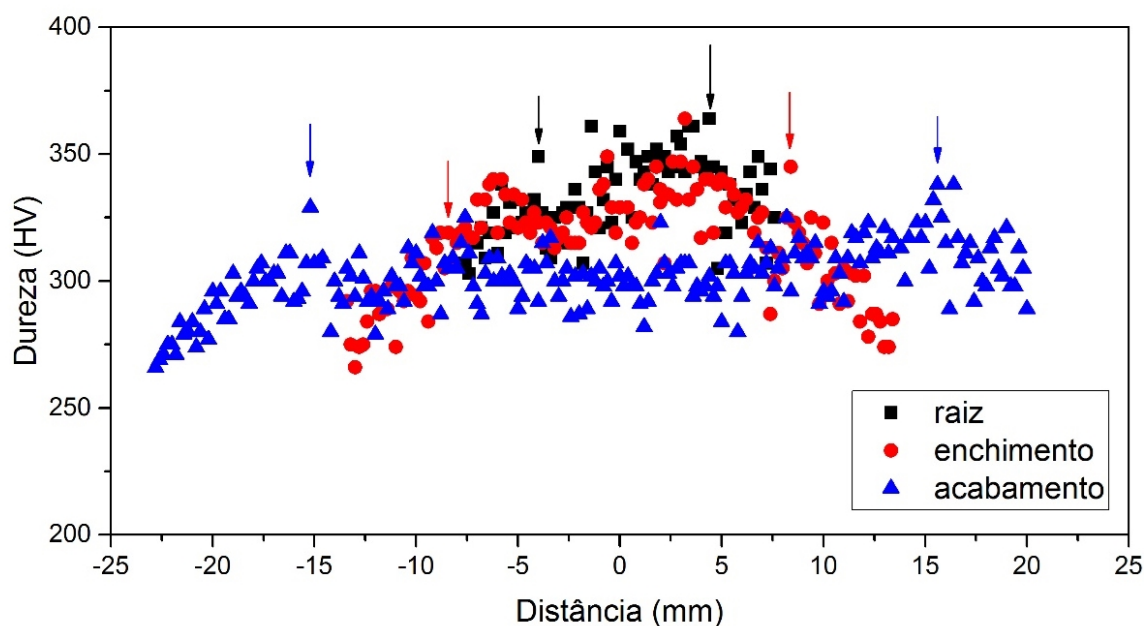
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

### 5.3 Ensaios Mecânicos

#### 5.3.1 Ensaio de microdureza

O perfil de microdureza para o AISD soldado para a energia de 0,5 kJ/mm, nas regiões de raiz, enchimento e acabamento estão apresentados na Figura 63, em que as setas representam os 2 pontos referentes à ZAC de alta temperatura durante a varredura.

Figura 63: Dureza do AISD UNS S32750 soldado com 0,5kJ/mm



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Pode-se observar que para as regiões da raiz, enchimento e acabamento a microdureza mantém-se com valores variando entre 270 a 350 HV. Os maiores valores de microdureza foram detectados nas regiões de ZAC e ZF, principalmente na região da raiz, esse comportamento também foi observado no estudo de TAVARES *et. al.* (2001), em que foi detectado o aumento de dureza na raiz, mas os valores se encontravam dentro do limite estabelecido pela norma NORSOK M601.

No acabamento os maiores valores são correspondentes aos pontos de ZAC, e na ZF apenas alguns pontos atingiram valores próximos a estes, mas quando comparado a raiz e ao enchimento, esses valores são inferiores.

Tal comportamento foi atribuído à soldagem multipasse, que faz com que a raiz e o enchimento sejam rea aquecidos mais vezes que o acabamento. O aumento da dureza nessas regiões pode ser atribuído ao processo de expansão no aquecimento e de contração

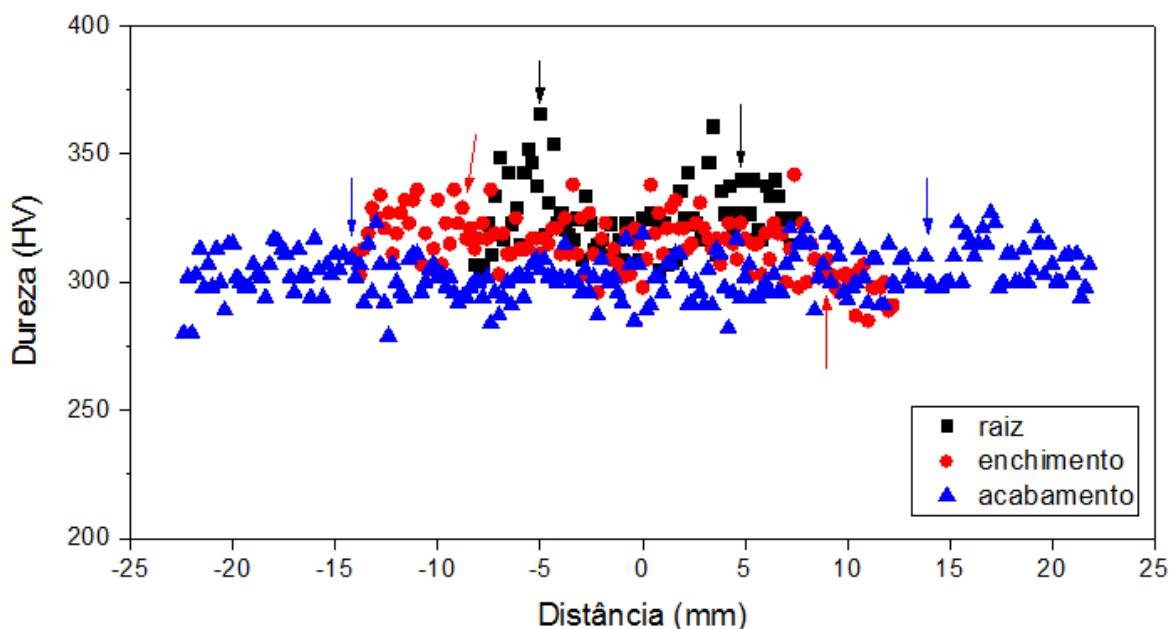
no resfriamento que poderá ocasionar deformação plástica em ambas as fases. Essa deformação pode encruar as fases, em especial a austenita que possui maior coeficiente de encruamento e sofre um endurecimento proveniente da tensão aplicada. (JIA, 2008)

FRÉCHARD *et. al.* (2006) e GIRONÉS *et. al.* (2004) relataram que o mecanismo de deformação depende das características microestruturais, em que em um aço inoxidável utilizando microscopia de força atômica (AFM) e EBSD, sugeriram que a deformação plástica de grãos ferríticos é desencadeada por acumulações de deslocamento nos grãos austeníticos vizinhos. Quanto à austenita, considera-se que a atividade plástica depende principalmente de suas características intrínsecas de deslizamento e orientação.

Além disso, tem-se a própria restrição do tubo, o qual possui grande espessura e, portanto, mais material a ser depositado para preencher o chanfro. Com isso, tem-se um grande efeito de deformação da porção já depositada para compensar a contração dos passes subsequentes.

Na Figura 64, são apresentados os perfis de microdureza para a junta soldada com 1,0 kJ/mm, correspondentes às regiões de raiz, enchimento e acabamento.

Figura 64: Dureza do AISD UNS S32750 soldado com 1,0kJ/mm

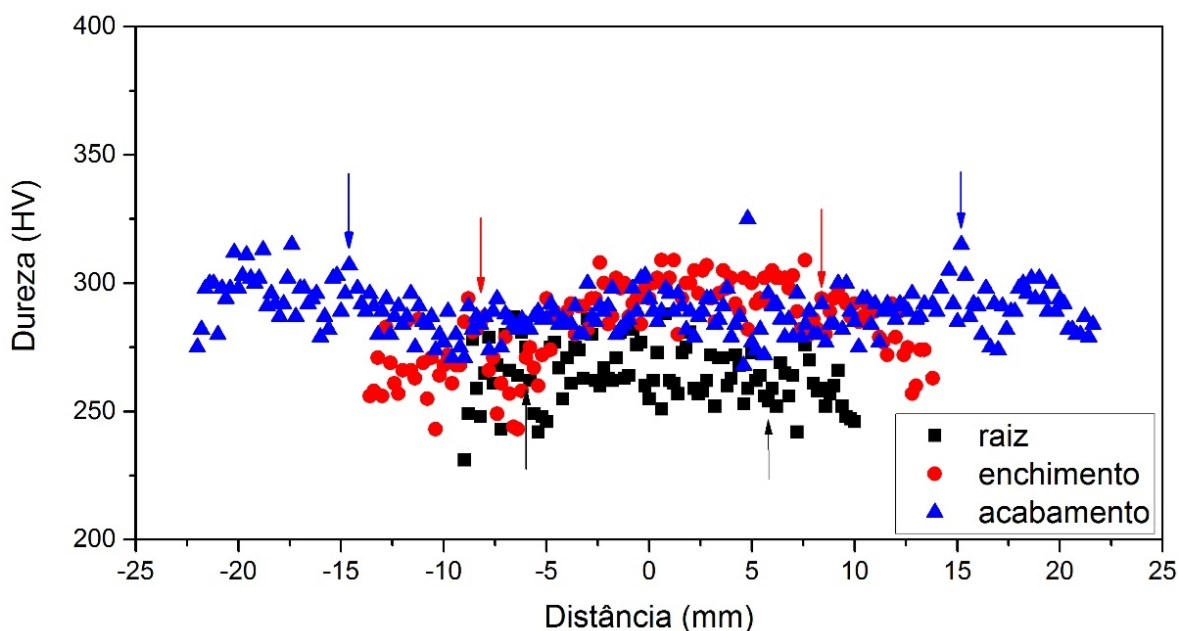


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Os valores variaram de 275 a aproximadamente 375 HV. Para a raiz pode-se observar o aumento de microdureza em regiões próximas a região da ZAC, que pelas análises de microestruturas foram observadas precipitações de nitretos de cromo para esta região. Já para a região de enchimento houve variações nas regiões próximas a ZAC e dentro da ZF, e acabamento não houve grandes variações dentro desta região.

Na Figura 65 tem-se os perfis de microdureza para o AISD soldado com energia de 2,0kJ/mm. As regiões de raiz, enchimento e acabamento apresentaram valores de dureza variando de 230 a 310 HV.

Figura 65: Dureza do AISD UNS S32750 soldado com 2,0kJ/mm



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Os valores de microdureza médias para a região de MB, ZAC e ZF nas regiões (raiz, enchimento e acabamento) para as três energias avaliadas no AISD estão apresentadas na Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 da menor para a maior energia, respectivamente.

A norma ASTM A240 estabelece uma dureza máxima para o metal base de 32 HRC, o que equivale a aproximadamente 320 HV. Já a norma NORSOK estabelece um valor máximo de 350 HV.

Deste modo, verifica-se que na sua maioria os valores de dureza estão dentro dos valores estabelecidos, que apenas alguns pontos apresentam picos excedendo este valor. Vale salientar que a microdureza ocorre de maneira mais localizada e, portanto, mais restritiva.

Tabela 15: Valores de microdureza para o AISD soldado a 0,5kJ/mm

|            | MB           | ZAC          | ZF           |
|------------|--------------|--------------|--------------|
| Raiz       | 315,11±10,88 | 356,50±10,61 | 338,25±15,02 |
| Enchimento | 292,37±13,41 | 326,00±26,87 | 326,46±12,20 |
| Acabamento | 294,80±13,61 | 333,00±7,07  | 303,35±10,33 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Tabela 16: Valores de microdureza para o AISD soldado a 1,0kJ/mm

|            | MB           | ZAC          | ZF           |
|------------|--------------|--------------|--------------|
| Raiz       | 322,29±10,61 | 352,00±19,80 | 323,24±11,95 |
| Enchimento | 310,98±13,40 | 319,00±14,14 | 315,87±9,21  |
| Acabamento | 310,20±16,83 | 352,00±60,81 | 304,11±12,99 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Tabela 17: Valores de microdureza para o AISD soldado a 2,0kJ/mm

|            | MB           | ZAC         | ZF           |
|------------|--------------|-------------|--------------|
| Raiz       | 258,49±12,90 | 258,00±5,65 | 265,38±10,25 |
| Enchimento | 271,32±13,24 | 289,00±7,07 | 289,06±15,10 |
| Acabamento | 292,18±9,67  | 310,50±4,95 | 287,43±7,88  |

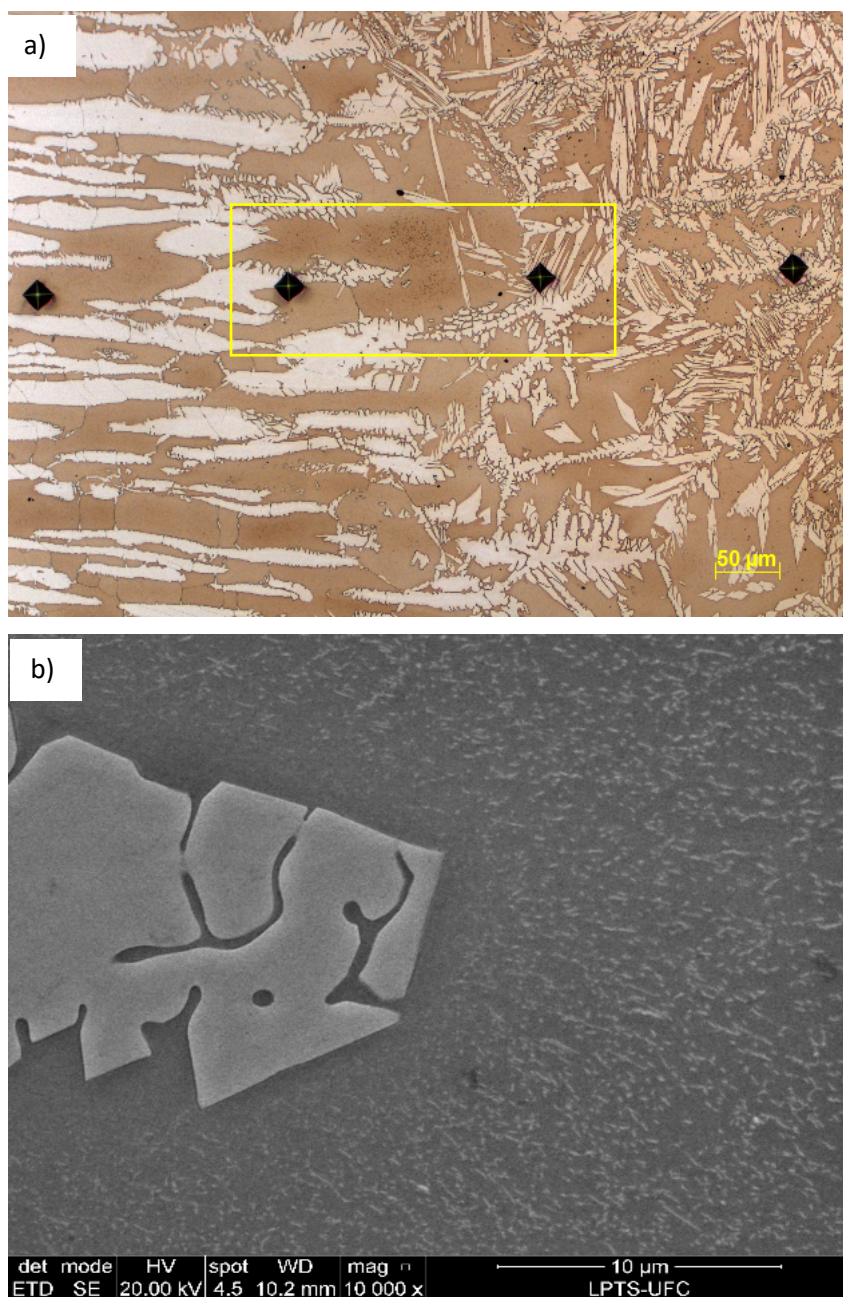
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

É importante salientar que estes resultados produzidos são referentes à microdureza, cuja carga é consideravelmente menor e bastante pontual, em que além da região penetrada corresponder à uma área bem menor, em alguns pontos da varredura apenas uma das fases foi penetrada.

Assim esse comportamento de pontos de dureza mais elevada como ocorreu no acabamento de 1 kJ/mm pode estar associado aos pontos cuja impressão ocorreu sobre grãos de ferrita, a qual apresenta maior dureza.

Na Figura 66a tem-se a microestrutura da ZAC do acabamento em que alcançou altos níveis de dureza. Percebe-se que entre os pontos de impressão há presença de uma região com pontos escuros referentes a possível precipitação de nitretos de cromo.

Figura 66: Microestrutura da ZAC do Acabamento do AISD soldado a 1kJ/mm. a) MO; b) MEV.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

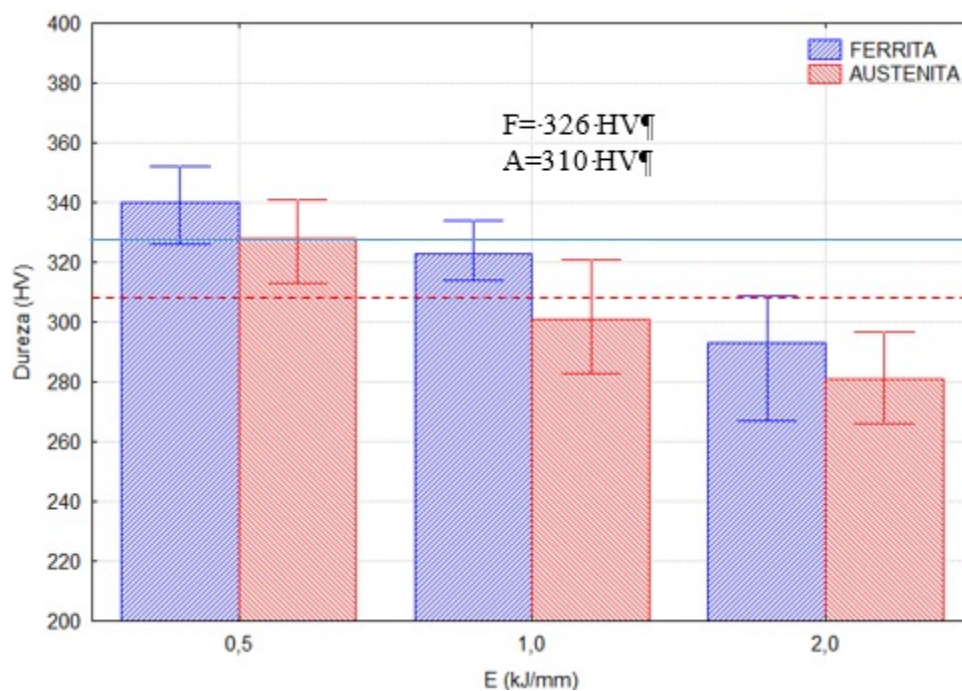


A região da ZAC do acabamento foi analisada no MEV, como mostrado na Figura 66b, e dentro dos grãos ferríticos foram encontrados precipitados de nitretos de cromo dispersos na matriz ferrítica, estes precipitados podem ter introduzido algum efeito de aumento de resistência por precipitação e assim elevado os níveis de dureza que foram medidos nessa região.

Os resultados de microdureza obtidos neste estudo referente à soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32750 são coerentes com os valores observados por outros autores. RAMKUMAR *et. al.* (2014a) estudando a soldagem multipasse do mesmo aço (UNS S32750) encontraram resultados de microdureza variando entre 280 HV a 350 HV, dependendo da região.

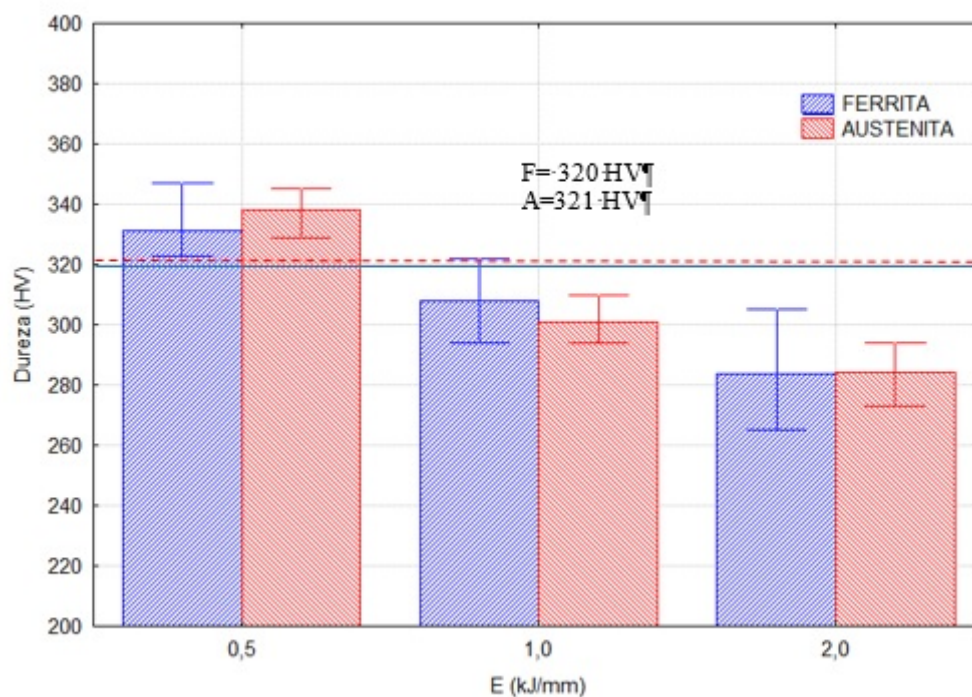
Para avaliar a contribuição de cada uma das fases, foram realizadas medidas de microdurezas nas fases ferrita e austenita individualmente, conforme indicados nas Figura 67 e Figura 68 para as regiões de ZAC e ZF do AISD soldado.

Figura 67: Microdureza da ZAC no AISD soldado em três níveis de energia



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Figura 68: Microdureza da ZF no AISD soldado em três níveis de energia



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

De um modo geral, foi observado que a fase ferrita, apresentou valores de microdureza maiores quando comparado à austenita, ficando entre 300 e 320 HV. Para a ZAC isso pode estar associado à presença de maiores quantidades de cromo e molibdênio que influenciam tanto no aumento da precipitação dos nitretos de cromo como no aumento de resistência por solução sólida. Para ZF, os valores de ferrita e austenita ficaram muito aproximados, em que a média foi praticamente igual para ambos.

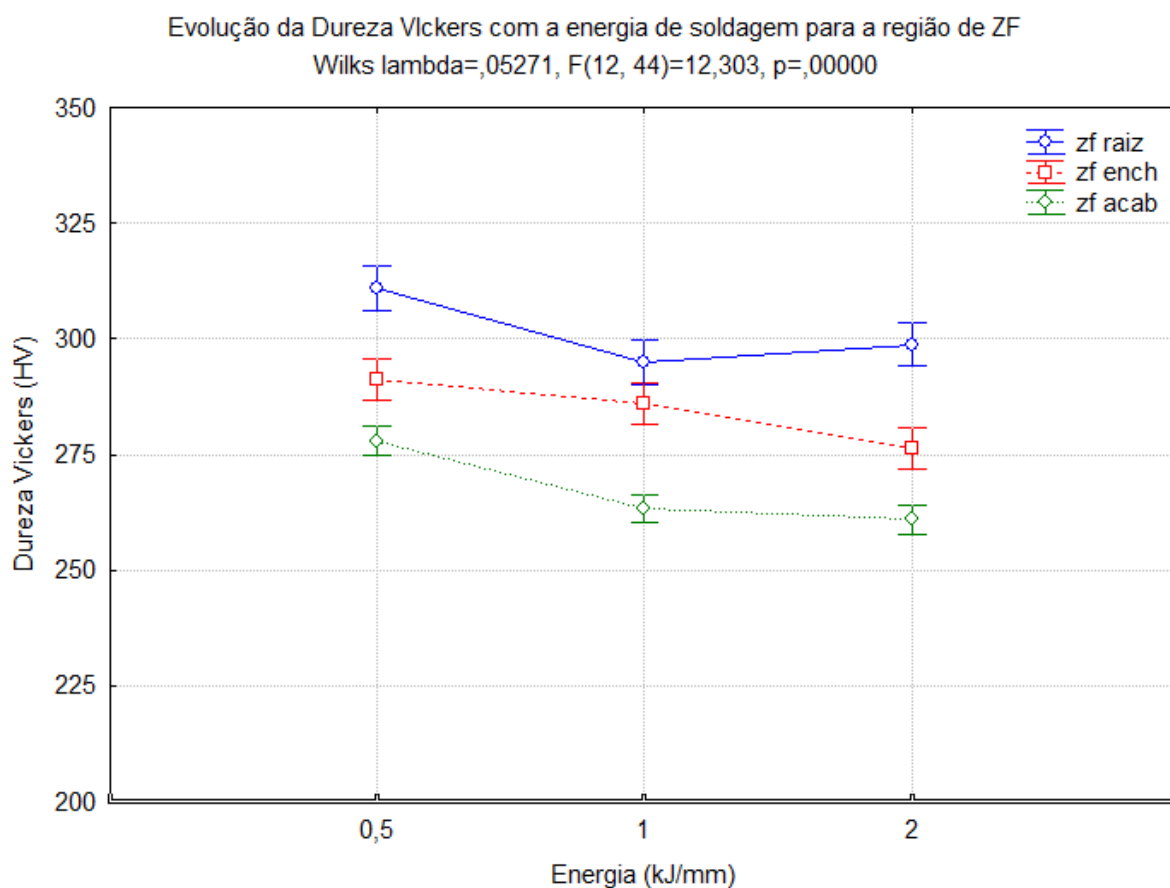
A dureza semelhante para ambas as fases (274HV) foi identificada por MUTHUPANDI *et. al.* (2005) AISD UNS S31803, que observaram uma dureza semelhante entre as fases e reportou que devido ao rápido resfriamento da soldagem houve pouco tempo para a difusão dos elementos de liga e isso ocasionou uma composição química similar nas regiões de solda analisadas, mesmo com diferentes proporções de ferrita e austenita no AISD.

### 3.3.2 Dureza Vickers

Os resultados da análise estatística para as durezas Vickers para a região de ZF para raiz, enchimento e acabamento estão apresentados na Figura 69. Pode-se perceber

que os maiores valores de dureza foram obtidos para a região de raiz para as três energias avaliadas, e que conforme há o aumento do aporte térmico, em sua maioria os valores de durezas foram menores. Isso deve-se ao fato das soldas solidificadas com maiores energias possuírem uma maior quantidade de austenita, que é uma fase macia e isso contribuiu para valores de dureza menores nessa condição.

Figura 69: Análise estatística da evolução da dureza com a energia de soldagem para região de ZF



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

RAMKUMAR (2015) determinaram os valores de dureza média da ZF ao longo das três regiões da junta: topo, meio e fundo, encontrando 312, 322 e 309 HV, respectivamente. Estes valores estão em concordância com os valores médios encontrados no presente estudo.

Em outro estudo RAMKUMAR *et. al.* (2014b), avaliando a soldagem por feixe de elétrons do aço UNS S32750, foram obtidos valores médios de 351 HV para a zona fundida, enquanto o metal base apresenta dureza em torno de 290 HV. Neste caso, a dureza média elevada da ZF foi atribuída à microestrutura essencialmente ferrítica.

JANA (1992) avaliou os efeitos do aporte térmico de soldagem (0,4 kJ/mm para 0,8 kJ/mm) sobre a dureza do AID UNS 32205 e constatou que houve uma redução da dureza com o incremento da energia para ambos ZAC e ZF se comparado ao MB. Tal comportamento foi associado pelos autores aos efeitos de balanço de fases e crescimento de grão.

### 5.3.3 Tração uniaxial e alongamento

Ensaio de tração uniaxial em corpos de prova da seção transversal da junta foram realizados, conforme a norma ASTM E8M. Na Figura 70 são apresentadas as curvas  $\sigma$  versus  $\epsilon$  de engenharia para o ensaio de tração uniaxial das soldas de AISD. Observa-se um comportamento semelhante para as condições 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm, cujas curvas encontram-se praticamente sobrepostas.

Os valores de limite de escoamento ( $LE_{0,2}$ ) e limite de resistência à tração (LRT), bem como alongamento percentual (AL%) são apresentados na Tabela 18, em que para a condição de maior energia (2,0 kJ/mm) houve a ruptura na solda devido a presença de defeitos e foi realizado uma repetição desta condição, que apresentou ruptura no metal de base.

Tabela 18. Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração uniaxial.

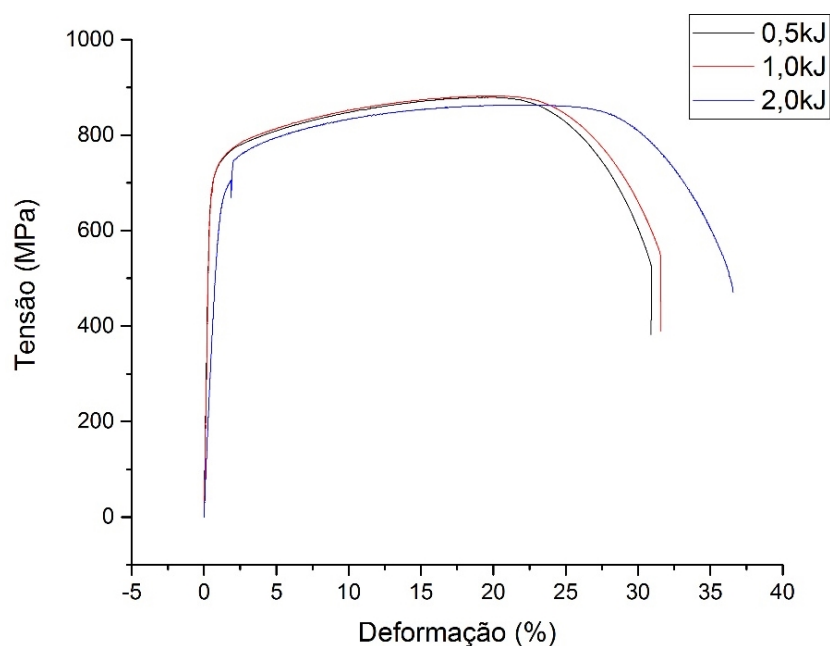
| Energias<br>(kJ) | Propriedades mecânicas |                     |                |                    |            |
|------------------|------------------------|---------------------|----------------|--------------------|------------|
|                  | $F_{e0,2}$ (kN)        | $LE_{0,2}$ (MPa)    | $F_{max}$ (kN) | LRT<br>(MPa)       | AL (%)     |
| <b>0,5</b>       | 77,2 ± 9,5             | <b>635,5 ± 81,3</b> | 107,4 ± 1,2    | <b>883,0 ± 5,7</b> | 31,7 ± 3,5 |
| <b>1,0</b>       | 89,6 ± 9,3             | <b>734,5 ± 70,0</b> | 107,6 ± 1,0    | <b>882,0 ± 0,0</b> | 35,0 ± 1,6 |
| <b>2,0(MB)</b>   | 43,73                  | <b>687,5</b>        | 54,91          | <b>863,18</b>      | 35,97      |
| <b>2,0 (ZF)</b>  | 83,6 ± 1,1             | <b>681,5 ± 9,2</b>  | 106,4 ± 0,4    | <b>866,5 ± 3,5</b> | 16,9 ± 0,6 |
| <b>MB-Norma</b>  | -                      | <b>550</b>          | -              | <b>795</b>         | <b>15</b>  |

$LE_{0,2}$  – Limite de escoamento; LRT – Limite de resistência à tração; AL – Alongamento percentual. Fe -

$F_{max}$

Neste caso, verifica-se que todas as condições apresentaram  $LE_{0,2}$  superior ao requerido para o metal base e, principalmente, um LRT bem superior ao mínimo recomendado, considerando-se as especificações da norma ASTM A240, mesmo para a condição em que houve a ruptura na região soldada.

Figura 70: Tração uniaxial para o AISD soldado em diferentes níveis de energia



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Os resultados obtidos para as juntas avaliadas neste estudo foram compatíveis com o obtido na literatura para soldas do AISD UNS S32750. NILSSON *et. al.*, (1992) reporta que para a liga UNS S32750 (25Cr-7Ni-4Mo) o limite de escoamento mínimo aceitável é de 550 MPa e o limite de resistência à tração esperado é entre 800 e 1.000 MPa.

RAMKUMAR *et. al.* (2014a) avaliaram as propriedades mecânicas de soldas multipasse de AISD utilizando o eletrodo AWS ER2553, o qual também é indicado para a soldagem de AISD, mas cuja composição química difere do metal de adição usado neste estudo (AWS ER2594L) por possuir menor teor de Ni e adição de Cu.

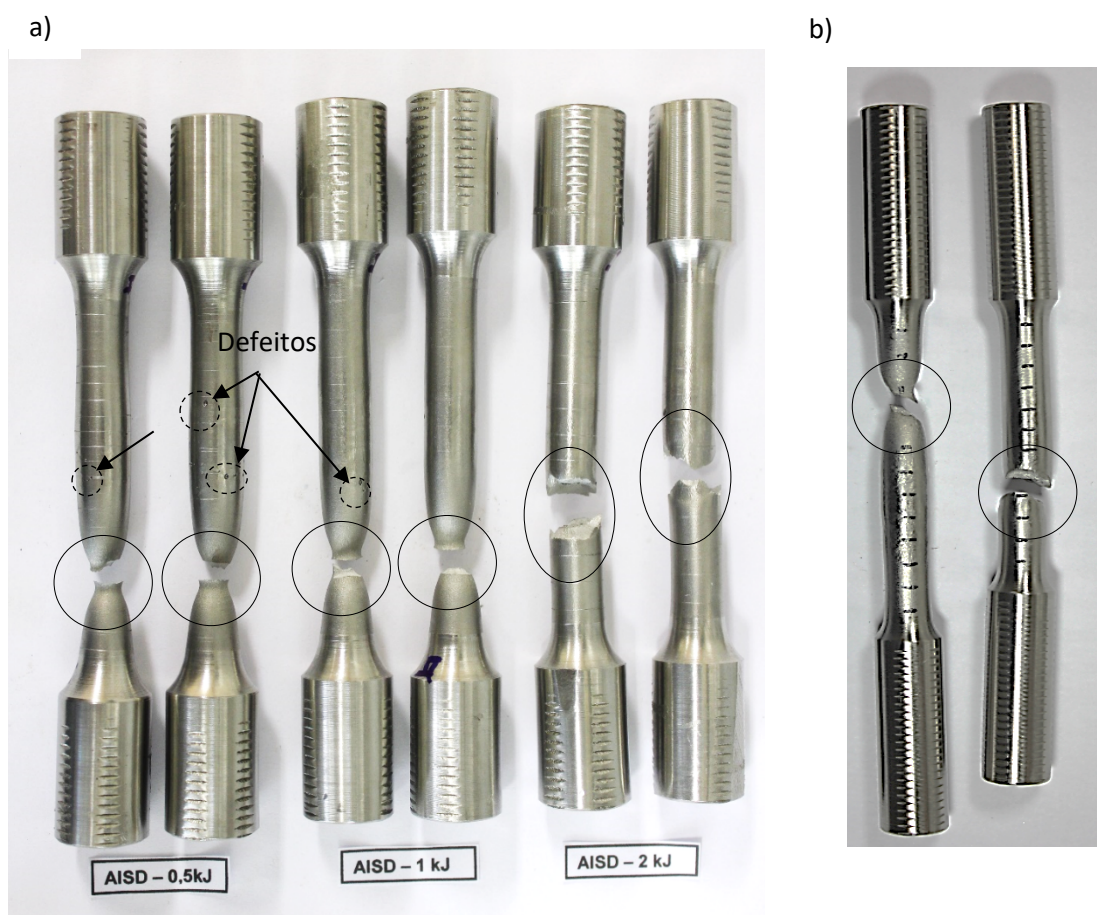
Os resultados obtidos foram 822,5 MPa para o LRT e um Alongamento de 35%, semelhantes aos valores obtidos no presente estudo em que tubos de AISD UNS S32750 foram soldados com metal de adição AWS ER2594L.

Em termos de AL% medido após a ruptura, todas as condições apresentaram alongamento acima do mínimo exigido por norma, como pode ser observado na Tabela 18.

A condição de 2,0kJ/mm mostrado no gráfico é referente ao corpo de prova que ocorreu comportamento semelhante aos demais, em que foi realizada a repetição devido ao outro corpo de prova ter se rompido na região de solda que apresentava defeitos presente entre os passes.

Pela Figura 71 é possível constatar que todos os corpos de prova que se romperam no metal de base obtiveram uma deformação plástica, cujo comportamento foi característico de material dúctil, com formação de estrição e ruptura do tipo taça-cone.

Figura 71: Corpos de prova após ensaio de tração uniaxial. a) Ruptura no metal base para energias de 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm, enquanto para a energia de 2,0 kJ/mm a ruptura ocorreu na zona fundida. b) repetição da condição de 2,0 kJ/mm.



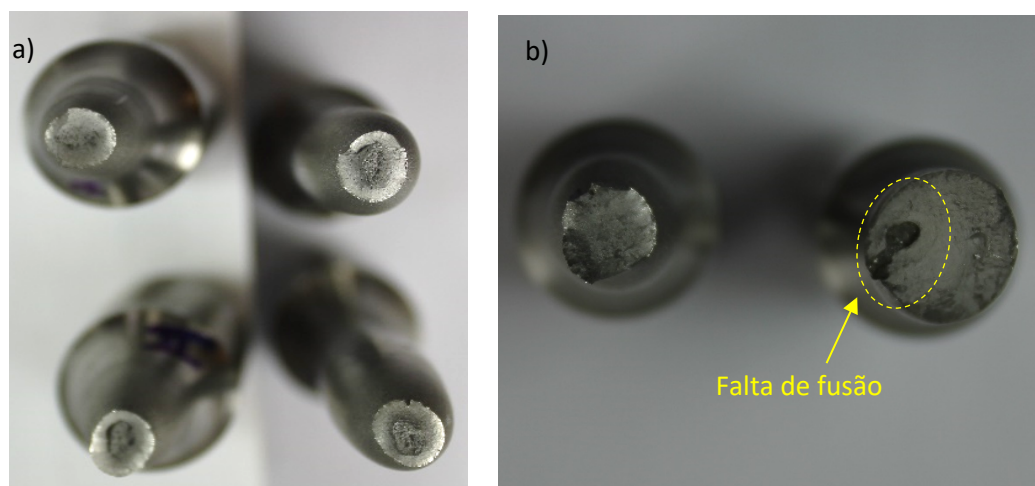
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Outra observação importante foi a localização da ruptura, a qual ocorreu no metal base para as energias de 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm, enquanto para a condição 2,0 kJ/mm a ruptura foi localizada no metal de base e na zona fundida da solda, como mostrado na Figura 71. Por esta imagem também é destacada a presença de defeitos na zona fundida,

especialmente para as condições de menor aporte térmico, principalmente a de 0,5 kJ/mm. Embora a presença destes defeitos tenha sido observada, os mesmos não implicaram em problemas para o comportamento mecânico da junta, visto que a ruptura ocorreu no metal base.

No entanto, as diferenças de comportamento da amostra soldada com 2,0 kJ/mm, quanto à localização da ruptura, foram atribuídas à presença de um defeito na zona fundida, como mostrado na Figura 72. Nesta imagem é possível ver a presença de um defeito quase contínuo ao longo da superfície de fratura, em que este defeito foi associado a falta de fusão, mencionado anteriormente na seção 5.1.1.

Figura 72: Comparativo entre as fraturas dos corpos de prova com energia de 2,0 kJ/mm (a) e as observadas para os corpos de prova soldados com 0,5 kJ/mm e 1,0 kJ/mm (b). Defeito na zona fundida devido à falta de fusão.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Como os AISD apresentam maior tensão superficial e baixa molhabilidade, a poça tende a espalhar menos, retendo o metal líquido na poça e, para condições em que esta poça se torna bastante volumosa, o metal líquido tende a produzir este efeito.

Este tipo de defeito tem sido reportado na literatura, especialmente com foco em condições de esforços de fadiga (SAMUELSON (2002); MARQUIS & SAMUELSSON (2005); BARSOUM & JONSSON (2011)).

A falta de fusão entre os passes atuou como concentrador de tensão no interior da solda de AISD, restringindo a deformação plástica do material e levando-o à falha nesta

região, o que é um fator negativo, mesmo assim a condição alcançou todos os critérios de resistência.

## 5.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

### 5.4.1 Ensaio de Imersão (ASTM G48)

#### 5.4.1.1 Soldagem por GMAW

Para o ensaio de imersão com cloreto férrico (ASTM G48) as amostras foram lavadas e fotografadas frente e verso antes do ensaio. Durante as bateladas do ensaio foram feitas a inspeção e após a comprovação da existência dos pites, as amostras foram lavadas e fotografadas novamente.

As imagens para as energias de 0,5 kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm estão apresentadas na Figura 73,

Figura 74 e Figura 75 respectivamente, em que as imagens da esquerda correspondem frente e verso, da triplicata da condição analisada, anteriormente ao ensaio e as da direita são as imagens posteriormente ao ensaios de corrosão.

Para a energia de 0,5kJ/mm, apresentada na Figura 73, é possível notar que as regiões que sofreram a corrosão estavam na ZAC e na ZF, nas regiões da raiz e acabamento, que estão indicados na imagem, nesta condição foram encontrados vários pontos que sofreram corrosão por pite.

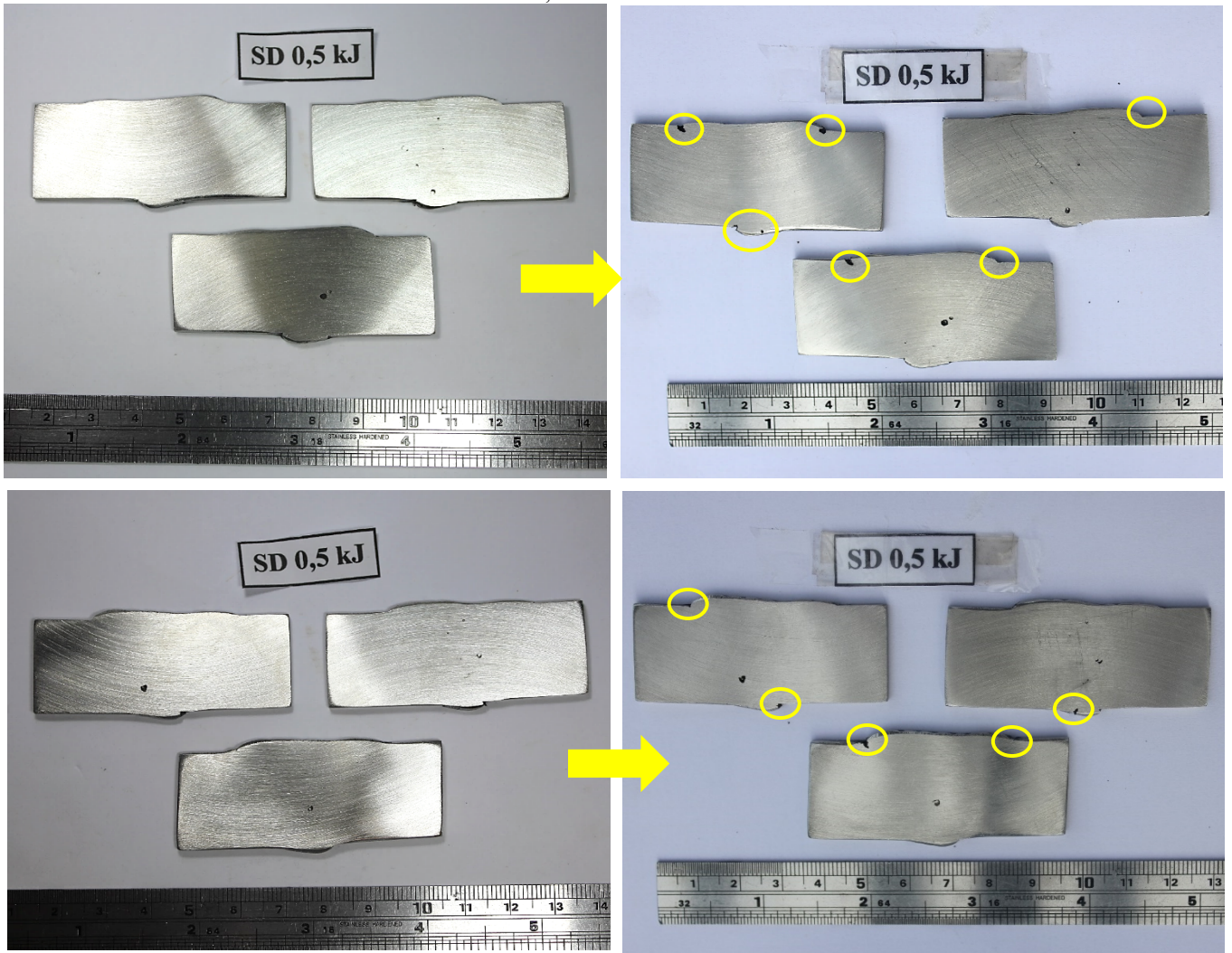
Para a condição de energia intermediária (1,0 kJ/mm) tem-se a corrosão por pite ocorrendo na região de ZAC da raiz e acabamento indo em direção a ZF, e na raiz na região de ZF, indicado na

Figura 74 em que esses pites embora em menor quantidade foram maiores que os da menor energia.

Para a condição de energia de 2,0 kJ/mm, mostrada na Figura 75, tem-se que a corrosão por pite ocorreu nas mesmas regiões de ZAC da raiz e acabamento observado nas demais energias. Para a região de ZF, em uma região já com presença de um defeito decorrente da soldagem, a corrosão ocorreu de forma a expandir a área do defeito chegando a atingir e correr o lado oposto, que não possuía alterações na ZF anteriormente ao ensaio, esta condição está indicado em vermelho na Figura 75.

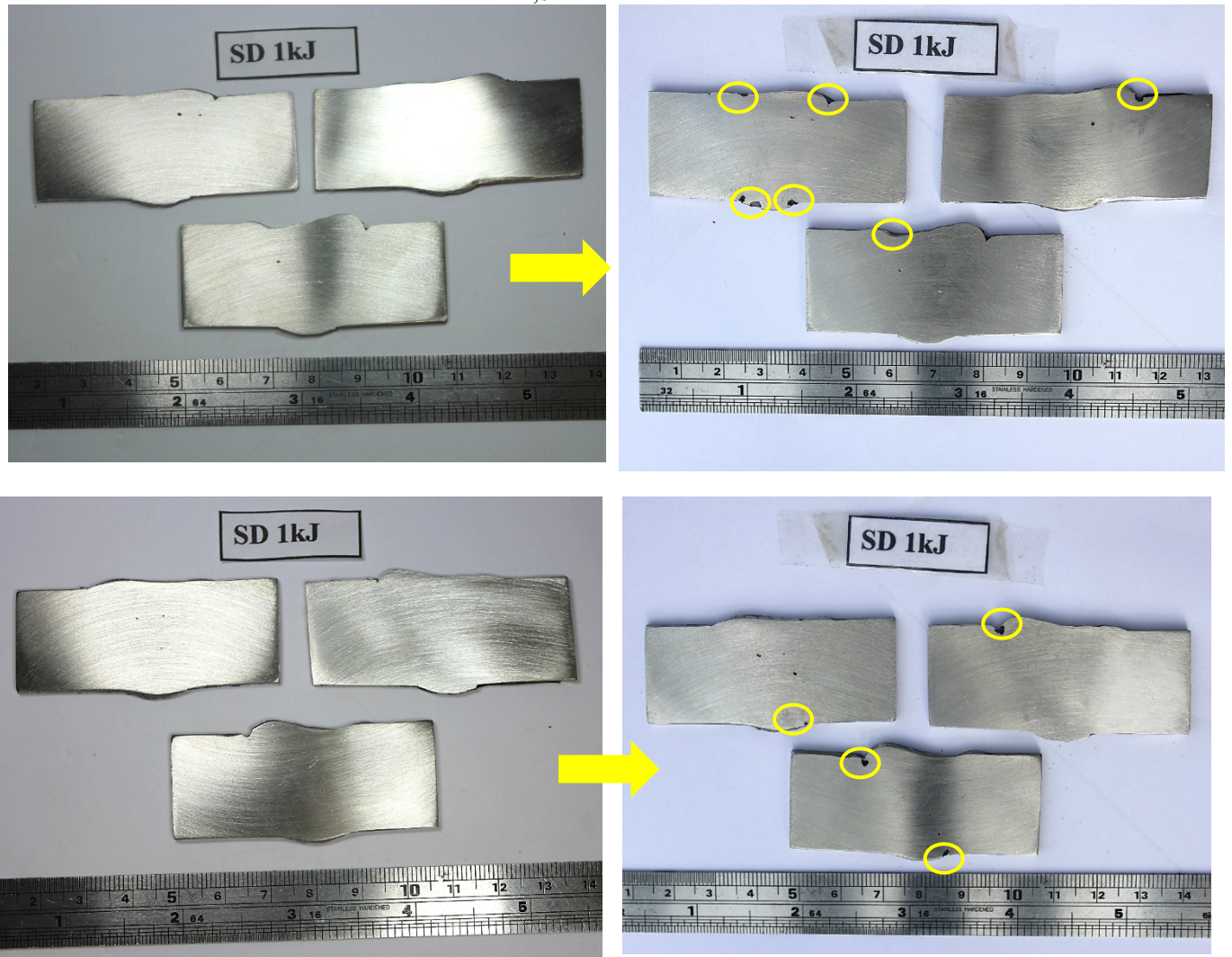


Figura 73: Amostras antes e depois do ensaio de imersão com cloreto férrico (ASTM G48) para a energia de 0,5 kJ/mm.



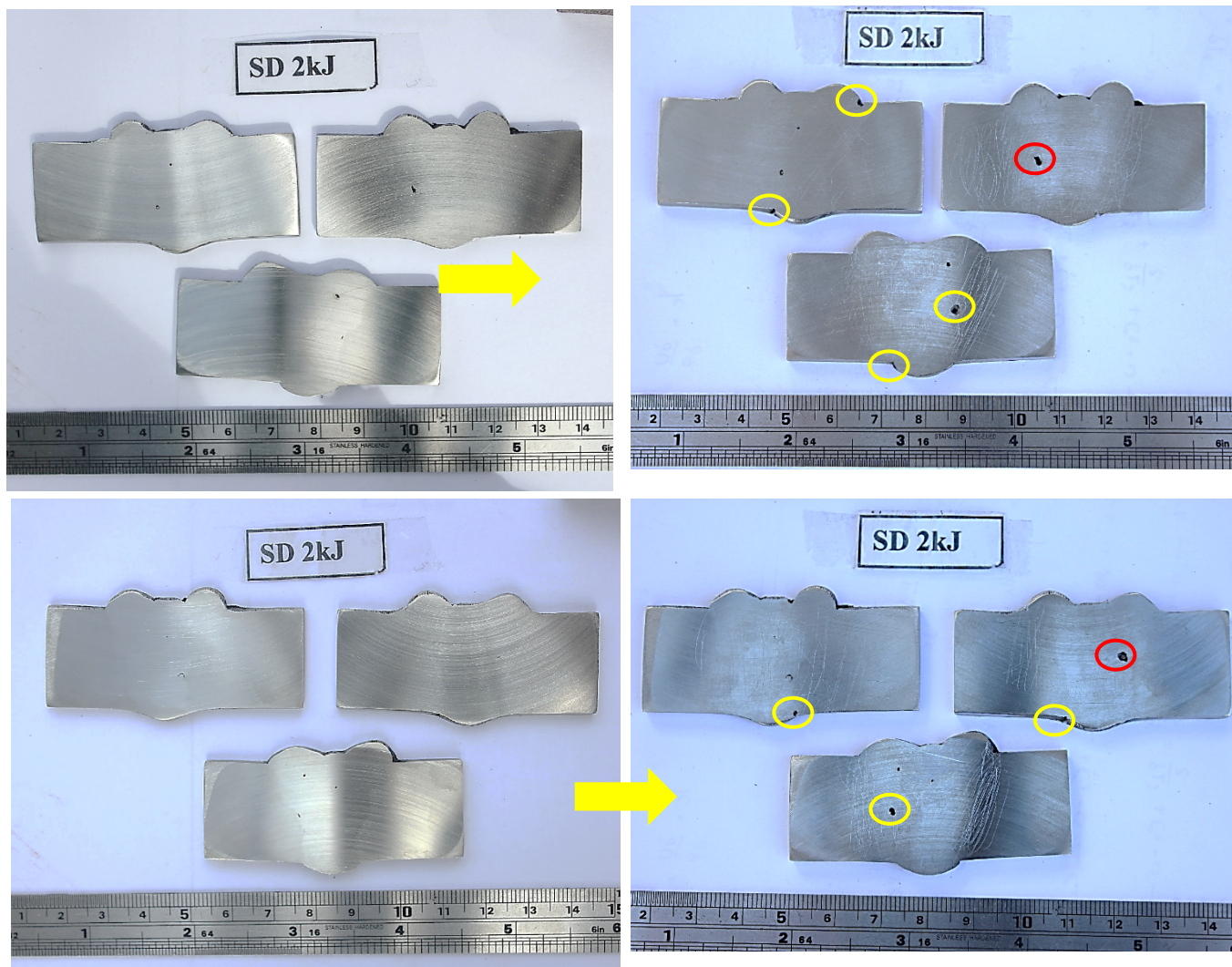
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Figura 74: Amostras antes e depois do ensaio de imersão com cloreto férrico (ASTM G48) para a energia de 1,0 kJ/mm.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Figura 75: Amostras antes e depois do ensaio de imersão com cloreto férrico (ASTM G48) para a energia de 2,0 kJ/mm.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

A região de MB para todas as energias avaliadas não sofreu alteração em toda sua extensão, assim como as regiões da ZF, que mesmo com incidência de defeitos, em sua maioria não sofreram alterações significativa com formações de pites, sendo que apenas um defeito sofreu essa alteração conforme mencionado anteriormente.

A temperatura crítica de pite obtida com o ensaio foi de 45°C para as amostras de 0,5 kJ/mm e 2,0 kJ/mm e para a de 1,0 kJ/mm foi de 50°C, mesmo com resultados tão próximos, a energia de 1,0 kJ/mm obteve uma temperatura mais alta indicando uma maior resistência à corrosão nesse ensaio.

A resistência a corrosão das soldas foi superior às temperaturas determinadas pela norma NORSOK M-601 em que para soldagens com aço do tipo UNS S32750, a temperatura crítica de pite no ensaio de imersão para o período de 24h de imersão deve

ser no mínimo de 35°C para ser aprovada e, nessa temperatura, não deve ser possível observar pites no aumento de 200x.

Durante o ensaio, mesmo sendo atingido a perda de massa estabelecida pela norma ASTM G48, algumas peças não apresentaram pites, indicando uma perda de massa por corrosão generalizada. Foi então realizado o ensaio em temperatura maior até que fosse visualizado os pites na amostra.

Na Tabela 19, são apresentados os valores médios de perda de massa do ensaio ASTM G48. Pela norma a perda de massa deve ser maior ou igual a 0,0001 g/cm<sup>2</sup>, juntamente com a visualização dos pites. Para a Norma Norsok M-601 a perda de massa permitida é de 4,0 g/m<sup>2</sup> para a temperatura de 35°C. Nesta temperatura a maior perda de massa foi de 0,0035 g/m<sup>2</sup>. Para a condição de 40°C alguns valores já estavam próximos, mas ainda não havia a visualização dos pites. A perda de massa em g/m<sup>2</sup> para as temperaturas em que ocorreram os pites estão mostrados na Tabela 19.

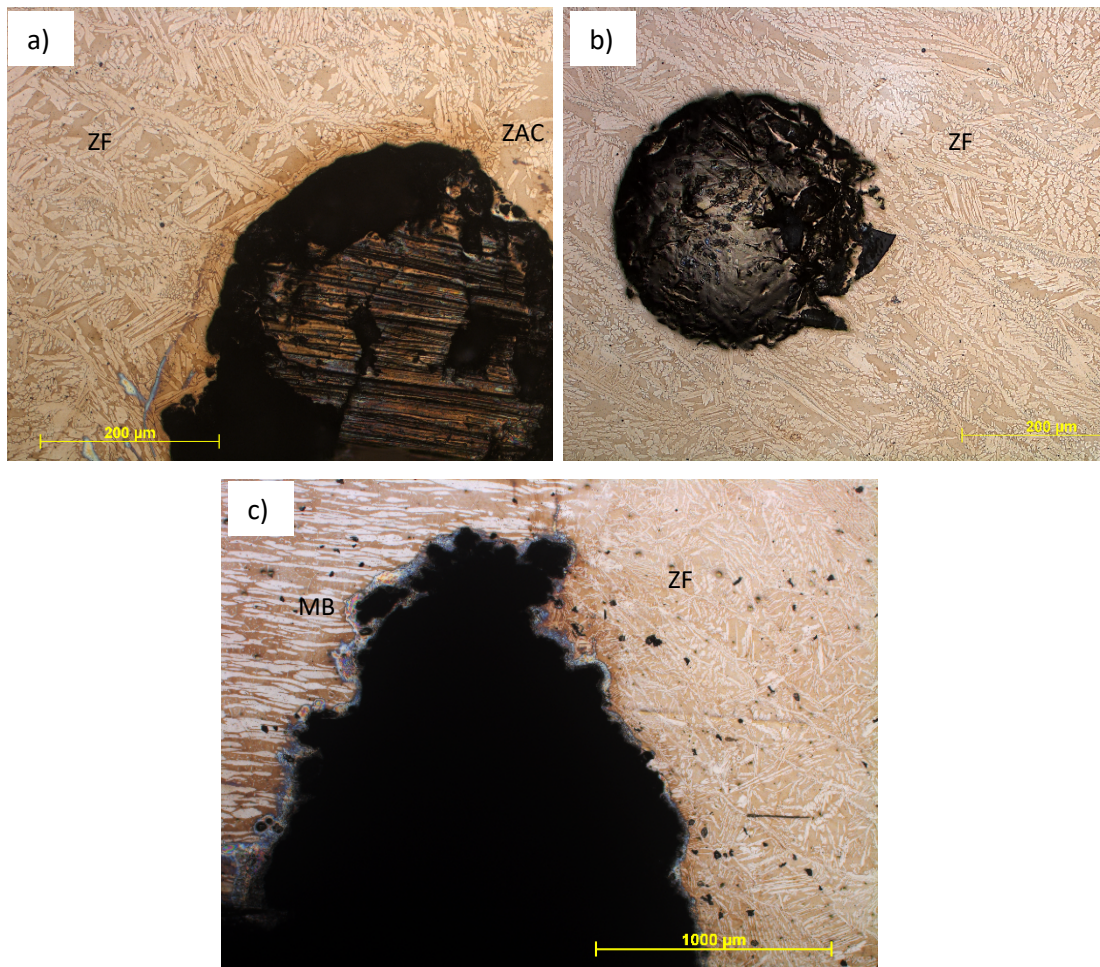
Tabela 19: Resultados da perda de massa obtidas para o AISD soldado

| Energia (kJ/mm) | Massa inicial (g) | Massa final (g) | Diferença de massa (g) | Área (cm <sup>2</sup> ) | Perda de massa ASTM G48 (g/cm <sup>2</sup> ) | Perda de massa Norsok (Tpite) (g/m <sup>2</sup> ) | Perda de massa Norsok a 40°C (g/m <sup>2</sup> ) | Temp. crítica de pite registrada (°C) |
|-----------------|-------------------|-----------------|------------------------|-------------------------|--|---|--|---------------------------------------|
| 0,5             | 28,128            | 28,114          | 0,0140                 | 26,0                    | 0,00054                                      | 5,384   | 2,692  | 45                                    |
|                 | 31,0360           | 31,0193         | 0,0170                 | 27,7                    | 0,00061                                      | 6,137   | 1,444  | 45                                    |
|                 | 28,4250           | 28,4080         | 0,0170                 | 27,0                    | 0,00063                                      | 6,296   | 1,852  | 45                                    |
| 1,0             | 31,7710           | 31,6650         | 0,1060                 | 27,4                    | 0,00387                                      | 38,686  | 1,095  | 50                                    |
|                 | 32,1350           | 32,0350         | 0,1000                 | 28,9                    | 0,00357                                      | 35,714  | 2,076  | 50                                    |
|                 | 30,7260           | 30,5760         | 0,1500                 | 27,3                    | 0,00549                                      | 54,945  | 2,198  | 50                                    |
| 2,0             | 33,1070           | 33,0430         | 0,0640                 | 31,5                    | 0,00203                                      | 20,317  | 0,635  | 50                                    |
|                 | 30,8160           | 30,7500         | 0,0660                 | 30,0                    | 0,00220                                      | 22,00   | 1,667  | 50                                    |
|                 | 32,7220           | 32,6710         | 0,0510                 | 30,3                    | 0,00168                                      | 16,832  | 1,320  | 50                                    |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 76 tem-se as microestruturas por MO das regiões onde ocorreram os pites, em que na Figura 76a tem-se a região da raiz da energia de 0,5 kJ/mm, na qual a corrosão ocorreu na transição da região da ZAC do AISD. Pode-se perceber que dentro do pite (fundo do pite), há uma região não corroída.

Figura 76: Pites da amostra após o ensaio. a) 0,5kJ na região da raiz. b) 1,0kJ na região do enchimento. c) 1,0kJ/mm na região de raiz.

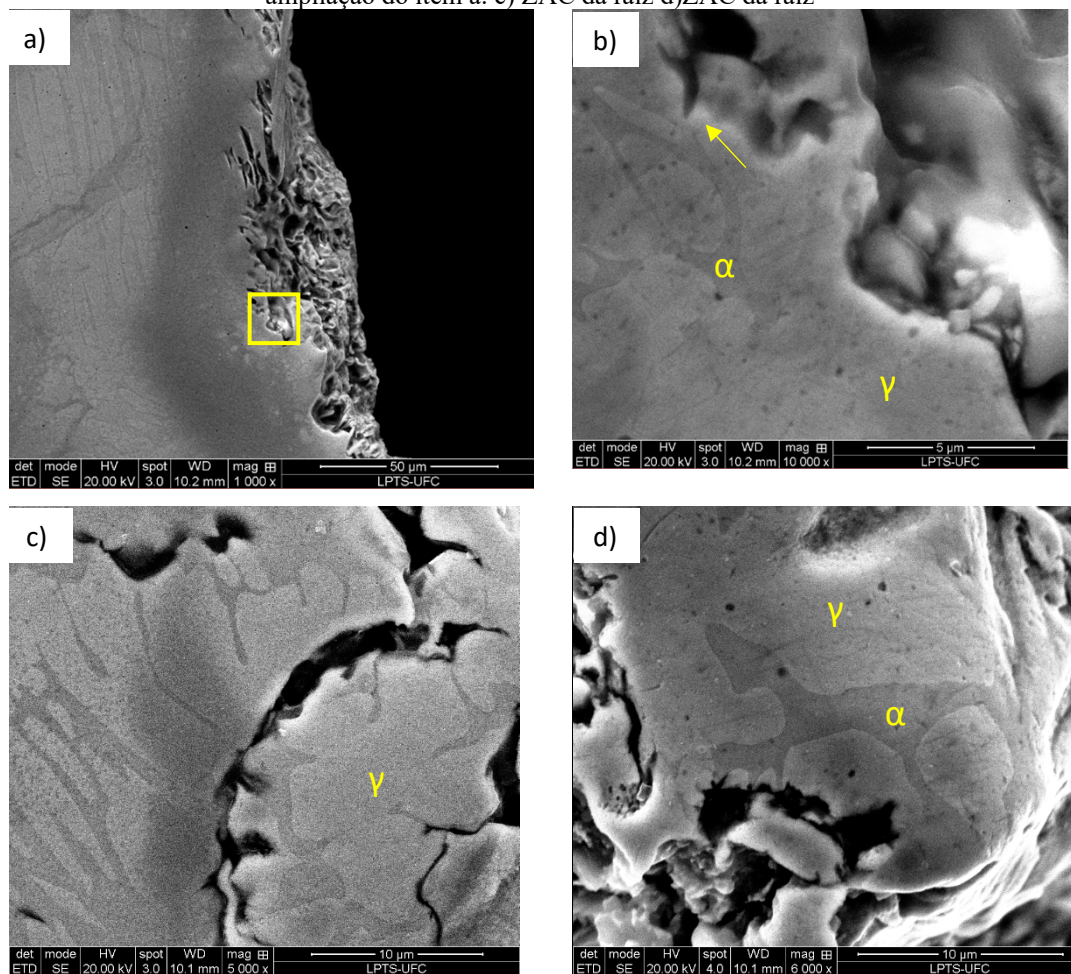


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 76b a corrosão ocorreu na ZF do enchimento da energia de 1,0 kJ/mm, em que é possível observar dentro do pite algumas lamelas de austenita intactas, enquanto que Figura 76c é notável que a corrosão ocorreu preferencialmente na região de ZAC e provavelmente uma parte da ZF também foi corroída.

Na Figura 77a tem-se a imagem por SE no MEV de um dos pites formados no AISD soldado a 1,0 kJ/mm, conforme há o aumento na região de borda do pite (Figura 77b), percebe-se que a corrosão ocorreu em apenas algumas regiões, como pode ser visto na Figura 77b, Figura 77c e Figura 77d, em que a corrosão ocorre preferencialmente nas interface das fases  $\alpha/\gamma$ , e na fase ferrita, preservando a fase austenítica (fase mais clara no MEV).

Figura 77: Pites após ensaio da G48 no AISD soldado na energia de 1,0 kJ/mm.a) ZF da raiz. b) ampliação do item a. c) ZAC da raiz d)ZAC da raiz

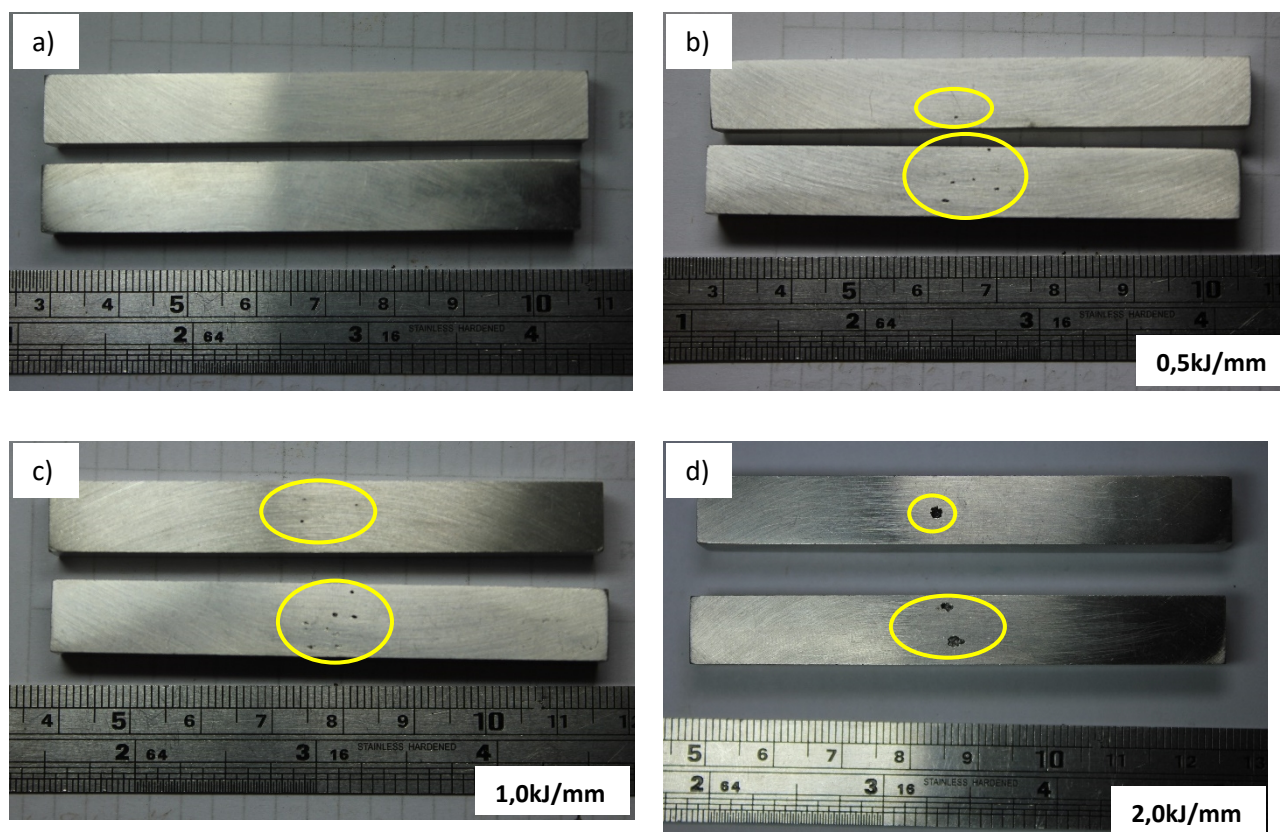


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

#### 5.4.1.2 Simulação na Gleeble

Foi realizado ensaio por imersão de cloreto férrico em amostras com ZAC simulada por Gleeble, em que os parâmetros foram os mesmos utilizados com a soldagem. As imagens das amostras antes e pós ensaio estão apresentadas na Figura 78.

Figura 78: Amostras Gleeble após ensaio G48



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

É possível perceber que a corrosão ocorreu na região central da amostra em que corresponde a ZAC simulada nas energias avaliadas. Como visto anteriormente, a corrosão ocorreu em ambas as condições nas regiões de raiz e acabamento, em alguns pontos da ZF e na ZAC e na condição da Gleeble essa corrosão se repetiu, confirmando a corrosão por pite na ZAC mais em proporção maior devido à extensão da ZAC na Gleeble ser maior que a da condição soldada. Através da Tabela 20, temos informações sobre a perda de massa, temperatura e área das amostras.

Para este ensaio as amostras com energia de 0,5 kJ e 1,0 kJ tiveram a sua temperatura de pite ocorrendo a 40°C, enquanto que para a de 2,0 kJ ocorreu em 55°C, isto pode estar associado à sua microestrutura. Na Gleeble houve menor formação de nitretos e a formação de algumas ilhas de austenita secundária, em que essa menor precipitação das fases deletérias provavelmente contribuiu para uma maior resistência da ZAC quando comparados com os resultados de metal de solda.

Tabela 20: Dados G48 da solda simulada pela Gleeble.

| Amostra | Área (m <sup>2</sup> ) | Peso inicial (g) | Peso final (g) | TCP (°C) | Perda de massa (g) | G48 (g/cm <sup>2</sup> ) | Norsok-Tpíte (g/m <sup>2</sup> ) | Norsok 40°C (g/m <sup>2</sup> ) |
|---------|------------------------|------------------|----------------|----------|--------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 05A     | 0,0028                 | 50,8131          | 50,8026        | 40,00    | 0,0105             | 3,7500E-04               | 3,7500                           | 3,7500                          |
| 05B     | 0,0029                 | 55,5421          | 55,5335        | 40,00    | 0,0086             | 2,9452E-04               | 2,9452                           | 2,9452                          |
| 1A      | 0,0030                 | 59,0435          | 59,0378        | 40,00    | 0,0057             | 1,8849E-04               | 1,8849                           | 1,8849                          |
| 1B      | 0,0028                 | 53,7077          | 53,7009        | 40,00    | 0,0068             | 2,3876E-04               | 2,3876                           | 2,3876                          |
| 2A      | 0,0029                 | 57,0937          | 57,0550        | 55,00    | 0,0387             | 1,3145E-03               | 13,1454                          | 0,1359                          |
| 2B      | 0,0029                 | 57,5443          | 57,5225        | 50,00    | 0,0218             | 7,4479E-04               | 7,4479                           | 0,2733                          |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

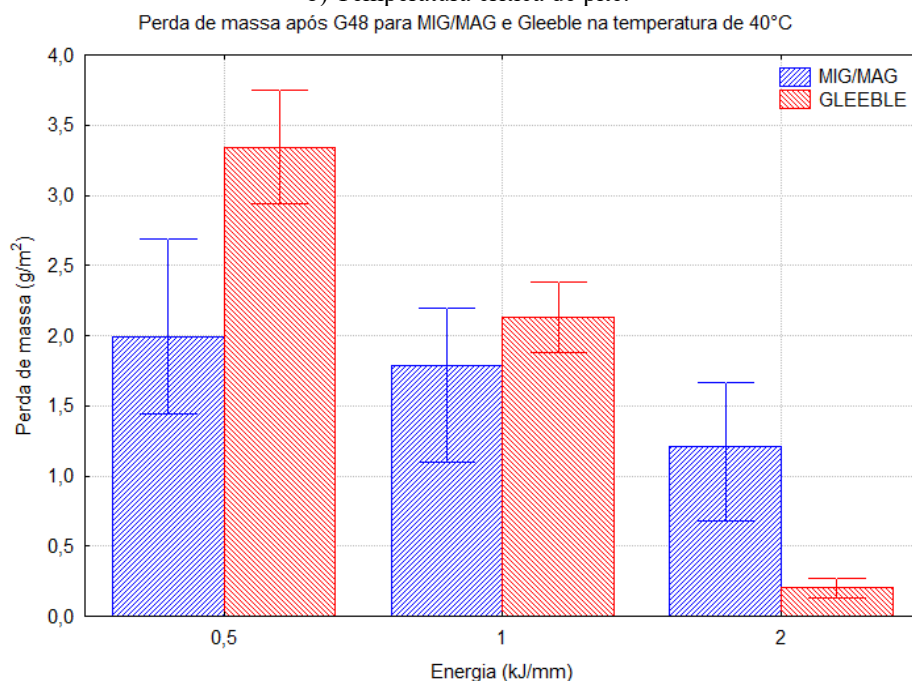
A norma Norsok M-601 determina que para um aço do tipo 25Cr, na temperatura de 35°C, a perda de massa não pode exceder 4,0 g/m<sup>2</sup> e não deve ser observada corrosão na superfície com aumento de 20 vezes para que a solda seja considerada adequada, para esta temperatura todas as amostras atenderam os critérios estabelecidos.

Segundo a norma Norsok M-601, especificamente na temperatura de 40°C, a solda é considerada aceitável se a perda de massa for inferior a 4,0 g/m<sup>2</sup> para esta temperatura. Com base nos resultados apresentados na Figura 79a, percebe-se que este critério é atendido, tanto para os ensaios com as peças soldadas pelo processo MIG/MAG, quanto para a condição simulada na Gleeble, nas quais os valores de perda de massa foram maiores para a Gleeble exceto para a maior energia.

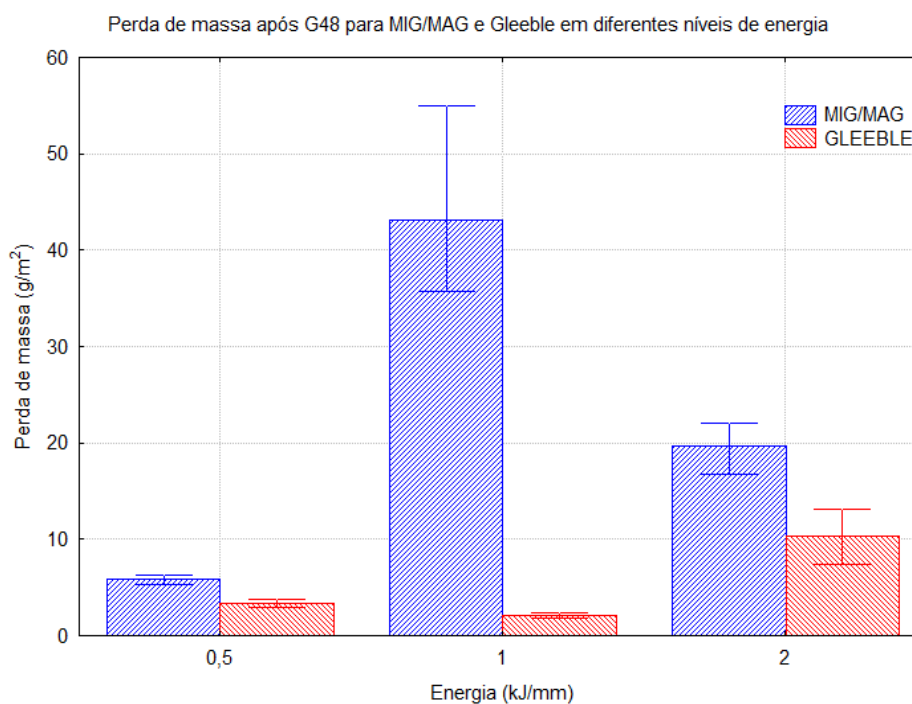


Figura 79: Comparativo da perda de massa para GMAW e Gleeble. a) Temperatura de 40°C NORSOV.  
b) Temperatura crítica de pite.

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A perda de massa medida para as respectivas temperaturas de pite, informadas na Figura 79b, mostram um comportamento bem diferente, no qual a condição soldada com 1,0 kJ/mm e a condição simulada na Gleeble com 2,0 kJ/mm apresentaram as maiores temperaturas de pite, as quais foram em ambos os casos de 50°C, esse aumento na temperatura de ensaio pode justificar a maior perda de massa ocorrida nestas condições.

## 5.4.2 Ensaio de EPR

### 5.4.2.1 EPR-DL com soldagem GMAW

Todas as curvas obtidas na análise de EPR-DL como soldado estão apresentadas no Apêndice A, e no decorrer do trabalho serão comentados os comportamentos das curvas e como se refletiu a susceptibilidade à corrosão nas diferentes regiões de MB, ZAC e ZF nas energias avaliadas.

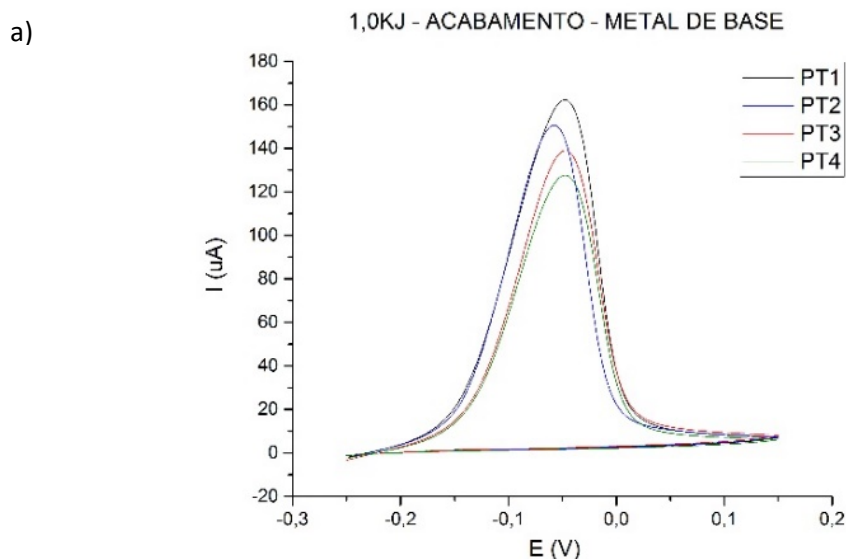
Na Figura 80 temos exemplos de curvas de EPR-DL que foram obtidas após as análises. É possível observar na Figura 80a, que não há a formação de pico de corrente de reativação durante a reversão da varredura no ensaio. Esse comportamento se repetiu para a maioria das curvas das regiões analisadas.

Um segundo comportamento foi detectado conforme mostrado na Figura 80b, em que durante a reversão houve um indício de perturbação no sistema, com um provável pico de reativação formado. Esse comportamento ocorreu em algumas regiões e geralmente em uma ou duas das repetições para a mesma amostra, contudo, com valores de  $I_r$  muito pequeno.

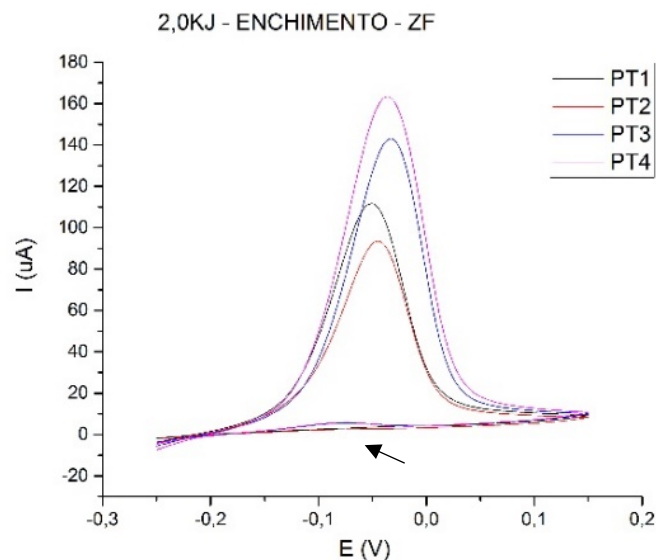
Quando calculado a razão  $I_r/I_a$  o valor foi muito próximo a zero, sendo considerado desprezível e, portanto, não susceptível à corrosão.

Sabe-se que a camada passiva é uma película de tamanho na ordem de 4 nm, e quando há a formação dessa película o metal praticamente não é corroído devido as propriedades protetoras dos elementos químicos presentes. (WOLYNEC, 2013)

Figura 80: Comportamentos eletroquímicos encontrados durante os ensaios de EPR-DL. a) sem reativação. b) indício de perturbação do ensaio.



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A susceptibilidade à corrosão detectada pela análise por EPR-DL depende das áreas empobrecidas em cromo e/ou molibdênio, em que esse empobrecimento é consequência das precipitações de fases que ocorrem nos AISD (LOPES *et.al*, 2007; HONG *et. al.*, 2013). A formação das fases deletéria retira cromo e molibdênio da matriz do aço, reduzindo a quantidade desses elementos em solução na matriz, os quais são elementos responsáveis pela formação da camada passivadora que protege o aço contra a corrosão.

Assim, quanto maior for o pico de reativação encontrado, maior a susceptibilidade à corrosão naquela região. Do mesmo modo, quanto menor for o pico de reativação, ou se este for inexistente, indica que o aço está com uma camada passiva estável e é capaz de resistir à corrosão para um meio específico.

Para a Figura 80b, o ensaio detectou uma leve susceptibilidade à corrosão denotada por uma perturbação na varredura com potencial reverso que indica que nessa região da amostra, podem haver regiões empobrecidas de elementos formadores da camada passivadora.

No entanto, como houve um crescimento muito pequeno da corrente e uma rápida queda e estabilização da mesma, as zonas que apresentam empobrecimento em cromo devem ser muito pequenas e descontínuas, levando a um rápido reestabelecimento das condições de passivação. Assim, tal comportamento não chega a comprometer a resistência à corrosão do material.

Na Tabela 21 está especificado como foi o comportamento das curvas obtidas no ensaio de EPR-DL, os dados são referentes as regiões de ZAC e ZF. Nas regiões de metal de base não foram detectados picos de reativação.

Para a região da ZF e ZAC as que não apresentaram corrente de reativação estão sinalizadas com N e as regiões que detectaram alguma perturbação na curva estão sinalizadas com S, seguidas das razões Ir/Ia encontradas.

Tabela 21: Determinação da reativação nas regiões de ZF e ZAC analisadas em diferentes energias

| Região<br>Energia | ZAC  |       |                 | ZF   |                 |                 |
|-------------------|------|-------|-----------------|------|-----------------|-----------------|
|                   | Raiz | Ench. | Acab.           | Raiz | Ench.           | Acab.           |
| 0,5               | N    | N     | N               | N    | N               | N               |
| 1,0               | N    | N     | S (Ir/Ia=0,005) | N    | N               | S (Ir/Ia=0,003) |
| 2,0               | N    | N     | S (Ir/Ia=0,005) | N    | S (Ir/Ia=0,035) | N               |

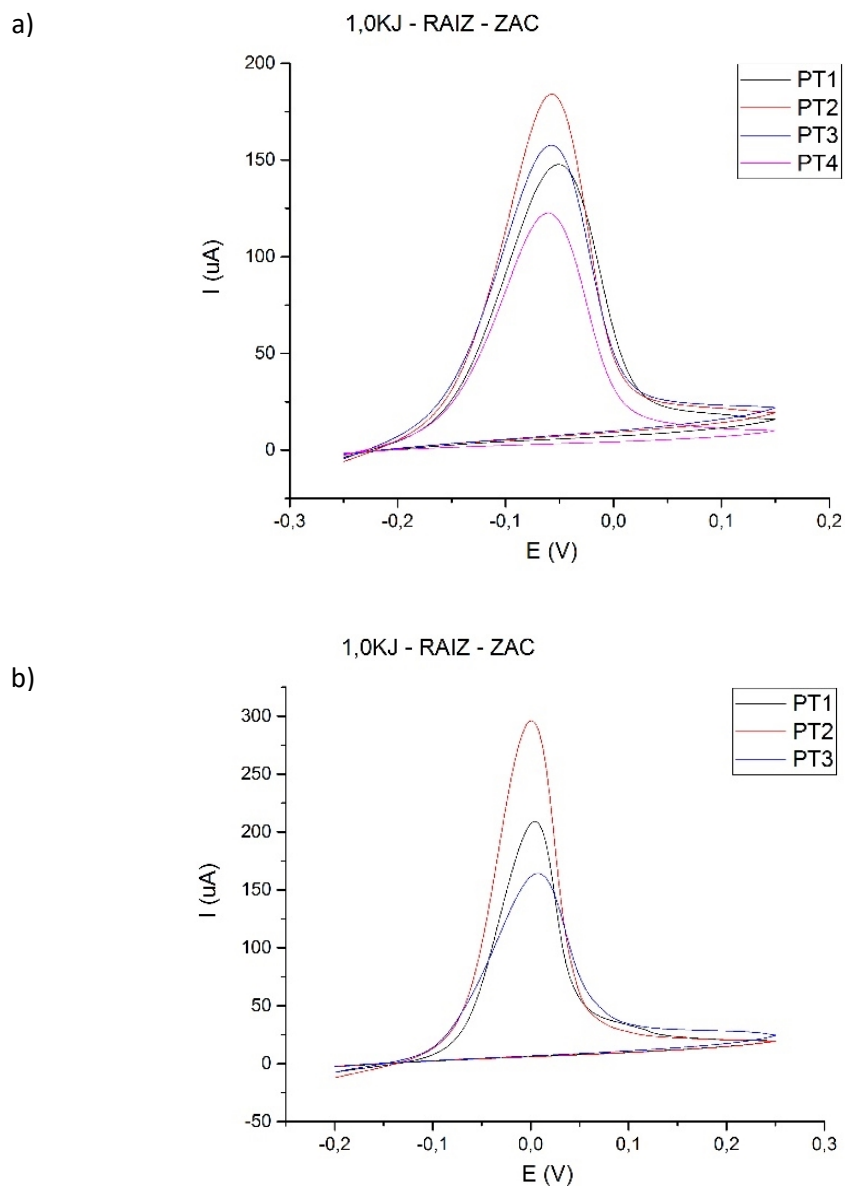
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Pela Tabela 21 pode-se perceber algumas perturbações no gráfico, com os valores de Ir/Ia em torno de 0,005, ocorreram na região de acabamento da ZAC de 1,0 kJ/mm e na ZAC e ZF de 2,0 kJ/mm. Na região de ZF do enchimento da energia de 2,0 kJ/mm, mostrado na Figura 80b, foi possível visualizar melhor a formação do pico de reativação com valor de 0,035.

Ao relacionar a microestrutura com os resultados de EPR, vale salientar que as microestruturas em que ocorreram maiores precipitações de nitretos de cromo foram nas energias de 0,5 e 1,0 kJ/mm, mesmo que pontualmente, enquanto que para a maior energia houve alguma precipitação de nitretos de cromo nas regiões de ZAC, e com bastante precipitação de austenita secundária nas regiões de ZF.

Foram realizados testes com uma solução mais agressiva com maior concentração de NaCl:  $2\text{MH}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{KSCN} + 1\text{MNaCl}$ , nas regiões de ZAC para avaliar se daria alguma detecção de susceptibilidade. Na Figura 81 tem-se o ensaio com duas soluções na região de ZAC, ambas tiveram o mesmo comportamento, sem presença de pico de reativação, apenas como picos de ativação maiores devido à solução mais agressiva dificultar a formação da camada passiva durante a passivação.

Figura 81: EPR-DL da ZAC da raiz no AISD soldado a 1,0kJ/mm. a) solução 3. b) solução 4.

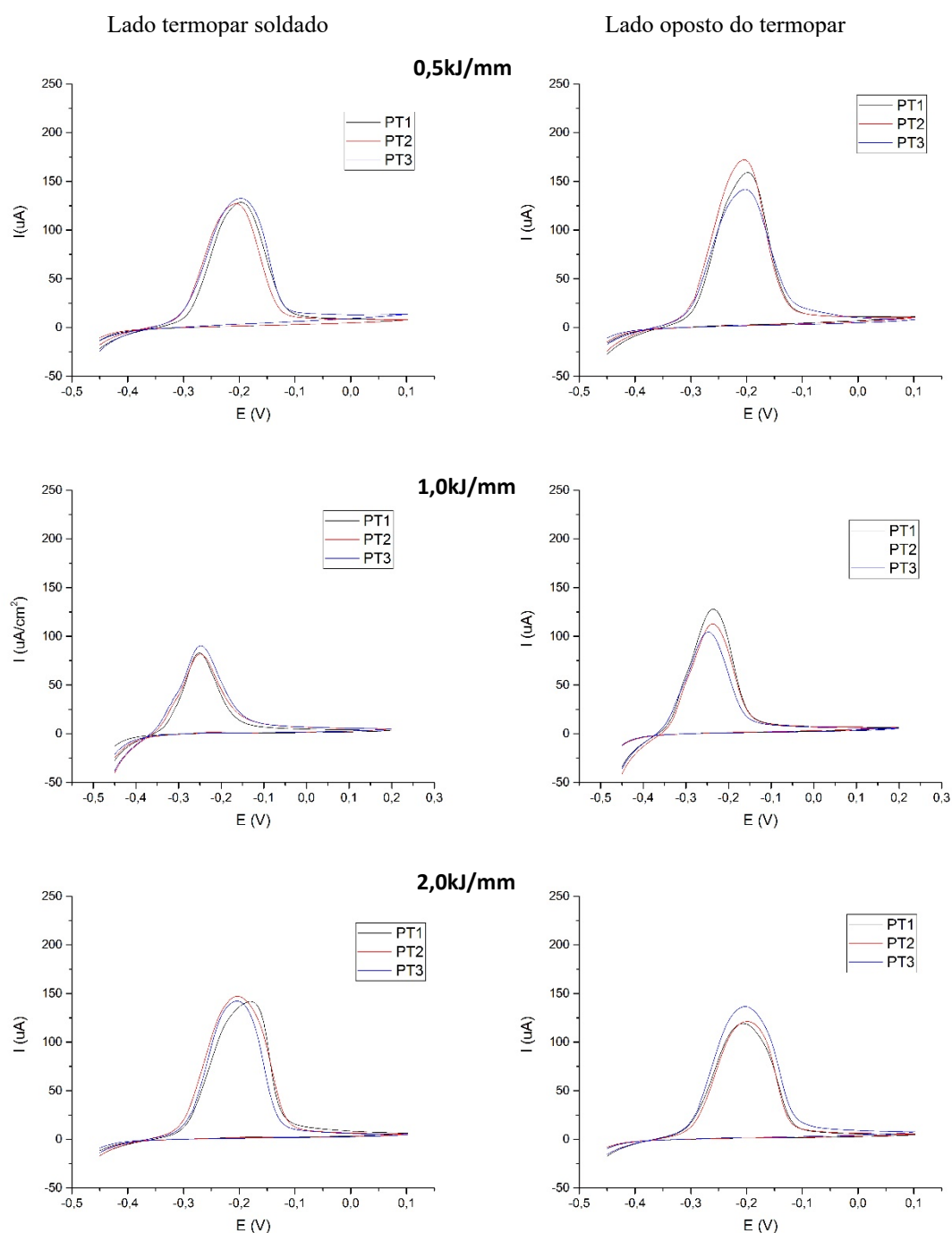


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

#### 5.4.2.2 Simulação com Gleeble

Os gráficos referentes aos ensaios de corrosão com a técnica de EPR-DL para as ZAC simuladas na Gleeble estão apresentados na Figura 82, em que foram avaliadas a região em que foram colocados os termopares e a face oposta do termopar.

Figura 82: EPR-DL das amostras simuladas na Gleeble.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os resultados para as três energias avaliadas obtiveram comportamentos semelhantes, embora em alguns pontos houve o aumento da corrente de ativação, mesmo assim não apresentaram presença de picos de reativação indicando uma boa resistência à corrosão para a ZAC nas energias avaliadas.

Para a energia de 1,0 kJ/mm os picos de corrente de ativação apresentaram valores menores indicando que o material passivou mais rápido quando comparado com os

demais, sendo mais resistente ao meio corrosivo, assim como foi constatado na G48 para essa condição ocorreram as menores perda de massa e a maior temperatura de pite que as demais energias.

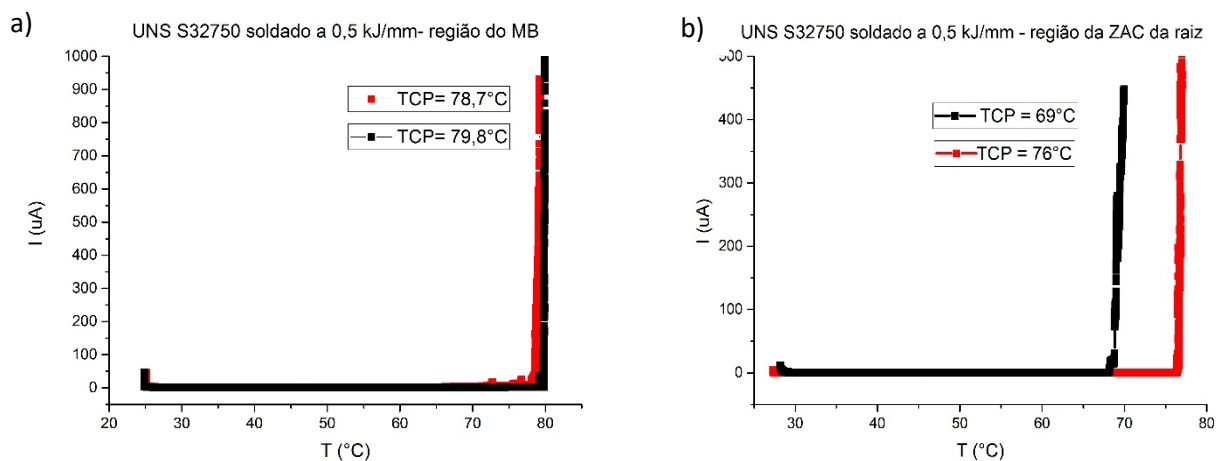
### 5.4.3 Ensaio de Temperatura Crítica de Pite (G150)

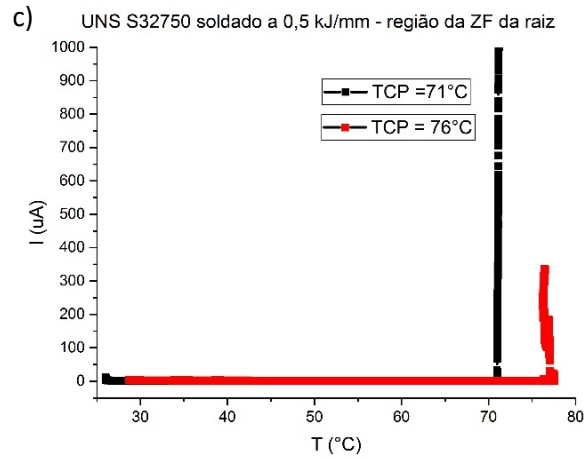
Os ensaios eletroquímicos foram realizados em duplicata nas regiões de MB, ZAC e ZF da raiz para as três energias estudadas. Na Figura 83 são apresentados os resultados de TCP para a menor energia. É possível perceber que os valores máximos de TCP obtidos para a região do MB, estas próximas de 80°C para esta região, enquanto para a ZAC e a ZF estes valores foram de até 76°C.

Considerando valores médios para a energia de 0,5 kJ/mm tem-se que as médias das temperaturas de pite para MB foram de  $78,7 \pm 0,77$ , para ZAC foram de  $72,5 \pm 4,95$  e para a ZF foram de  $73,5 \pm 3,53$  indicando que a ZAC foi a região mais crítica, apresentando menor temperatura, esse resultado foi coerente com o encontrado no ensaio de G48 no qual a corrosão na solda para a energia de 0,5 kJ/mm ocorreu preferencialmente na região de ZAC.

Para energia de 1,0 kJ/mm, os gráficos de corrente de corrosão versus temperatura são apresentados na Figura 84. É possível observar que os valores foram bastante aproximados, sendo a maior TCP registrada para a zona fundida. Os valores de temperaturas de pite médio foram de  $71,9 \pm 0,84$  para MB, seguida da ZAC com  $77,5 \pm 0,71$  e com  $77,75 \pm 3,18$  para a ZF. A corrosão só aconteceu para as regiões de ZAC e ZF que obtiveram valores muito aproximados.

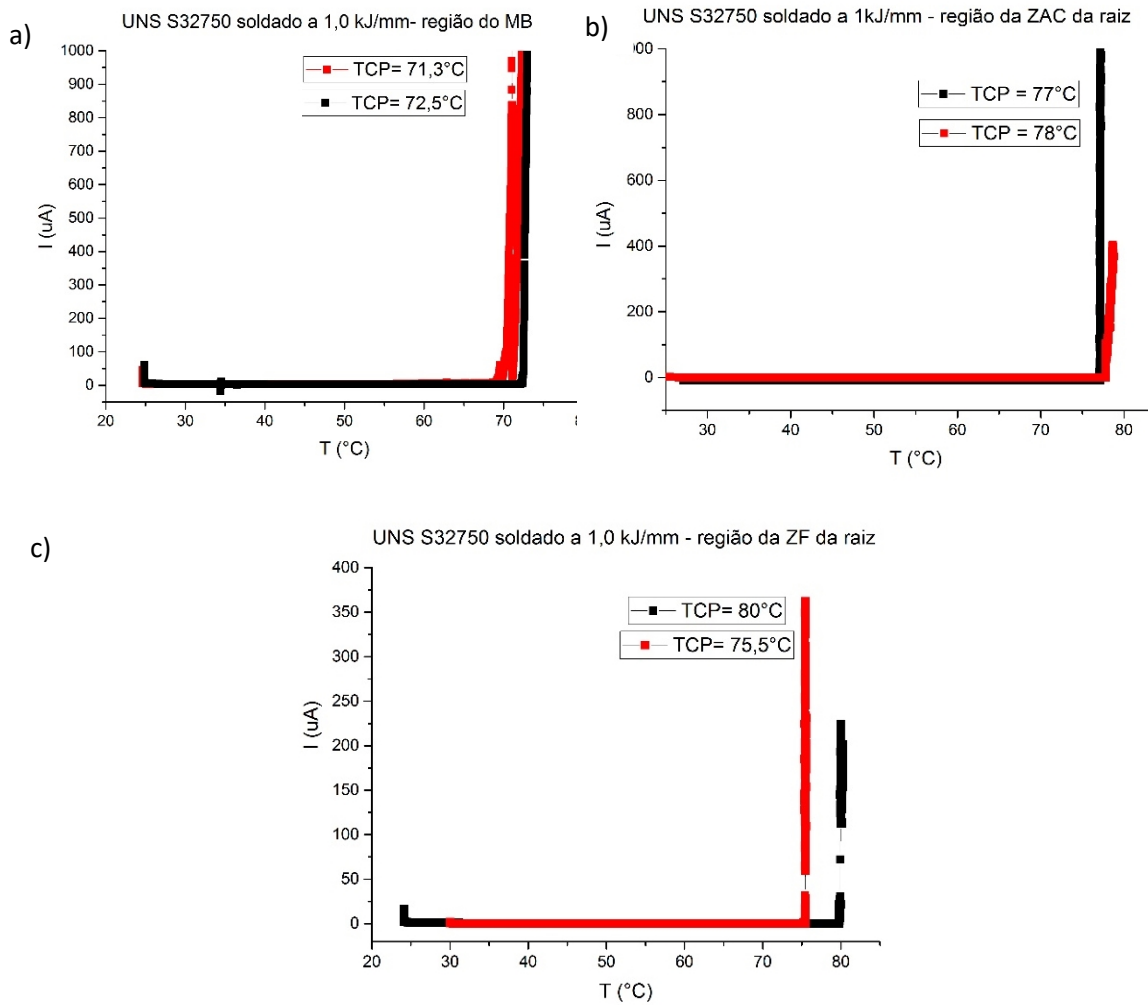
Figura 83: Ensaio TCP para a energia de 0,5kJ/mm na ZAC e ZF da raiz.





FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 84: Ensaio TCP para a energia de 1,0 kJ/mm na ZAC e ZF da raiz.

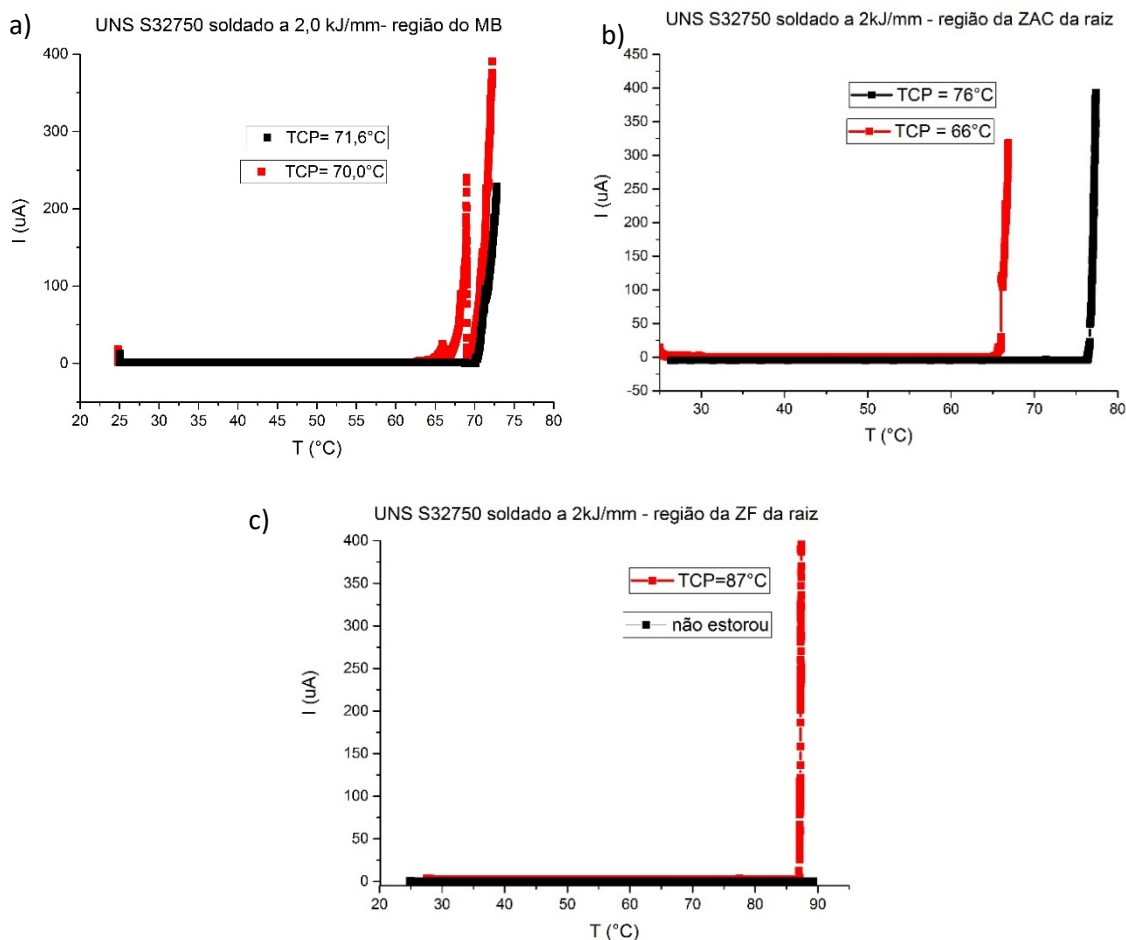


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR



Já para a condição de maior energia, cujos gráficos são apresentados na Figura 85, tem-se que a maior TCP obtida ocorreu na ZF. Em um dos ensaios não foi possível determinar a temperatura, pois chegou a um valor superior a 90°C, máximo suportado pelo equipamento, e não houve a formação do pite. Para a região da ZAC os valores foram próximos dos valores das demais energias, alcançando até 76°C, e com valores de TCP para metal de base de até 70°C.

Figura 85: Ensaio TCP para a energia de 2,0kJ/mm na ZAC e ZF da raiz.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Segundo trabalhos encontrados na literatura os valores obtidos para CPT para o UNS S32760 como recebido são de aproximadamente 80°C (LINTON, LAYCOCK *et al.*, 2004; IMO, 2009; WILL, 2009). Quando o material é submetido à soldagem, haverá uma queda neste valor, devido às transformações que acontecem na microestrutura. Para soldagens realizadas pelo processo GMAW foram obtidos valores de CPT entre 40 e 60 °C (LINTON, LAYCOCK *et al.*, 2004).

Os resultados de OLSSON & SNIS (2007) apresentaram um valor de CPT de 82°C para o metal de base AISD UNS S32750, porém, ele reporta que essa temperatura pode ser reduzida a 65°C se 1,3% de fase sigma estiver presente na microestrutura, e que queda semelhante da CPT pode ser encontrada se uma quantidade elevada de nitretos de cromo (Cr<sub>2</sub>N) estiver presente.

A precipitação dos nitretos de cromo verificada na microestrutura soldada na região de ZAC pode então ter diminuído a resistência desta região quando comparada com a ZF, em que a condição de 2,0 kJ/mm, que havia apresentado esta precipitação em algumas regiões na ZF, teve as maiores temperaturas críticas de pite, essa redução da temperatura pela precipitação de nitretos também foi mencionada no trabalho de OLSSON & SNIS (2007).

Além disso, vale salientar que a região de ZAC possui maiores tamanhos de grãos ferríticos e, regiões com proporções maiores de uma fase em relação a outra, o que pode influenciar no comportamento eletroquímico desta região formando uma pilha eletroquímica e tornando-a menos resistente.

O valor alto para a resistência à corrosão por pite pode também estar ligado à adição de Ce e La encontrados no material, visto que conforme relatado por JEON *et. al.* (2013) a adição desses elementos ao 27Cr–7Ni–2.5Mo–3.3W aumentou a resistência à corrosão por pite, devido a formação dos óxidos de cério que favoreceram a precipitação de chi e nitretos de cromo que retardaram e reduziram significativamente a quantidade de sigma precipitada.

A baixa precipitação de nitretos e a ausência da fase sigma e chi, que são fases comumente visualizadas nas microestruturas de AISD soldados, podem estar relacionadas a esses elementos Ce e La. No trabalho de KIM *et. al.* (2013) com o aço inoxidável hiperduplex (27Cr–7Ni–2,5Mo–3,3W), os autores relataram que a adição de uma quantidade pequena de Ce, entre 55 a 110 ppm, retardou a precipitação de fases secundárias, devido à distribuição homogênea de Ce na matriz.

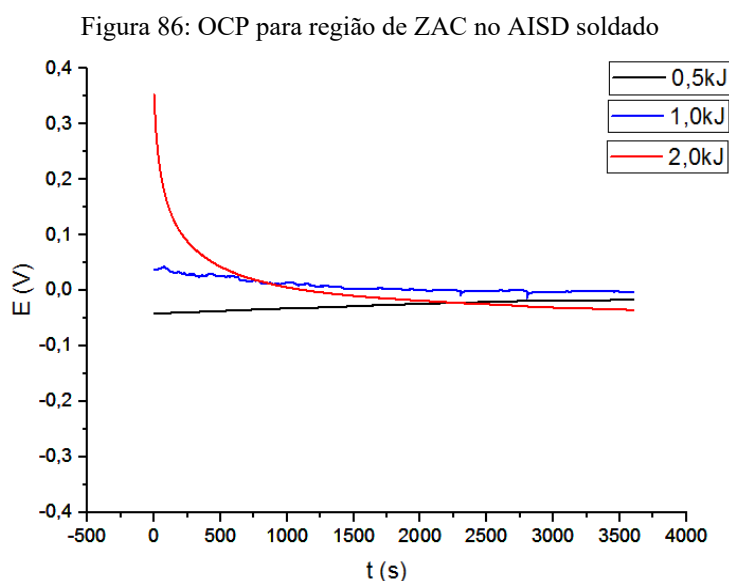
WATANABE *et. al.* (2000) demonstraram que a adição de Ce (0,01% em peso) aos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 (UNS S31600) diminui a cinética de sensitização devido à diminuição da taxa de difusão de Cr ao longo dos contornos de grãos, com aumento da concentração de Ce nos contornos de grãos.

A presença de Ce e La na matriz do AISD soldado nesta tese não foi identificada durante as análises químicas e na descrição da composição do aço, devido à baixa concentração na matriz do aço, o que é coerente visto que na literatura esses elementos se encontram em torno aproximadamente de 50 ppm até 0,01 % do peso. Mesmo não sendo possível quantificar esses elementos partículas de óxido de Ce e La foram observados na microestrutura do metal de base, sendo um forte indicativo da ocorrência destes elementos em solução sólida na matriz.

A presença desses elementos poderia justificar a ausência da fase sigma na microestrutura investigada, além disso a zona fundida também apresentou alguma quantidade de Ce e La devido a diluição com o MB. Além disso pode ter influenciado nos valores de CPT para a condição de ZF de 2,0 kJ/mm em que a inibição de nitretos e fase sigma nesta condição de energia proporcionou uma temperatura crítica de pite alta, e com a presença de Ce e La proporcionaram um acréscimo na resistência a corrosão por pites, na qual a temperatura crítica de pite para a amostra não foi possível medir no equipamento.

#### 5.4.4 Ensaio de OCP

Os ensaios de potencial de circuito aberto para as três energias de soldagem avaliadas, considerando as regiões de ZAC e ZF foram obtidos por meio de ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica, conforme estabelecido na norma ASTM G61, e estão apresentados na Figura 86 e Figura 87, respectivamente.



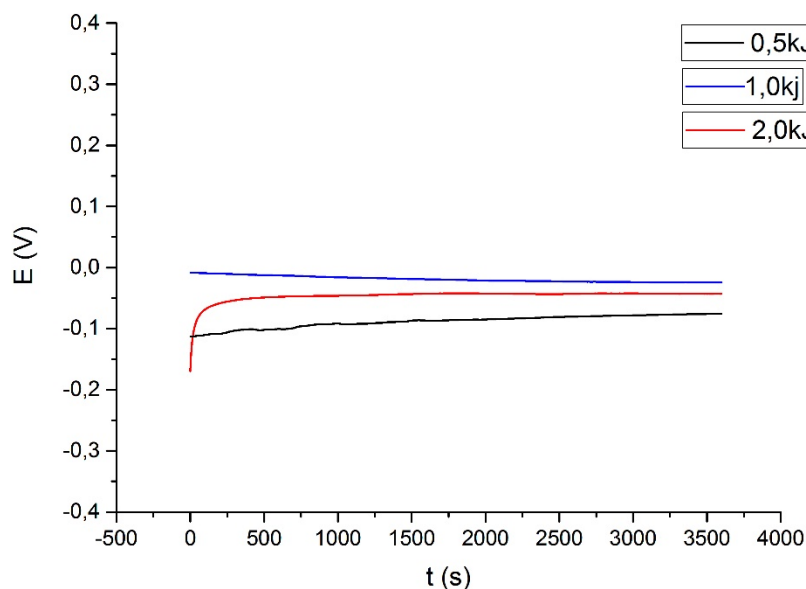
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

É possível observar por meio dos dados apresentados na Figura 86, que não houve grandes variações no potencial para as energias de 0,5 e 1,0 kJ/mm, quando comparados com a energia de soldagem de 2,0 kJ/mm, que apresentou uma diminuição do potencial ao longo do ensaio que é atribuída a dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva (WOLYNEC, 2013). Todas as condições apresentaram tendência de estabilização após 1 hora de imersão.

Os potenciais de estabilização na ZAC para as energias de soldagem avaliadas foram de -0,03V para a maior energia de soldagem (2,0 kJ/mm) que se mostrou menos nobre quando comparada às demais energias avaliadas, que apresentaram valores de -0,02V para a energia de soldagem de 0,5 kJ/mm e, de -0,0001V para a energia de 1,0 kJ/mm, que alcançou maior potencial estacionário.

Os resultados de OCP para a região da ZF são apresentados na Figura 87. Pode-se perceber que as condições de 0,5 e 2,0 kJ/mm apresentaram perfis semelhantes, enquanto que para a energia de 1,0 kJ/mm, houve uma queda no valor do potencial estacionário ao longo do tempo. Todas as condições de energia tiveram tendência de estabilização do potencial para o tempo de 1 hora.

Figura 87: OCP para a região de ZF do AISD soldado



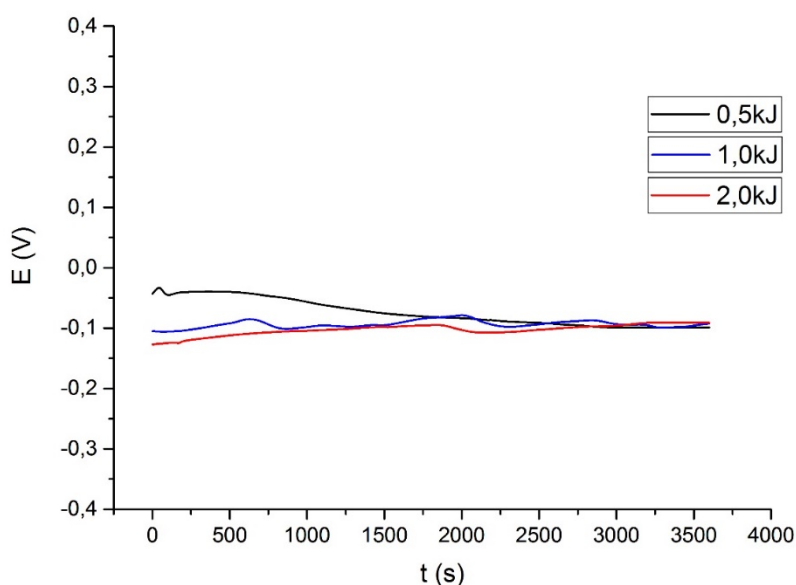
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

As amostras da junta soldada com energia de 0,5 kJ/mm apresentaram o valor de potencial estacionário de -0,07V, sendo o menos nobre, enquanto que para as energias de soldagem de 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm que alcançaram os valores de -0,02V e -0,044V, respectivamente.

Na Figura 88 tem-se o gráfico de potencial de circuito aberto para o Metal de Base (MB), em que é possível observar que para as três energias o resultado de OCP foram muitos próximos para o tempo de 1 hora de imersão, ao longo do ensaio as amostras sofreram variações, mas no tempo de 3000 segundos os potenciais já apresentaram tendência da estabilização. Esse resultado é coerente, pois trata-se do mesmo material, sem o efeito da soldagem.

Como pôde ser observado, a energia de 1,0 kJ/mm apresentou os maiores valores de potencial de circuito aberto para a região de ZF e ZAC.

Figura 88: OCP para a região de MB do AISD soldado



#### 5.4.5 Ensaio de Polarização

As curvas de polarização potenciodinâmica são caracterizadas pelo início da varredura no ramo catódico (em que as reações catódicas na interface metal/solução ocorrem com maior velocidade) seguido do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), no qual pela teoria eletroquímica há o equilíbrio das reações anódicas e catódicas e a densidade de corrente ( $i_{\text{corr}}$ ) 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,  $E_p$ .

O processo de aumento súbito da corrente pode ocorrer devido à quebra da camada passiva, iniciando um processo corrosivo, evolução de oxigênio, ou ainda um fenômeno de dissolução transpassiva, muito comum nos AISD.

Em uma solução aerada, não é possível “separar” o fenômeno de aumento súbito da corrente devido à quebra da camada passiva ou evolução de oxigênio quando  $E_p$  for maior que o potencial de evolução de oxigênio para as condições de ensaio. OLSSON (2013). Por isso os ensaios realizados de polarização potenciodinâmica foram realizados com aeração de argônio, para eliminar o efeito da evolução do oxigênio.

Os resultados de polarização potenciodinâmica estão apresentados abaixo para a região de ZF e de ZAC do material soldado por GMAW como para a ZAC simulada pela Gleblee.

#### *5.4.5.1 Soldagem com GMAW*

Os ensaios de polarização estão apresentados na Figura 89, para a menor energia, na Figura 90 para a energia intermediária, e na Figura 91 para a maior energia, para as regiões de ZAC e ZF da raiz, os valores médios obtidos através dos gráficos de  $E_{corr}$  (potencial de pite) e  $E_p$  (potencial de proteção), referente a corrosão generalizada, estão apresentados na Tabela 21.

Pode-se perceber que os resultados para o potencial de corrosão e potencial de quebra foram aproximados com uma diferença muito pequena quando para a região de ZAC e ZF, sendo apenas a energia de 1,0 kJ/mm um pouco mais distante com o potencial de ZAC maior.

Os valores obtidos de  $E_{corr}$ , quando comparados com outros trabalhos repostados na literatura, encontram-se dentro do intervalo observado. No trabalho de Batista (2012), o qual realizou a soldagem do aço UNS S32750 com energias de 0,6 kJ/mm e 1,0 kJ/mm, e os potenciais de  $E_{corr}$  com o mesmo eletrodo de referência (Ag/AgCl) ficaram dentro da faixa de -0,2 e 0,0V. Na dissertação de Chaves (2013) para a soldagem de AISD UNS S32760 analisado nas mesmas energias utilizadas nesse trabalho, de 0,5

kJ/mm, 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, os potenciais de  $E_{\text{corr}}$  com mesmo eletrodo de referência deste trabalho foram dentro do intervalo de -0,2 e 0,0V.

Tabela 21: Parâmetros de  $E_{\text{corr}}$  e  $E_p$  obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica para soldagem MIG/MAG

| Energia (kJ/mm) | Região | $E_{\text{corr}}$ (V) | $E_p$ , proteção (V) |
|-----------------|--------|-----------------------|----------------------|
| 0,5             | ZAC    | -0,10±0,05            | 0,96±0,02            |
|                 | ZF     | -0,10±0,04            | 0,94±0,01            |
| 1,0             | ZAC    | -0,08±0,06            | 0,91±0,01            |
|                 | ZF     | -0,15±0,03            | 0,95±0,01            |
| 2,0             | ZAC    | -0,08±0,06            | 0,99±0,00            |
|                 | ZF     | -0,09±0,05            | 0,99±0,00            |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

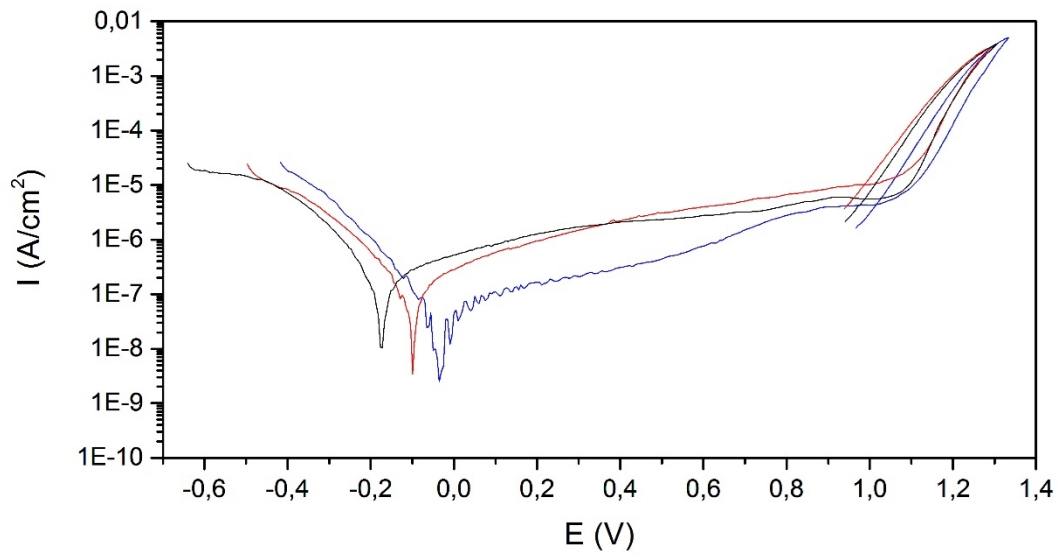
Foram calculados os valores de corrente e potencial de corrosão pela extrapolação da reta de Tafel. Para o potencial de pite, este foi determinado quando ocorre um súbito aumento no valor de corrente, é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. (WOLYNEC, 2013)

Para avaliar como os diferentes níveis de energia afetavam estatisticamente os parâmetros de densidade de correntes e os potenciais de corrosão foram feitos gráficos para as regiões de ZAC e ZF apresentadas na Figura 92.

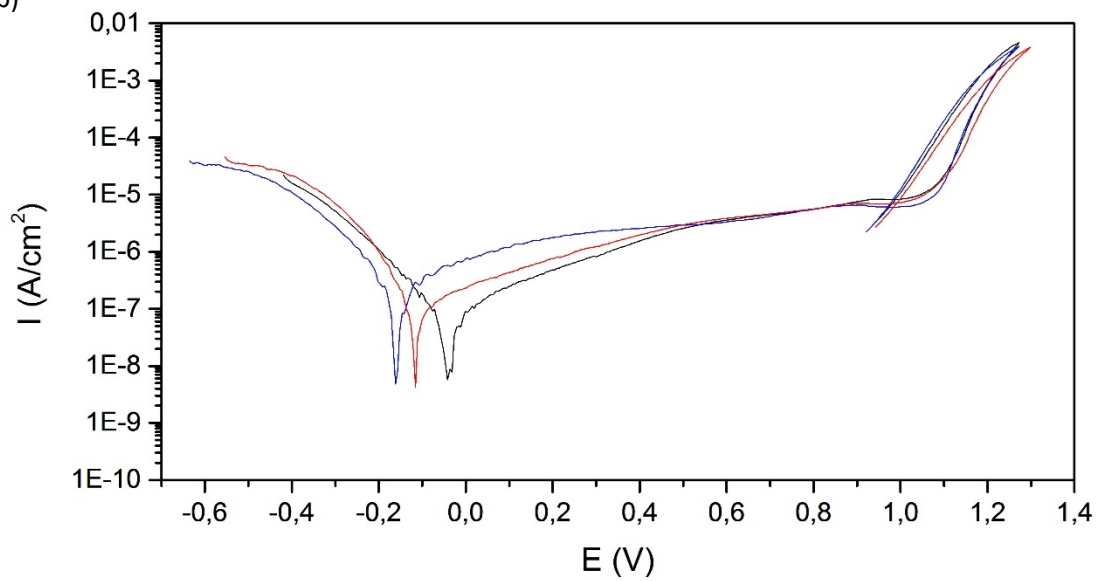
É possível perceber na Figura 92a que a condição de maior resistência à corrosão na região da ZAC é na energia de 1,0 kJ/mm que alcançou níveis menores de corrente, que confirma juntamente com o ensaio de TCP, em que essa condição obteve maiores temperaturas de pite, e foi, portanto, a mais resistente em ambas as técnicas.

Figura 89: Polarização do AISD como soldado na energia de 0,5kJ/mm. a) ZAC; b) ZF.

a)



b)

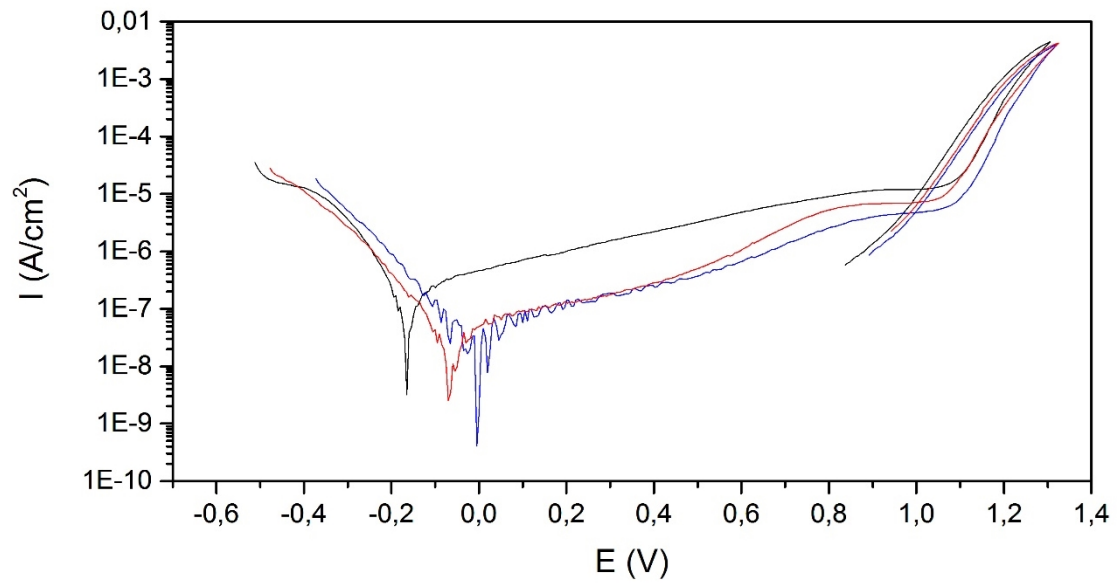


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

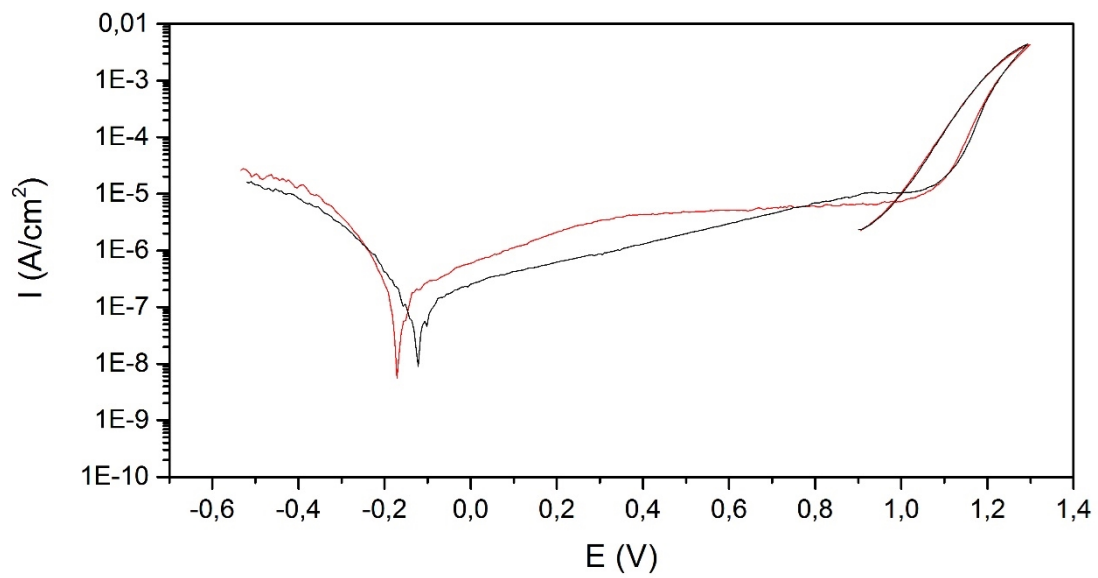


Figura 90: Polarização do AISD como soldado na energia de 1,0kJ/mm. a) ZAC; b) ZF.

a)



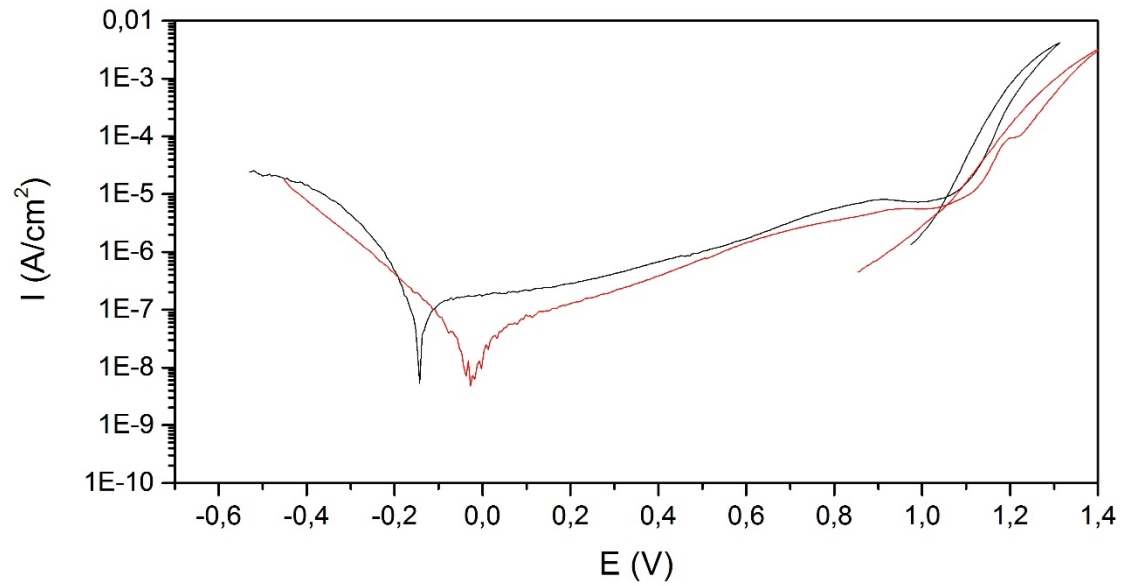
b)



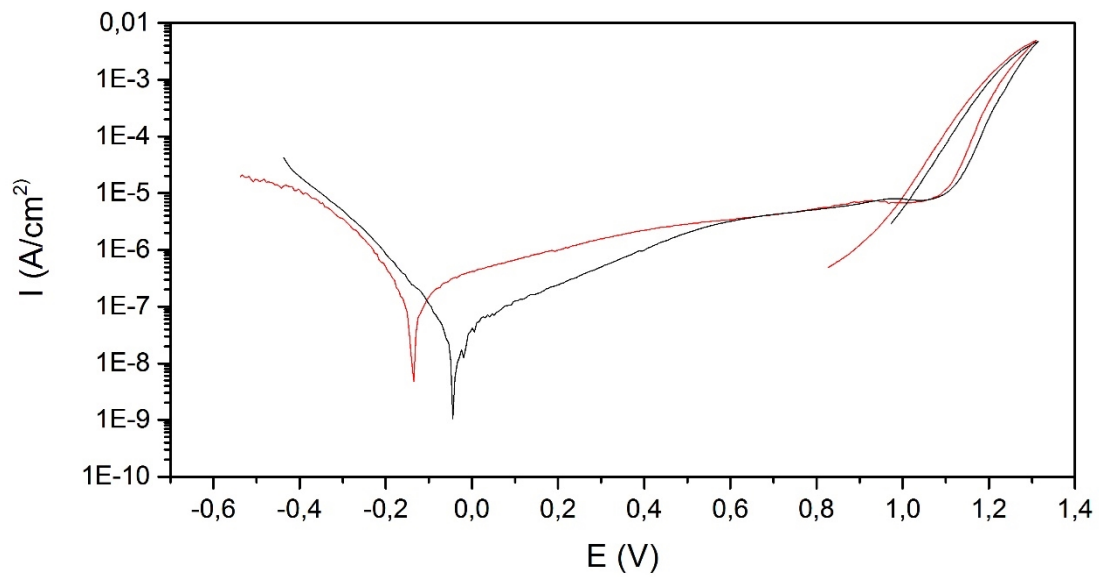
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 91: Polarização do AISD como soldado na energia de 2,0 kJ/mm. a) ZAC; b) ZF.

a)



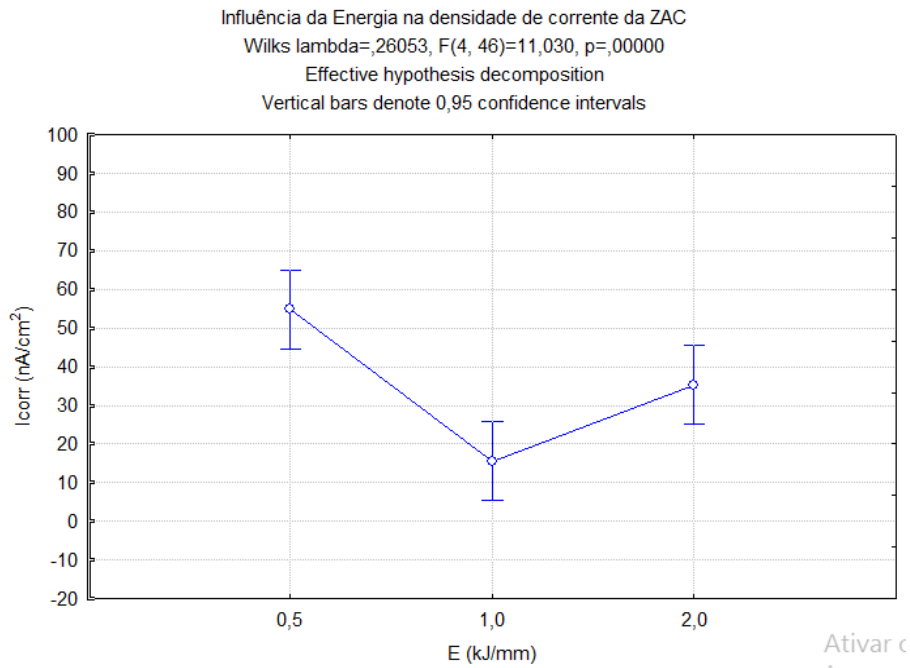
b)



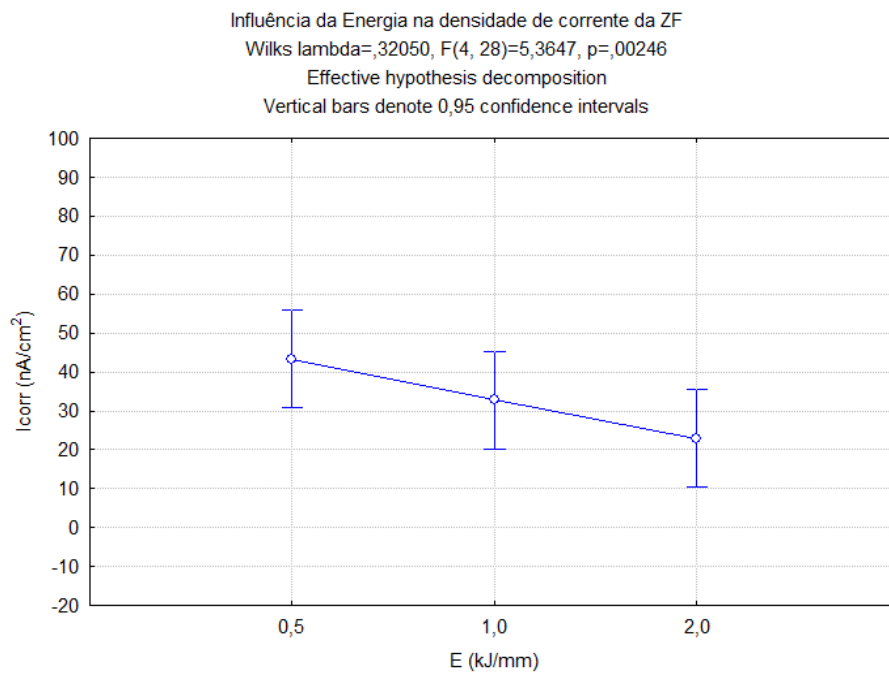
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 92: Influência da Energia nos parâmetros eletroquímicos. a)  $I_{corr}$  da ZAC. b)  $I_{corr}$  da ZF. c)  $E_{corr}$  na ZAC. d)  $E_{corr}$  da ZF

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 92b pode-se observar que para a região de ZF que a densidade de corrente diminui com o aumento da energia de soldagem, sendo, portanto, a energia de 2kJ/mm a mais resistente para essa condição, esse resultado corrobora juntamente com o ensaio de G48 que a região de ZF foi pouco atacada e de TCP, em que a amostra

alcançou altos valores de temperatura de pite, além de em uma das amostras não ser possível determinar esse valor.

#### 5.4.5.2 Simulação com a Gleeble

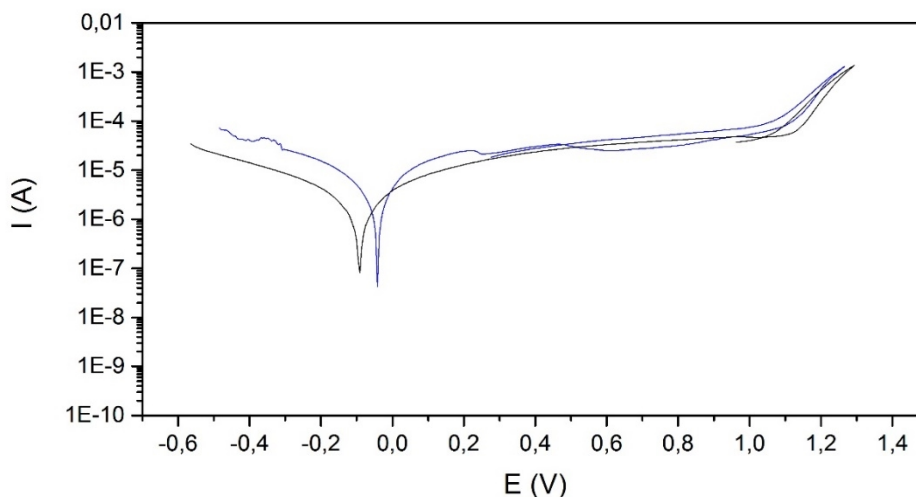
Para a polarização potenciodinâmica com a ZAC simulada pela Gleeble os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 93, para cada energia avaliada. Foram determinados os valores dos potenciais de  $E_{\text{corr}}$  e  $E_p$  que estão apresentados na Tabela 22, em que é possível perceber que os valores estão próximos e dentro da faixa encontrada para a soldagem GMAW, apenas na condição de 2,0 kJ/mm que apresentou um valor maior de  $E_{\text{corr}}$  e maior desvio entre os valores, porém com média dentro da faixa de potencial de -0,2V.

Por meio do software ANOVA foram obtidos os valores de potencial e corrente de corrosão no qual foram realizados a extrapolação da reta de Tafel em três medidas para cada curva, logo após foram analisadas estatisticamente os resultados obtidos conforme mostrados na Figura 94. Assim como o material soldado, a ZAC simulada na Gleeble obteve como resultados a maior resistência à corrosão para a região da ZAC para a energia de 1,0 kJ/mm.

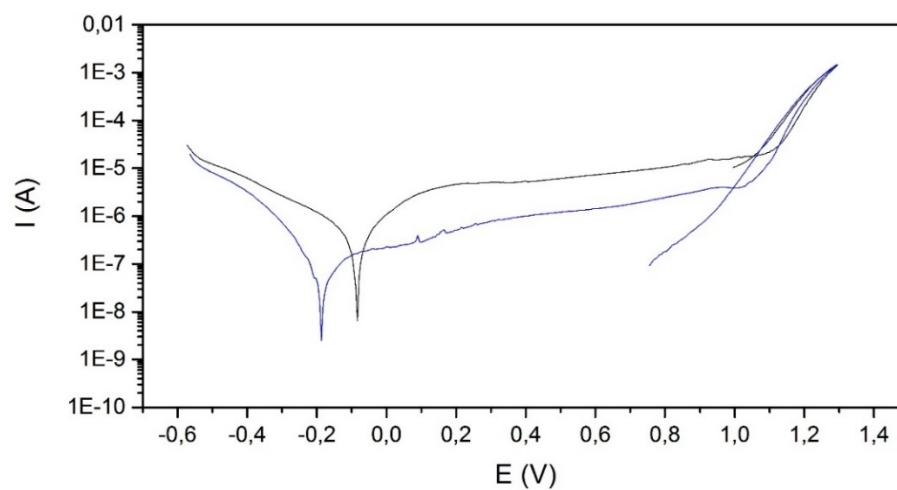
Pode-se perceber que mesmo a extensão da ZAC para o material soldado por GMAW sendo estreita, os ensaios de corrosão obtiveram o mesmo comportamento da ZAC simulada, que possuía uma extensão maior e mais fácil de delimitar durante o ensaio de polarização.

Figura 93: Gráficos do ensaio de polarização potenciodinâmica. a)0,5 kJ/mm; b)1,0 kJ/mm; c)2,0 kJ/mm.

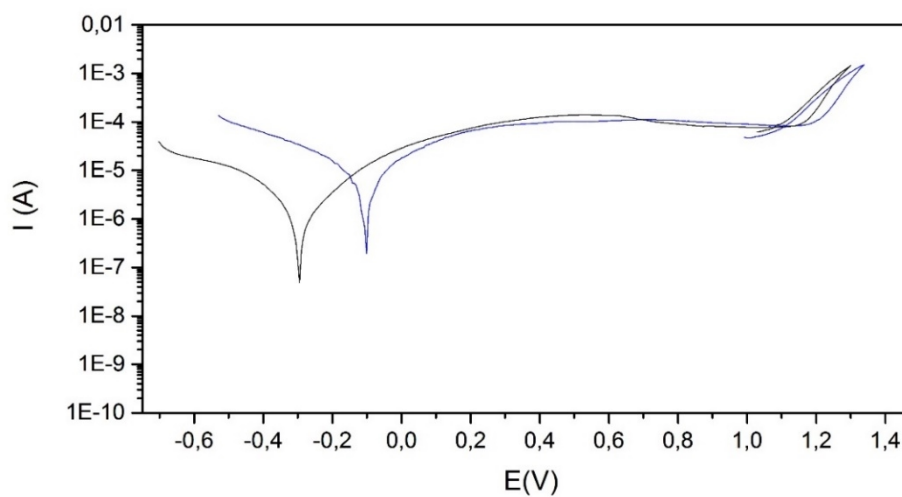
a)



b)



c)



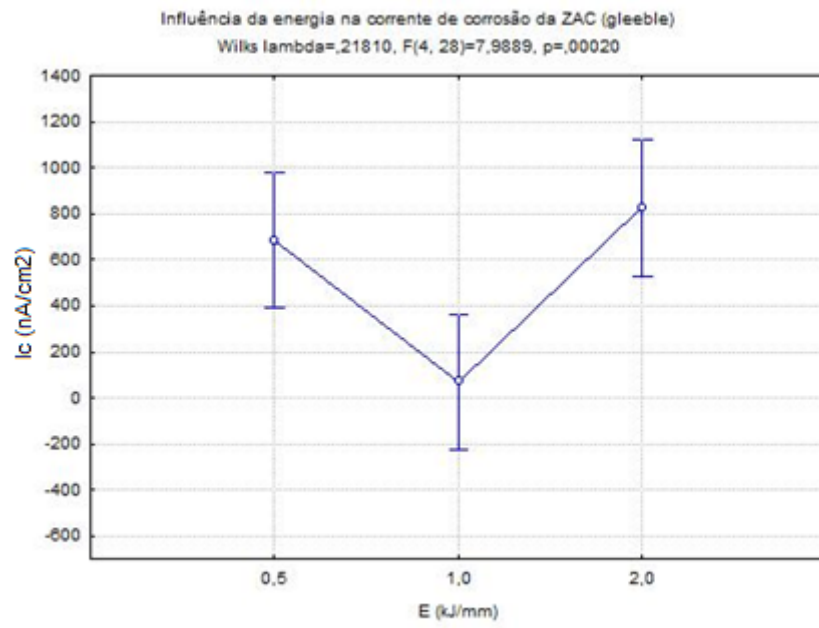
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 22: Parâmetros de  $E_{\text{corr}}$  e  $E_p$  médios obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica para Gleeble

| Energia (kJ/mm) | $E_{\text{corr}}$ (V) | $E_p$ , pite (V) |
|-----------------|-----------------------|------------------|
| 0,5             | $-0,07 \pm 0,03$      | $0,98 \pm 0,02$  |
| 1,0             | $-0,13 \pm 0,05$      | $0,96 \pm 0,01$  |
| 2,0             | $-0,20 \pm 0,09$      | $1,03 \pm 0,01$  |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 94: Análise estatística da densidade de corrente de corrosão na ZAC da Gleeble.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

## 6. RESULTADOS DO AISD SOLDADO E TRATADO TERMICAMENTE À 475°C

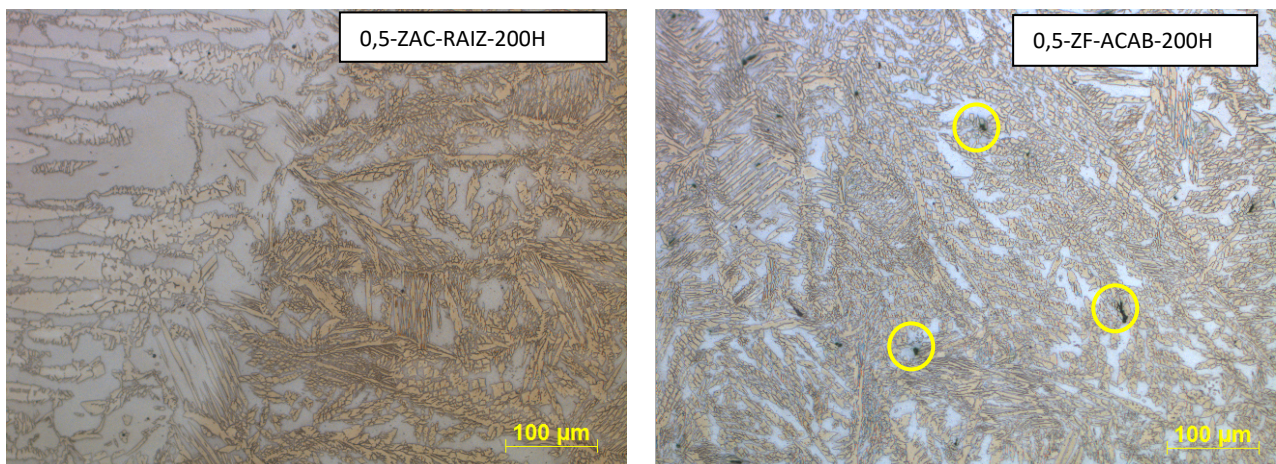
### 6.1 Microestrutura

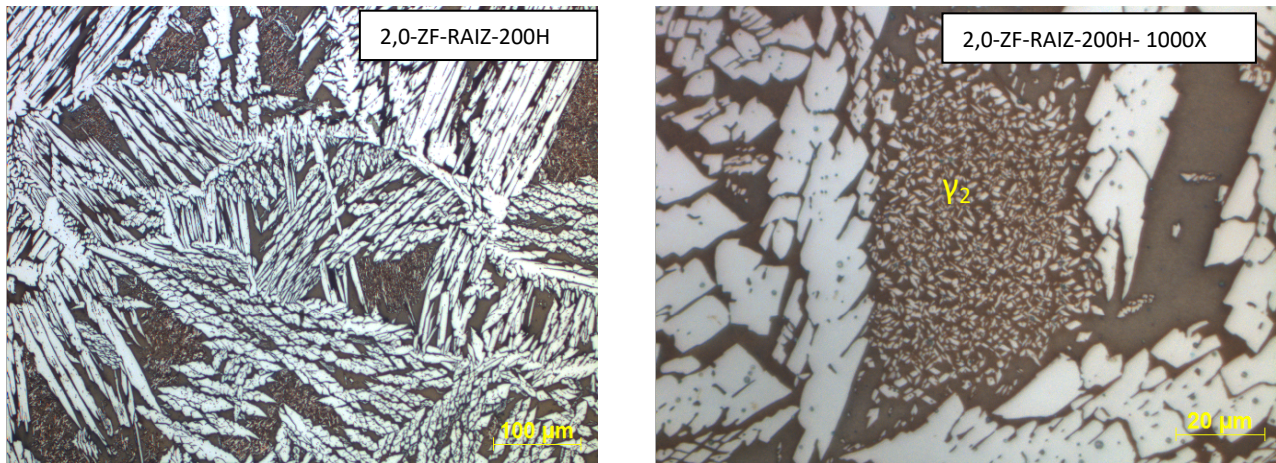
#### 6.1.1 Caracterização Microestrutural – MO

As amostras tratadas termicamente foram preparadas, atacadas e analisadas por MO para verificar se houve alguma alteração na microestrutura, dissolução ou precipitação de fases.

Algumas destas microestruturas estão apresentadas na Figura 95. É possível observar a não ocorrência de modificações na microestrutura, perceptíveis para esta forma de visualização, apresentando a microestrutura característica do AISD, com presença das fases que compõem a matriz duplex (ferrita e austenita), inclusões não-metálicas indicadas nas imagem circuladas, austenita secundária e nitretos de cromo, como já mencionado na parte que analisou o material em sua condição como soldada.

Figura 95: Microestruturas do AISD soldado e tratado termicamente, analisado por MO. a) 0,5 kJ tratado por 200 horas região ZAC da raiz. b) 0,5 kJ tratado por 200 horas região ZF do acabamento. c) 2,0 kJ tratado por 200 horas região ZF da raiz. d) item c ampliado em 1000x



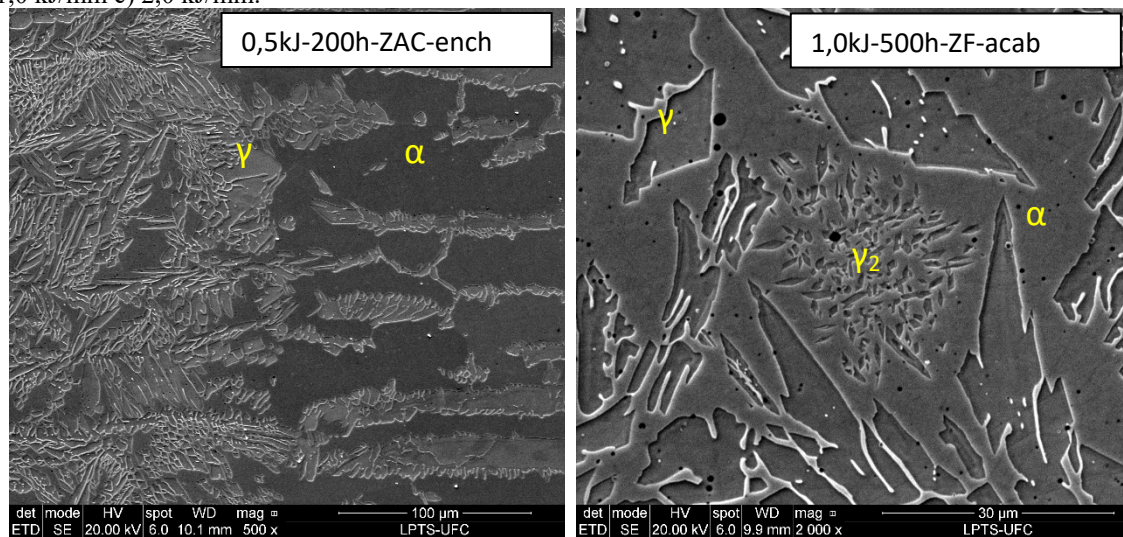


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

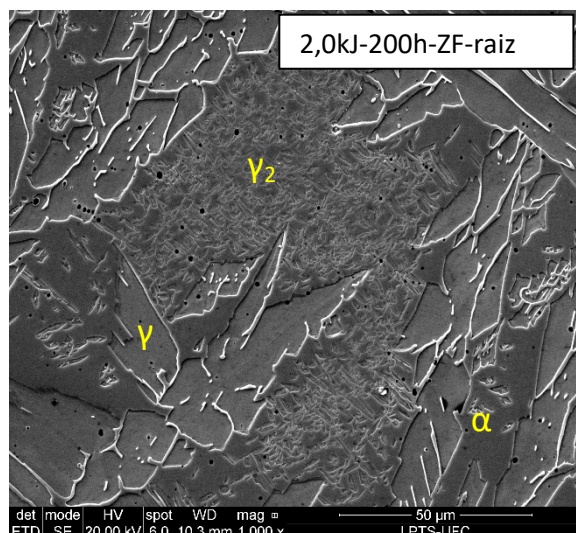
### 6.1.2 Caracterização Microestrutural – MEV

As microestruturas analisadas por MEV obtiveram o mesmo comportamento quando comparado com o material soldado, como pode ser visto na Figura 96, a presença das fases vistas anteriormente.

Figura 96: Microestruturas do AISD soldado e tratado termicamente analisado por MEV. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm c) 2,0 kJ/mm.







FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foram encontradas regiões com presença de austenita secundária principalmente nas ZF das amostras tratadas, esta fase deletéria foi encontrada em pequenas ilhas para as condições de 1,0kJ/mm nos tempos de tratamento, sendo mais abundante e maiores nas condições de tratamento para a maior energia (2,0 kJ/mm).

Foram realizadas algumas análises de composição química na fase austenita secundária encontrada no material, mas não foi possível medir a composição desta fase principalmente para as menores energias, pois as ilhas eram muito pequenas e em algumas regiões do material, e quando realizado o EDS a composição encontrada era próxima da matriz do material.

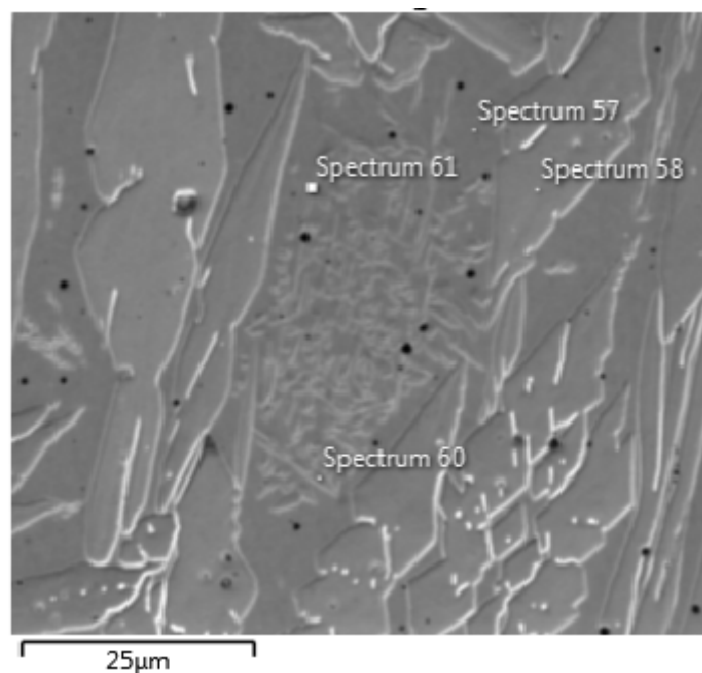
Para a condição de maior energia, de 2,0 kJ/mm, conforme mostrado na Figura 97e na Tabela 23, tem-se que na ZF a composição do enchimento é muito semelhante quando próximas a austenita secundária, sendo que esta fase apresentou menores valores de cromo e molibdênio quando comparadas com as demais e maiores valores de níquel que as fases ferrita e austenita.

Tabela 23: Composição química do AISD soldado a 2 kJ/mm tratado por 200 horas na região de ZF do enchimento (% massa)

|                  | Ponto | Si   | Cr    | Mn   | Fe    | Ni    | Mo   |
|------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|
| Ferrita          | 57    | 0,3  | 24,62 | 0,39 | 62,18 | 8,69  | 3,88 |
| Austenita        | 58    | 0,38 | 24,28 | 0,69 | 6,14  | 9,34  | 3,9  |
| Aust. Secundária | 61    | 0,27 | 21,56 | 0,53 | 61,42 | 13,55 | 2,66 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 97: Composição química para AISD soldado 2,0 kJ/mm tratado por 200 horas na região de ZF enchimento



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

### 6.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

#### 6.1.3.1 Amostras soldadas após tratamento térmico de 100 horas

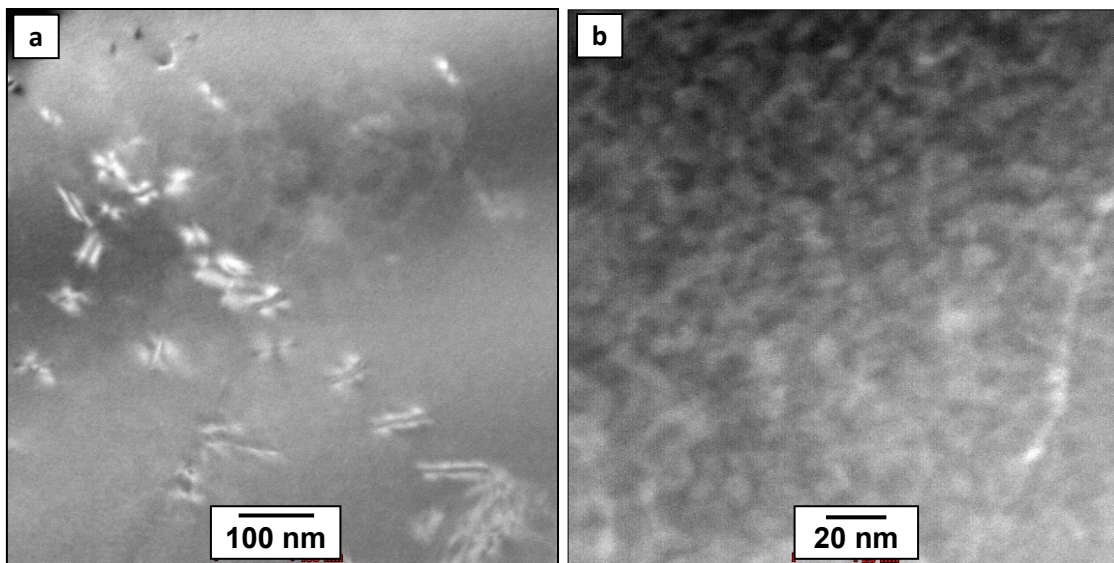
##### 6.1.3.1.1 Metal de base

Para a amostra soldada a 1,0kJ/mm tratada termicamente por 100 horas na região de MB, tem-se a Figura 98, que mostra a microestrutura do ASID em campo escuro revelando a presença de precipitados nanométricos na matriz ferrítica. Além disso na Figura 98b que se encontra em alta magnificação é possível observar a diferença de contraste dentro da fase ferrítica indicando a decomposição espinodal da fase  $\alpha'$  e fase  $\alpha''$ .

HÄTTESTRAND *et al* (2009) ao analisar tubos de UNS S32750, na condição apenas tratada termicamente na temperatura de 500°C por 48 horas e com deformação de 15%, mostrado na Figura 99a encontraram regiões com variações de contraste semelhante ao encontrados nesse trabalho e associaram ao fenômeno de decomposição espinodal, para baixos tempos de tratamento de 3h e com e sem deformação esse fenômeno não foi visualizado.

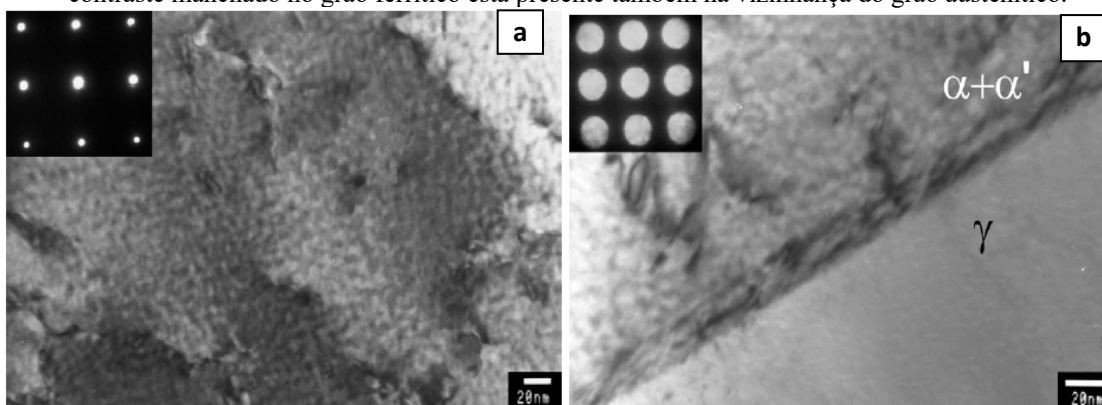
Na Figura 99b foi visto no limite das fases ferrita/ austenita que a decomposição espinoidal só ocorreu apenas na fase ferrítica do AISD em que o contraste foi visualizado na vizinhança imediata da fase austenita indo em direção a fase ferrítica.

Figura 98: STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) da amostra de aço superduplex 2507 BM com TT de 100 h mostrando (a) precipitados nanométricos na matriz de ferrita (Fe- $\alpha$ ) e ao fundo a variação de contraste em torno de domínios referente à separação de fases entre  $\alpha'$ /  $\alpha''$ . (b) em alta magnificação a variação de contraste em torno de domínios na escala de  $\sim 10$  nm da decomposição espinodal das fases  $\alpha'$ /  $\alpha''$  na matriz de ferrita.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 99: AISD UNS S32750 deformado a 15% e tratado termicamente em 500°C por 48 horas. a) grão ferrítico alinhado com o feixe de elétrons, paralelo à direção cristalográfica 001, como contraste manchado indicando a presença da decomposição espinoidal. b) Limite da fase ferrita/austenita, o contraste manchado no grão ferrítico está presente também na vizinhança do grão austenítico.

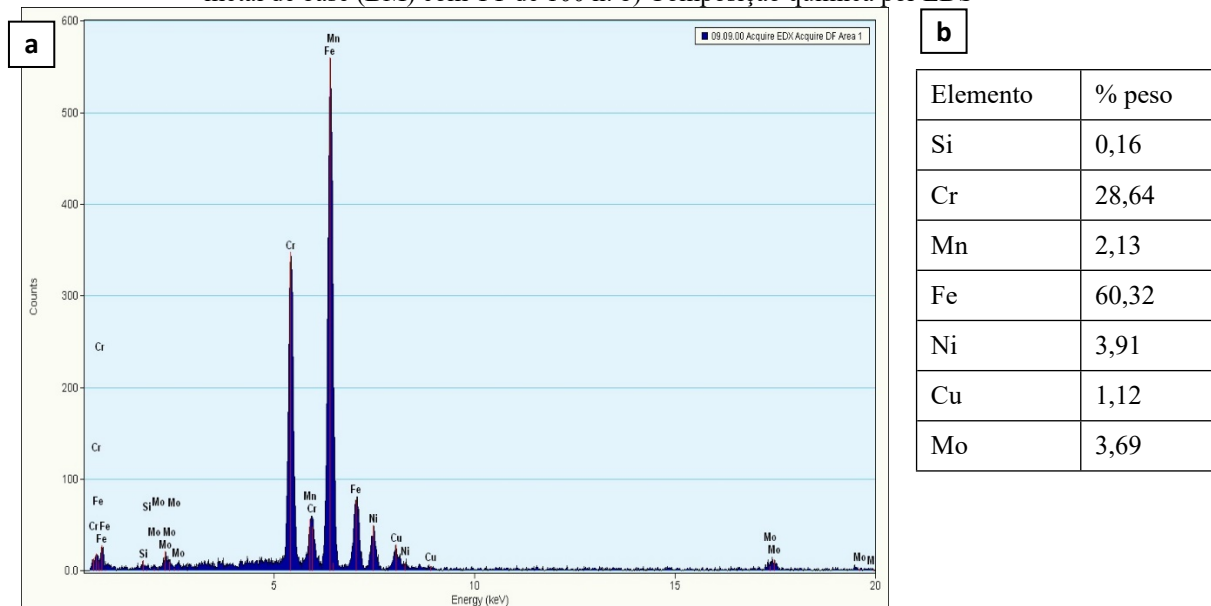


FONTE: HÄTTESTRAND *et al* (2009)

Foi realizado EDS da região de MB, mostrado na Figura 100, em que foram identificados os mesmos elementos incluindo o cobre com intensidades de picos menores quando comparado ao MB sem tratamento. A composição química referente a análise de

EDS está apresentada na Figura 100b que mostra um maior valor de cromo e um menor valor de níquel quando comparado com o MB sem tratamento térmico.

Figura 100: a) Espectro de EDS em modo TEM da composição geral da amostra de aço superduplex 2507 metal de base (BM) com TT de 100 h. b) Composição química por EDS



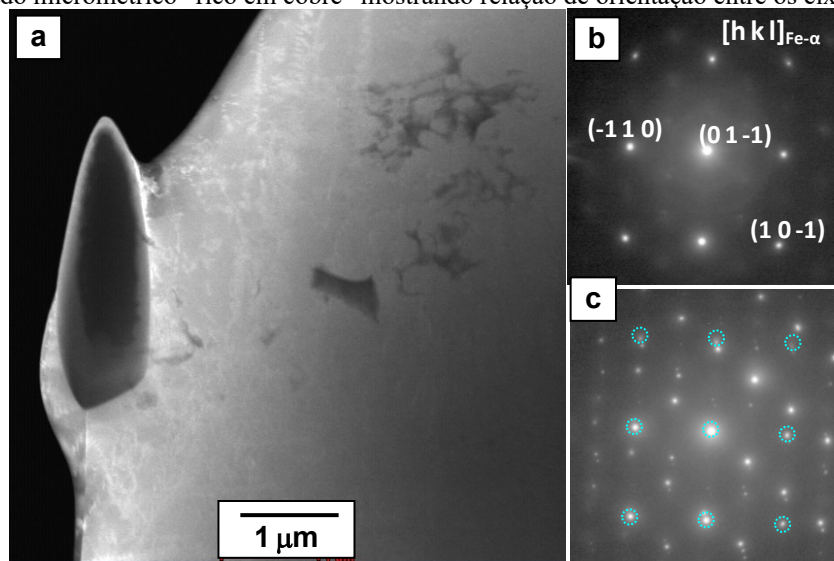
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Foi analisada outra região da amostra de MB tratada por 100 horas, mostrada na Figura 101. Foram analisadas as regiões da matriz ferrítica onde é possível observar a presença de precipitados, e dentro do precipitado micrométrico com morfologia alongada e semelhante a encontrada no MB sem tratamento térmico.

Além disso foi realizado a difração de elétrons tanto na matriz ferrítica como mostrado na Figura 101b, assim como no precipitado alongado como mostrado na Figura 101c, em que a matriz ferrítica foi circulada e o padrão restante corresponde ao precipitado.

Foi realizado uma análise de EDS na região da matriz ferrítica, na matriz austenítica e dentro do precipitado conforme mostrado na Tabela 24, na qual é possível perceber que a matriz ferrítica está enriquecida em cromo e pobre em níquel, que a fase austenítica está com composição semelhante ao AISD visto anteriormente, indicando que não sofreu alterações. Para o precipitado de morfologia alongada sua composição química indica que é rico em cobre, contendo ainda níquel e zinco na sua composição, e com valores de cromo e molibdênio muito abaixo dos valores nominais para a matriz do aço.

Figura 101: Imagem de STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) em baixa magnificação mostrando precipitados micrométricos na matriz ferrita. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SADP) na matriz de ferrita mostrando para o eixo de zona  $[hkl]_{Fe-\alpha}$ . (c) SADP da matriz + precipitado micrométrico “rico em cobre” mostrando relação de orientação entre os eixos de zona



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR.

Tabela 24: Composição química por EDS das fases ferrítica e austenítica e do precipitado com morfologia alongada.

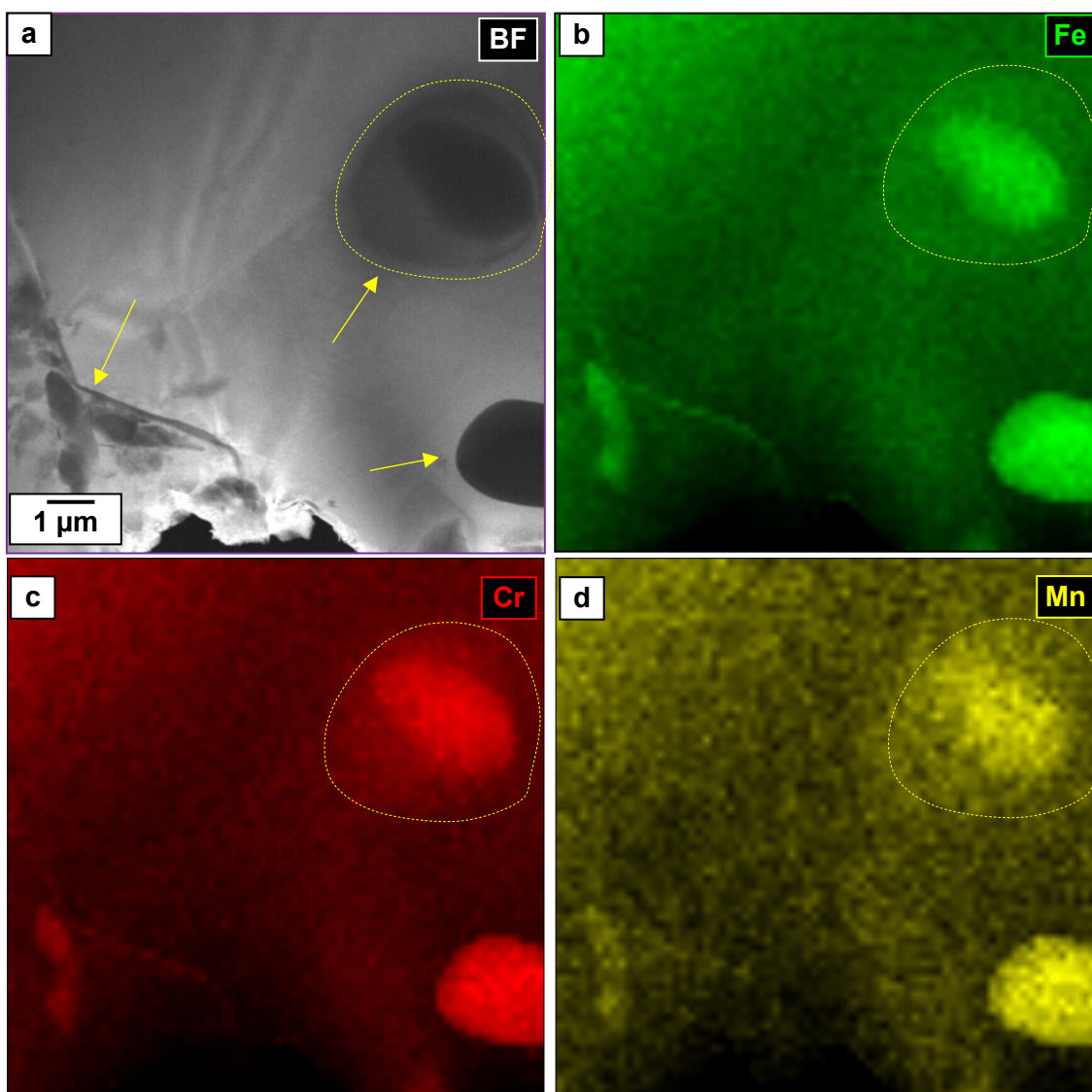
| Elemento químico | % peso (fase ferrita) | % peso (fase austenita) | % peso (precipitado) |
|------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| Si               | 0,35                  | 0                       | 0                    |
| Cr               | 30,85                 | 26,74                   | 7,05                 |
| Mn               | 1,79                  | 3,06                    | 0,13                 |
| Fe               | 58,55                 | 56,73                   | 15,43                |
| Ni               | 3,33                  | 6,34                    | 16,29                |
| Cu               | 1,57                  | 1,92                    | 46,85                |
| Zn               | 0,22                  | 0,37                    | 13,95                |
| Mo               | 3,30                  | 4,80                    | 0,26                 |

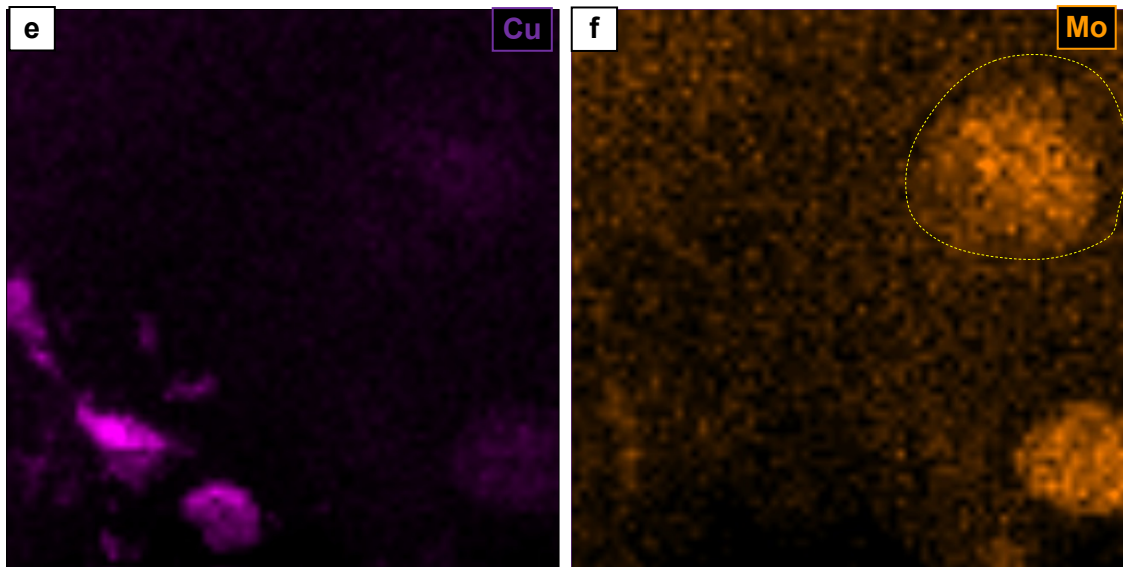
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foi realizado um mapa de composição química para avaliar a distribuição dos elementos químicos na matriz e no precipitado encontrado, conforme mostrado na Figura 102. A matriz de uma forma geral possui os elementos visto nas composições químicas já realizadas, como Fe, Cr, Mo, Mn dispersos uniformemente em sua extensão.

Na Figura 102 pode-se perceber a diferença dos precipitados na matriz sinalizados na imagem, em que os mais arredondados estão enriquecidos em Fe, Cr, Mo e Mn, enquanto que os precipitados alongados estão enriquecidos principalmente em Fe e Cr. Além disso, um dos precipitados arredondados apresentam uma estrutura do tipo núcleo-casca, conforme indicado na Figura 102, sendo o núcleo formado principalmente por Cr, Fe e Mn, enquanto a casca aparenta ser principalmente constituída por Mo. Perto destes precipitados alongados, ricos em Fe e Cr, há uma região enriquecida em cobre (Cu). A análise de EDS indicou que tais precipitados não apresentam quantidades expressivas dos elementos Cr, Fe, Ni e Mo.

Figura 102– Imagem de STEM em modo (a) campo escuro anelar (ADF) em baixa magnificação da amostra de aço superduplex 2507 BM com TT de 100 h mostrando precipitados micrométricos dispersos na matriz. b) Mapeamento químico de EDS para elemento Fe. c) Cr. d) Mn. e) Cu. f) Mo



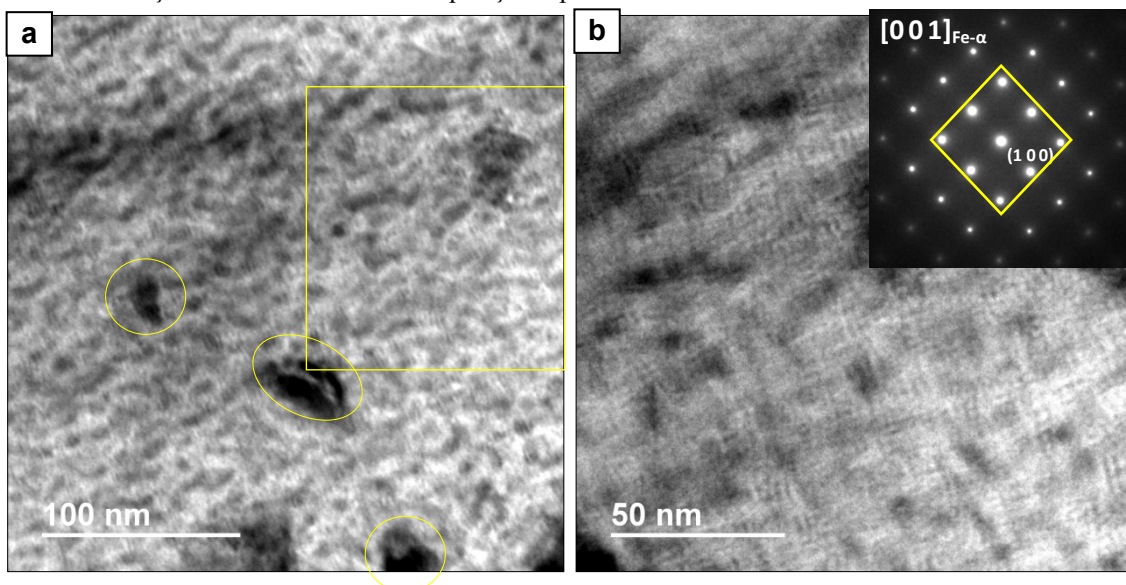


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

### 6.1.3.1.2 Zona Fundida

Para a região de ZF do AISD soldado e tratado por 100 horas tem-se na Figura 103 a imagem por TEM em campo claro em que é possível ver a precipitação nanométrica e a diferença de contraste dentro da matriz ferrítica, indicando a separação das fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  por decomposição espinodal.

Figura 103: TEM em modo (a) campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 ZF com TT de 100 horas mostrando (a) precipitados nanométricos na matriz de ferrita ( $\text{Fe-}\alpha$ ) e ao fundo a variação de contraste em torno de domínios referente à separação de fases entre  $\alpha'$  /  $\alpha''$ . (b) em maior magnificação a variação dos domínios da decomposição espinodal das fases  $\alpha'$  /  $\alpha''$  na escala de  $\sim 10$  nm.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

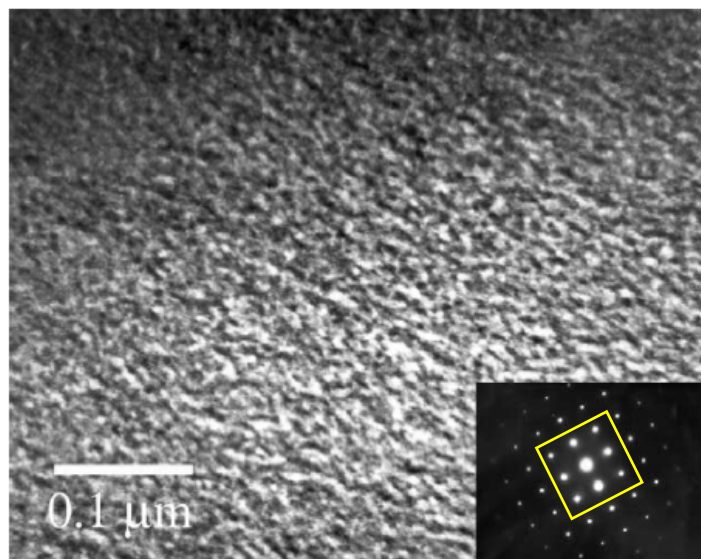
É possível observar que a diferença de contraste na matriz ferrítica da região de ZF este contraste e a separação das fases é mais nítida quando comparado à região de

MB, mostrado na Figura 98a, com mesma magnificação, em escala com 100 nm, não é possível perceber a diferença de contraste, apenas quando observado em mais alta magnificação, referente a escala da ordem de 20 nm é que torna-se possível observar um indício da separação das fases (Figura 98b). Este resultado é importantíssimo, pois comprova de fato a maior cinética de decomposição espinodal para a ferrita presente na zona fundida, em comparação com a ferrita do metal base. Além disso, tal observação nos permite correlacionar as alterações na microestrutura com as diferenças de ataque corrosivo entre a zona fundida e o metal base.

Além disso, obtive o padrão de difração da matriz ferrítica contendo as fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$ , com estrutura de cúbica de corpo centrado (CCC) e com parâmetro de rede com cerca de 2,90 Å. Por se tratarem de duas fases com uma mesma estrutura cristalina, orientação e quase o mesmo parâmetro de rede, o respectivo padrão de difração não consegue distinguir as fases presentes, apresentando um único padrão de difração de elétrons para a amostra de ZF tratada por 100 horas, que pode ser visualizado na Figura 103b.

No trabalho de PARK & KNOW (2002) eles visualizaram por TEM a microestrutura do aço 24,6Cr-6,60Ni-3,12Mo tratado por 300 horas em 475°C, conforme mostrado na Figura 104. Com base no contraste apresentado na imagem os autores associaram à decomposição espinodal da ferrita para a formação das fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$ . Os autores também reportaram haver somente um padrão de difração de elétrons referente à matriz contendo ambas as fases ( $\alpha'$  e  $\alpha''$ ).

Figura 104: Imagem por TEM campo claro e padrão de difração de área selecionada para eixo de zona [0 0 1] em liga 3Mo envelhecida por 300 h a 475°C.



FONTE: PARK E KNOW, 2002.

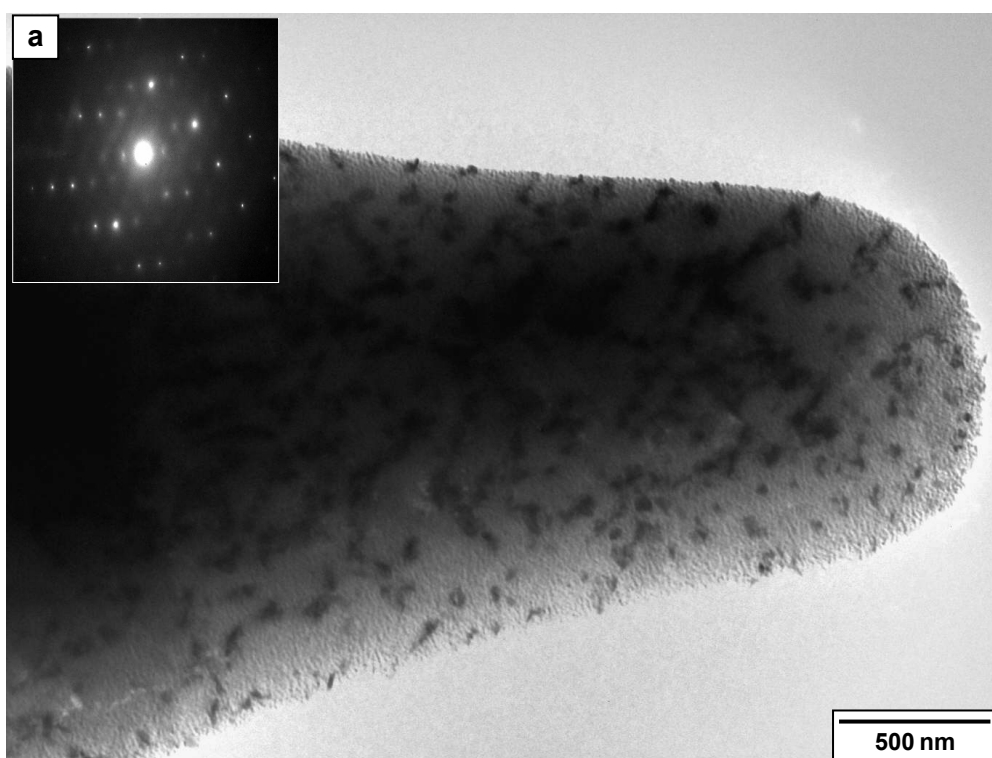


### 6.1.3.2 Amostras soldada após tratamento térmico de 500 horas

#### 6.1.3.2.1 Metal de Base

Para a condição de AISD soldada a 1,0 kJ/mm e tratado por 500 horas, as análises realizadas em amostras extraídas da região de metal de base, sem qualquer interferência do ciclo térmico de soldagem, indicou um comportamento diferente apresentado pela microestrutura. Na Figura 105 é apresentada uma imagem de MET em campo claro, assim como seu padrão de difração de elétrons de área selecionada. É possível observar claramente o padrão de contraste característico da precipitação da fase  $\alpha'$ , assim como a presença de uma nova fase nanométrica, com morfologia variando entre poligonal e alongada, denotada por um intenso contraste em relação à matriz, sendo esta distribuída ao longo de toda a matriz ferrítica.

Figura 105: TEM em modo (a) campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 MB com TT de 500 h mostrando em baixa magnificação (a) microestrutura geral em um grão de ferrita (Fe- $\alpha$ ). (b) em maior magnificação precipitados da ordem de 100 nm dispersos na matriz de ferrita e ao fundo os domínios da decomposição espinodal das fases  $\alpha'$ /  $\alpha''$

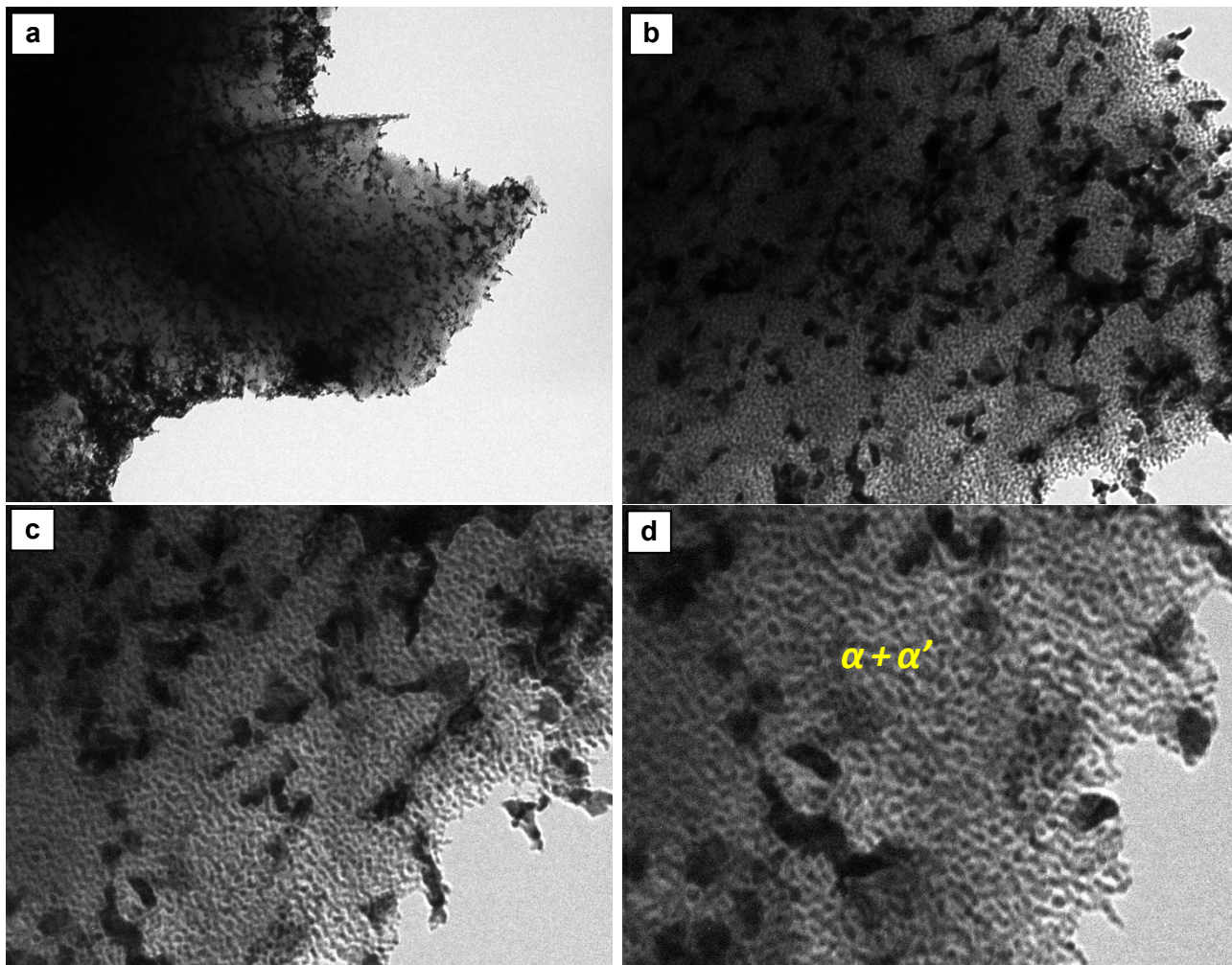




FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A de se considerar que tal precipitação somente foi percebida de maneira efetiva para a condição de 500 horas, sendo percebida alguma precipitação deste tipo de maneira incipiente para condições de menor tempo de exposição, como no caso de 100 horas. A análise realizada em uma outra região, mostrada na Figura 106, mostra novamente a presença desta fase, cuja morfologia em alguma medida se torna alongada, e que se encontra distribuída na microestrutura, no interior da fase ferrítica e coexistindo com as fases resultantes da decomposição espinoidal,  $\alpha'$  (rica em cromo) e  $\alpha''$  (rica em ferro).

Figura 106: TEM em modo campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 MB com TT de 500 h mostrando a presença de precipitados micrométricos dispersos na matriz ferrítica, e ao fundo os domínios da decomposição espinoidal das fases  $\alpha'$ / $\alpha''$ , em diferentes aumentos



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

#### 6.1.3.2.2 Zona Fundida

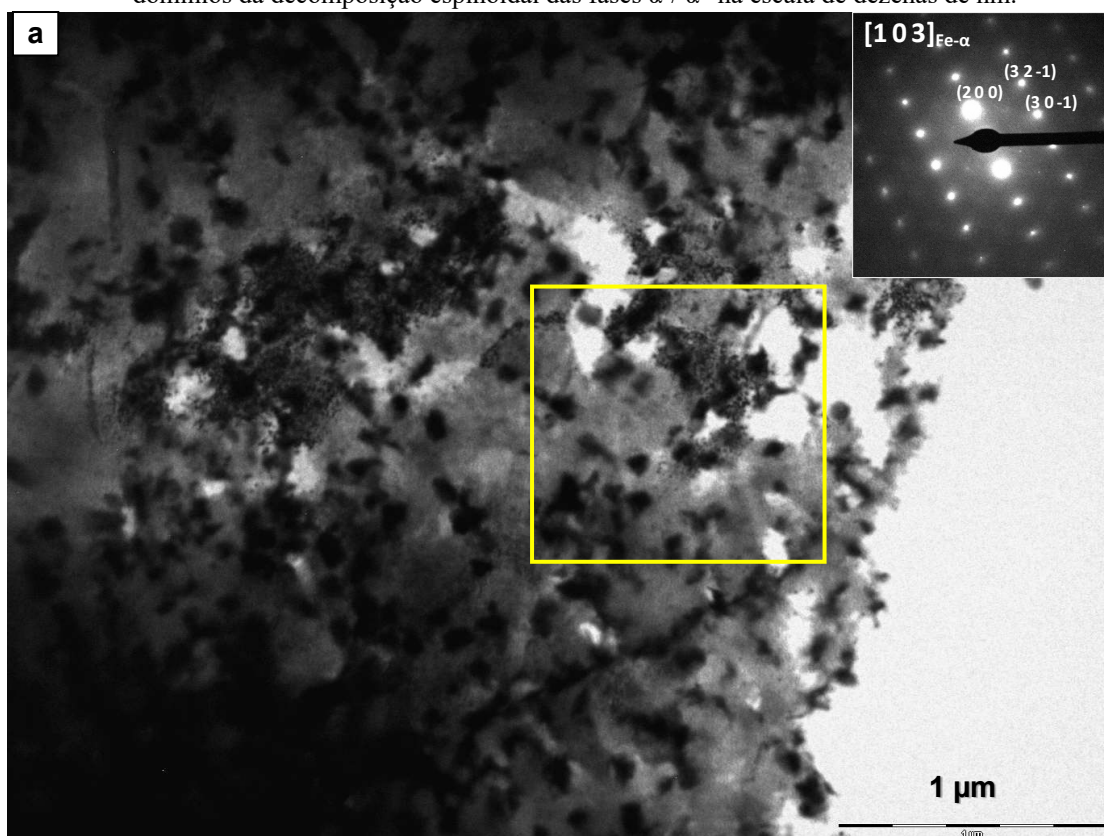
Para a região de ZF tem-se a imagem obtida por MET em campo claro, conforme mostrado na Figura 107. Com base nessa imagem é possível confirmar o mesmo comportamento anteriormente reportado para o metal base, em termos de precipitação de uma nova fase, para a zona fundida, em que no interior da matriz ferrítica foi possível observar uma significativa diferença de contraste pela presença de precipitados dispersos em tom mais escuro.

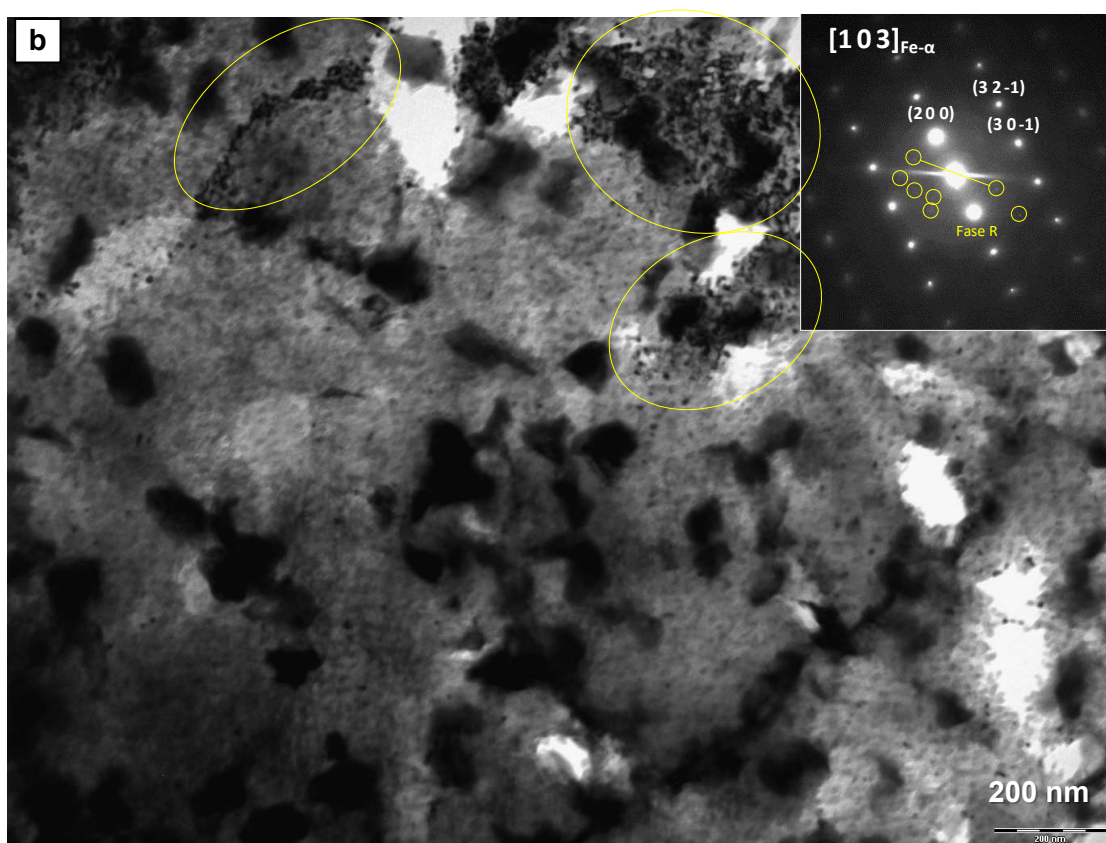
Comparando a região de metal de base para a condição de 500 horas com a condição de tratamento de 100 horas da mesma região vista anteriormente, pode-se

perceber que a precipitação da fase  $\alpha'$  ocorrera de maneira muito mais intensa e uniforme para o maior tempo de exposição.

Na Figura 107b tem-se uma ampliação da matriz ferrítica em que é possível observar melhor a distribuição dos precipitados com cerca de 100 nm e o contraste característico da decomposição espinodal com os domínios claros referentes a fase  $\alpha'$  e os domínios escuros referentes a fase  $\alpha''$ , conforme visto no trabalho de ORNEK *et al*, 2017. É possível inclusive identificar a existência de dois diferentes tipos de precipitados em termos de dimensão, sendo os maiores da ordem de 50 a 100 nm e outros com tamanho de aproximadamente 10 a 20 nm formando um emaranhado entorno dos precipitados maiores, como pode ser melhor observado na Figura 107b.

Figura 107: TEM em modo (a) campo claro (BF) da amostra de aço superduplex 2507 ZF com TT de 500 h mostrando em baixa magnificação (a) microestrutura geral em um grão de ferrita ( $\text{Fe-}\alpha$ ). (b) em maior magnificação precipitados da ordem de 100 nm dispersos na matriz de ferrita e ao fundo os domínios da decomposição espinoidal das fases  $\alpha'$ / $\alpha''$  na escala de dezenas de nm.

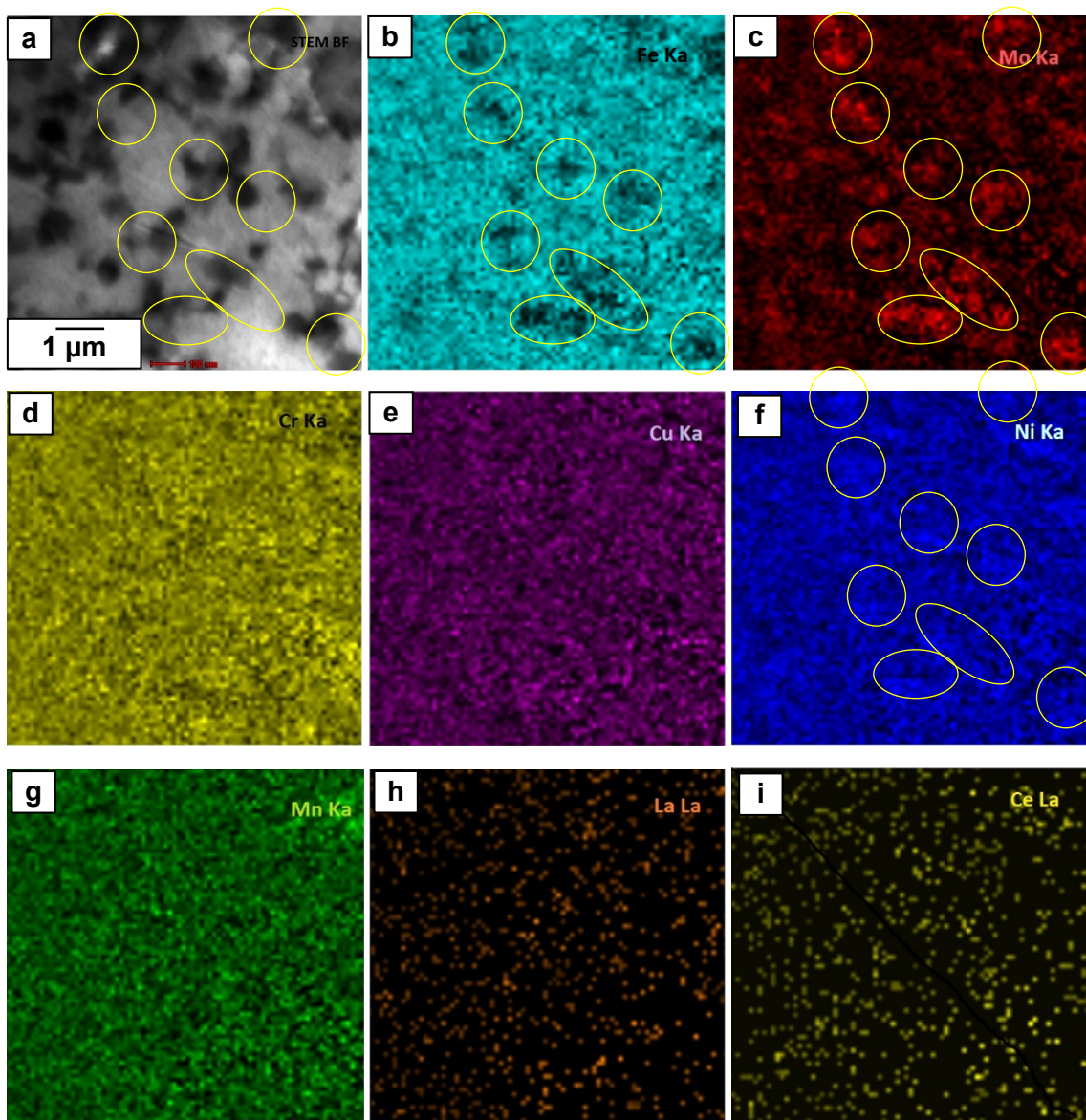




FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foi realizado mapeamento químico de EDS nas regiões em que se observou a presença destes precipitados nanométricos para tempos de envelhecimento de 500 horas. Na Figura 108 tem-se os mapas dos principais elementos de liga em que se observa que para as regiões circuladas, as quais correspondem aos precipitados visualizados como pontos enegrecidos na imagem de MET em campo claro, houve um aumento na intensidade de concentração dos elementos Cr, Ni e principalmente do Mo, além de algumas regiões empobrecidas em Fe, enquanto elementos como Mn, Ce e La estão distribuídos na matriz do AISD sem qualquer indicativo de concentração.

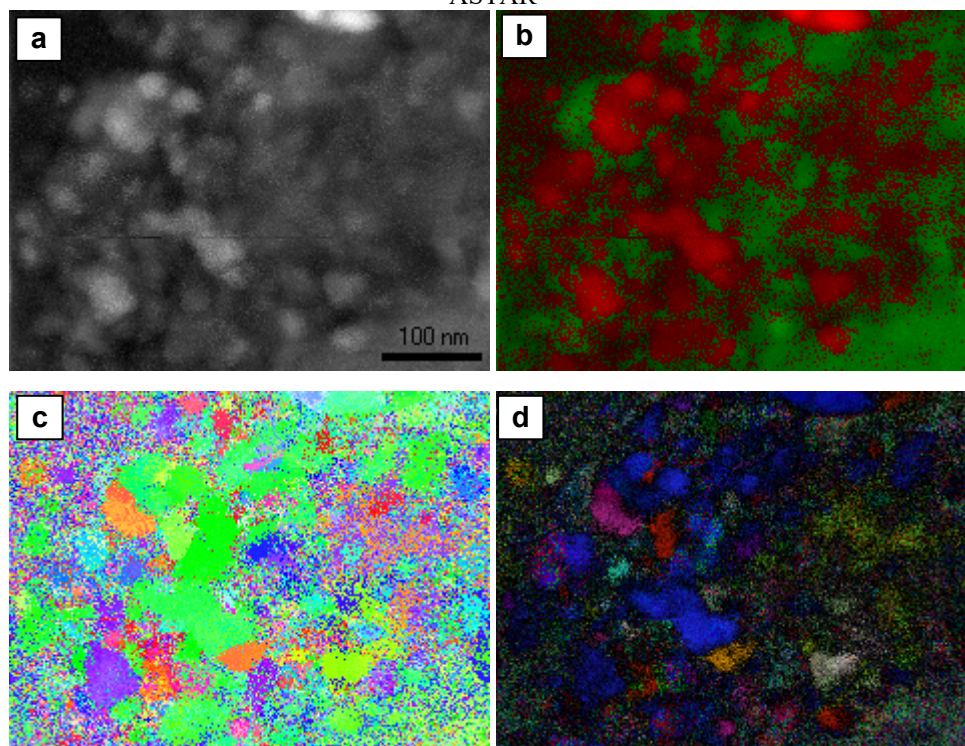
Figura 108:(a) e(b) Imagem de STEM em modo campo escuro da amostra do AISD 2507 na ZF com TT de 500 h (c) Mapeamento de raios-X, nas respectivas camadas de energia através de EDS dos elementos Fe-Ka, (d)Mo-Ka (e)Cr-Ka (f)Cu-Ka (g)Ni-Ka (h)Mg-Ka (i)La-La (j)Ce-La



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Análises de MET operando no modo STEM foram realizadas para a coleção de dados de difração de elétrons ponto a ponto e posterior tratamento pelo método ASTAR. Por este método foi possível a indexação das partículas nanométricas, com morfologia variando entre globular e lenticular e dimensão variando entre 40 e 100 nm, em boa medida com a estrutura cristalina e parâmetros de rede da Fase R, conforme apresentado na Figura 109, o que corrobora com os demais resultados obtidos por MET e EDS.

Figura 109: Imagem de STEM em modo campo escuro da amostra do AISD 2507 na ZF com TT de 500 h. a) de precipitados nanométricos dispersos na matriz ferrítica. b) c) d) Imagens tratadas pelo método ASTAR



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os resultados de MET apresentados neste ponto estão de acordo com o reportado na literatura para aços inoxidáveis superduplex. A presença desses precipitados tanto na interface da fase ferrita/austenita quanto no interior do grão ferrítico, com morfologia lenticular (ou em forma de plaqueta), já foi relatado e identificado como a fase R em alguns trabalhos na literatura (ÖRNEK *et al.*, 2017 e HWANG *et al.*, 2013, CUI *et al.* 1999).

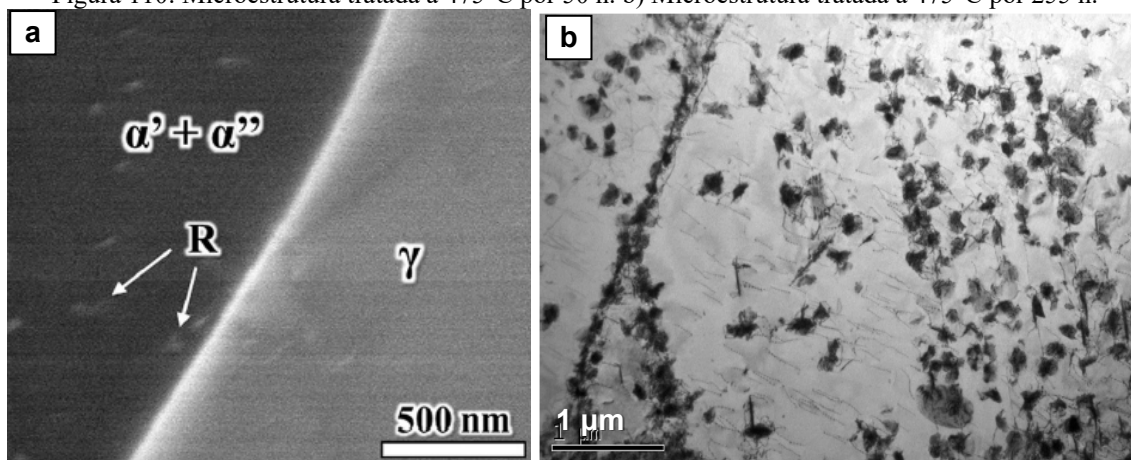
Segundo GUNN (2003) e NILSSON (1994), a fase R precipita em pequenas quantidades em temperaturas entre 550°C e 650°C. Entretanto, SMUK (2004) menciona que este intermetálico pode precipitar até em temperaturas tão altas quanto 700°C.

Este composto rico em Mo e Ni e pobre em Fe, pode possuir uma complicada estrutura cristalina hexagonal e romboédrica, respectivamente, com parâmetros de rede de  $a = 1,0903$  nm e  $c = 1,93342$  nm, com a célula unitária constituída de 159 átomos. Esta estrutura complexa torna bastante trabalhosa a indexação dos padrões de difração. (CUI *et al.*, 2000)

ORNET *et al.*, (2017) relatou a presença de precipitados da fase R para o tempo de tratamento térmico de 50 horas no AID 2205, em que seu tamanho pode variar de 20 a 50 nm, e está presente apenas na fase ferrítica, conforme pode ser observado na Figura 110a, em que a fase austenita está livre de precipitados.

Na Figura 110b é possível perceber uma grande quantidade de precipitados da fase R para o tempo de 225 horas, que apresentaram formatos em disco ou lenticular com tamanhos entre 50 e 400nm, nucleados nos sítios inter e intragranular, no interior dos grãos de ferrita e nos contornos de grão da ferrita.

Figura 110: Microestrutura tratada a 475°C por 50 h. b) Microestrutura tratada a 475°C por 255 h.



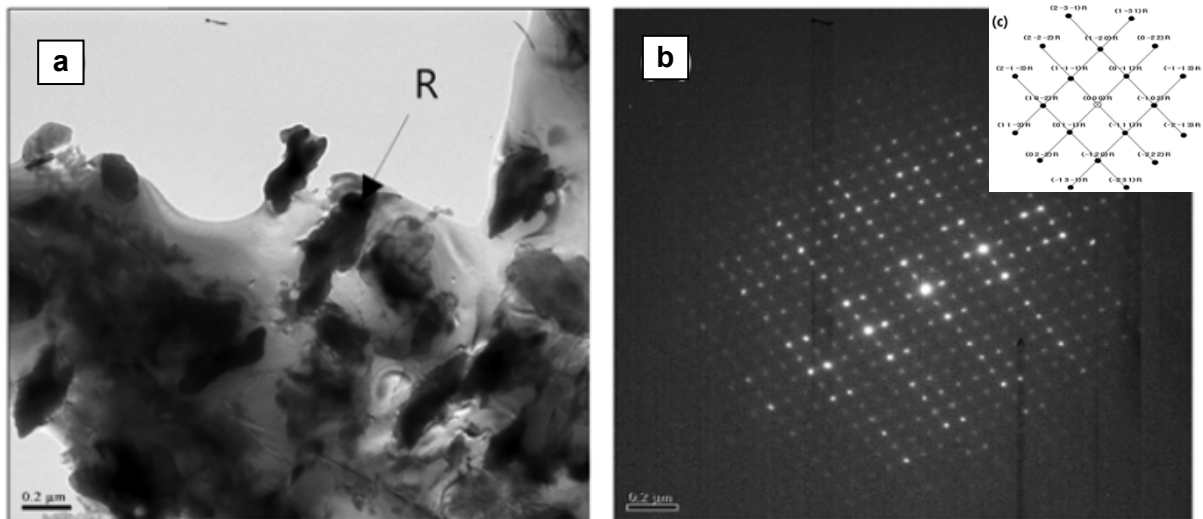
FONTE: ORNET *et al.*, 2017

No trabalho de HWANG *et al.* (2014), os autores observaram a precipitação de fase R no interior e na interface da fase ferrítica no AISD 2507, em que foi identificado a fase R e seu padrão de difração de elétrons, conforme mostrado na Figura 111, o mesmo encontrado na Figura 107.

Os autores observaram ainda que a fase R estava presente na microestrutura tratada por 600 °C por 1 hora. Além disso, é destacado que a precipitação da fase R pode induzir efeitos prejudiciais à tenacidade do aço inoxidável superduplex, no caso de tratamento de envelhecimento abaixo de 650 °C.



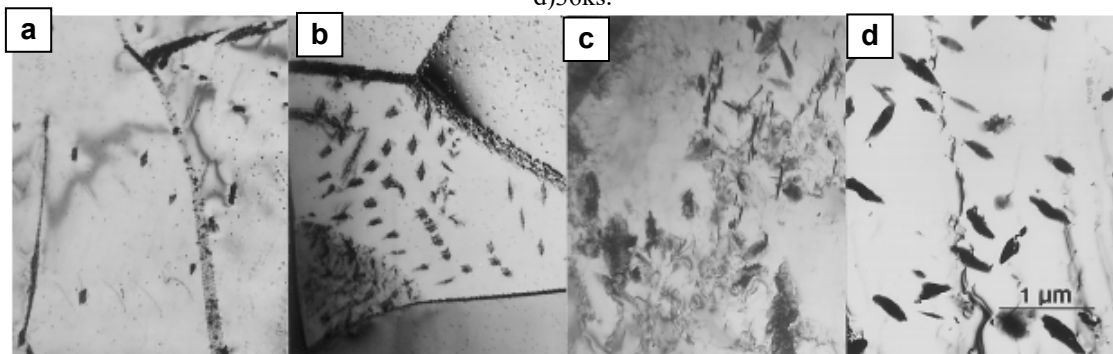
Figura 111: Micrografias de TEM e padrão SAD mostrando a fase R precipitada na fase de ferrita em aço inoxidável superduplex 25Cr-7Ni-4Mo, envelhecido a 600° C por 2 h após o tratamento com solução a 1050 ° C por 30 min; (a) imagem de campo claro (b) padrão de difração da área selecionada (211) (c) índice do padrão SAD.



FONTE: HWANG *et al.*, 2014.

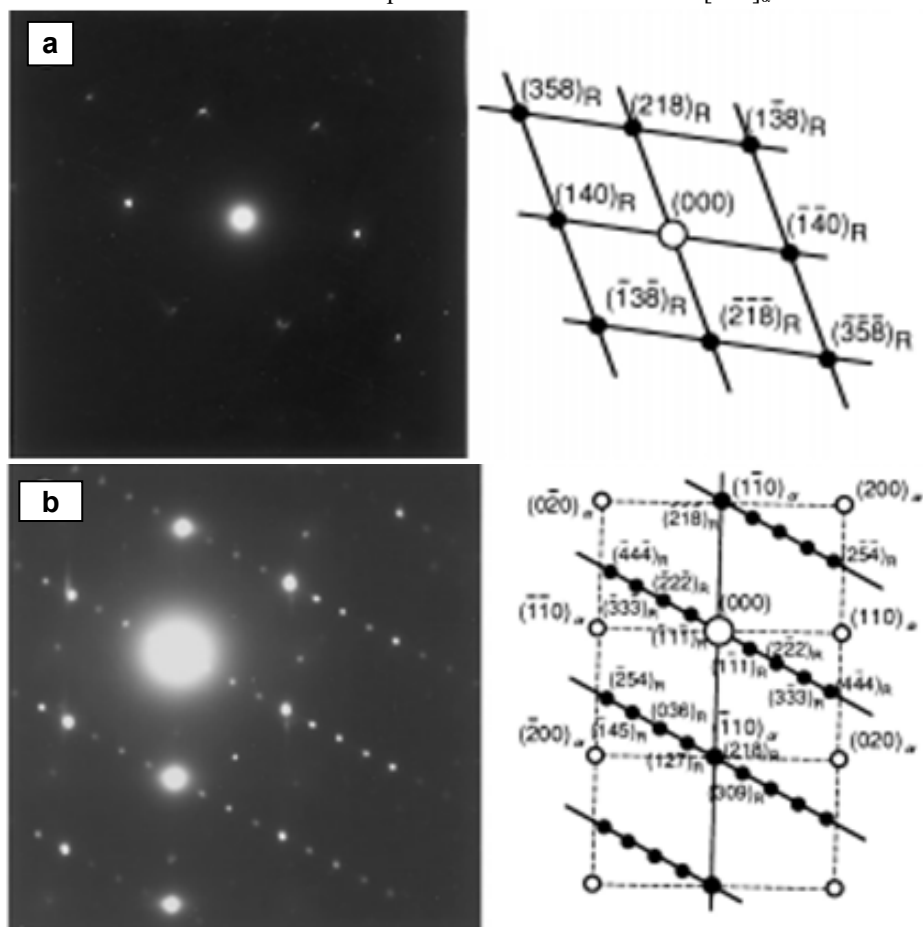
CUI *et. al.*, 2000, mostraram que os precipitados da fase R em formato de plaquetas, formados pela exposição na temperatura de 600°C, para diferentes tempos de tratamento, mostrado na Figura 112 são formados ao longo dos planos  $\{110\}$  da matriz da fase ferrita (CCC) nos estágios iniciais do envelhecimento com os padrões de difração mostrados na Figura 113. Esses precipitados podem resultar na fratura frágil da matriz de fase ferrita, portanto, induzirá a perda significativa da tenacidade dos aços.

Figura 112: Imagens de campo claro do aço 25Cr-7Ni-Mo tratado a 600°C. a)3,6ks b)10,8ks c)18ks d)36ks.



FONTE: CUI *et. al.*, 2000

Figura 113: Padrões de difração e o desenho do esquema do padrão com os índices do aço 25Cr-7Ni-N tratado a 600°C. a) SAD da fase R no tempo de 18ks, com eixo de zona  $[32,8,7.]$  b) SAD da fase alfa linha e fase R no tempo de 36ks com eixo de zona  $[001]_{\alpha}$ .

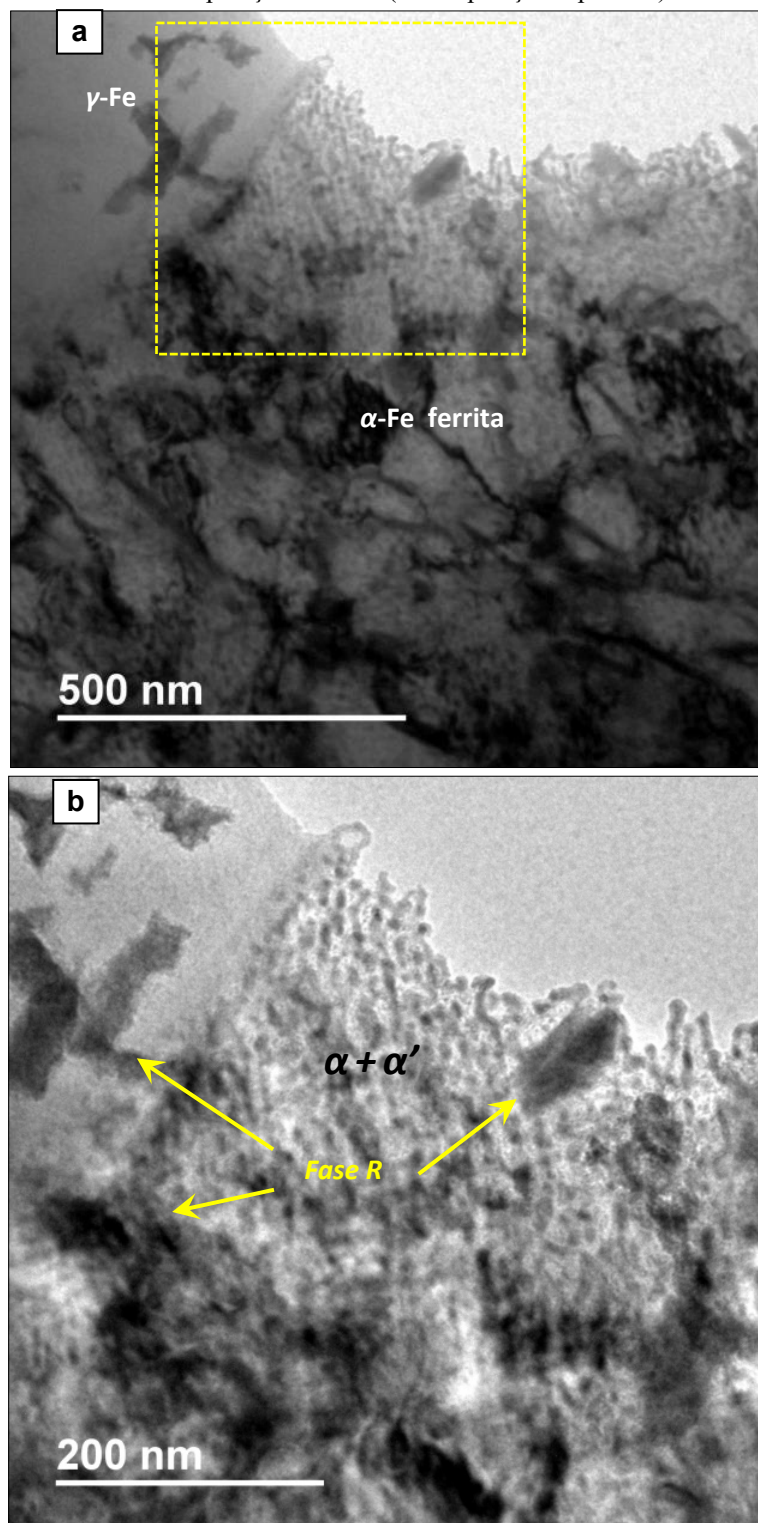


FONTE: CUI *et al.*, 2000

No trabalho de LEE *et al.* (2014), foi relatado que no AISD 25Cr-7Ni-4Mo tratado por 600°C por 120 minutos foi encontrada a fase R, e seu padrão de difração de elétrons apresentou mesmo perfil do encontrado e mostrado na Figura 107. A maioria dos autores mencionam a presença da fase R nessa faixa de temperatura, em pequenos tempos de tratamento, mas nesta tese essa fase foi encontrada para uma temperatura menor e em maior quantidade para o tempo de 500 horas, e principalmente dentro da região de ZF, provavelmente a microsegregação decorrente da soldagem ocasionou a heterogeneidade dessa região, que colaborou a precipitação dessa fase nestas condições.

As análises das imagens por TEM em campo claro, para a fase alfa linha ( $\alpha'$ ) mostram que sua precipitação ocorreu exclusivamente dentro da fase ferrita, em que há a diferença de contraste dentro da região ferrítica com diferentes domínios para a  $\alpha'$  e  $\alpha''$  no domínio de 10 nm. Essa diferenciação pode ser observada claramente na Figura 114.

Figura 114 Imagens de TEM em modo campo claro (BF) em alta magnificação a) mostrando interface entre  $\alpha$ -Fe (ferrita) e  $\gamma$ -Fe (austenita) contendo precipitados irregulares da ordem de 50 a 100 nm da fase R. b) Ampliação da Fig. 3.a mostrando interface  $\alpha/\gamma$ , precipitados de centenas de nm da fase R e contraste granuloso entre associado à separação de fases (decomposição espinodal) da ferrita em  $\alpha' + \alpha''$ .



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

## **6.2 Ensaio de Espectroscopia Mössbauer para a condição soldada e tratada termicamente a 475°C**

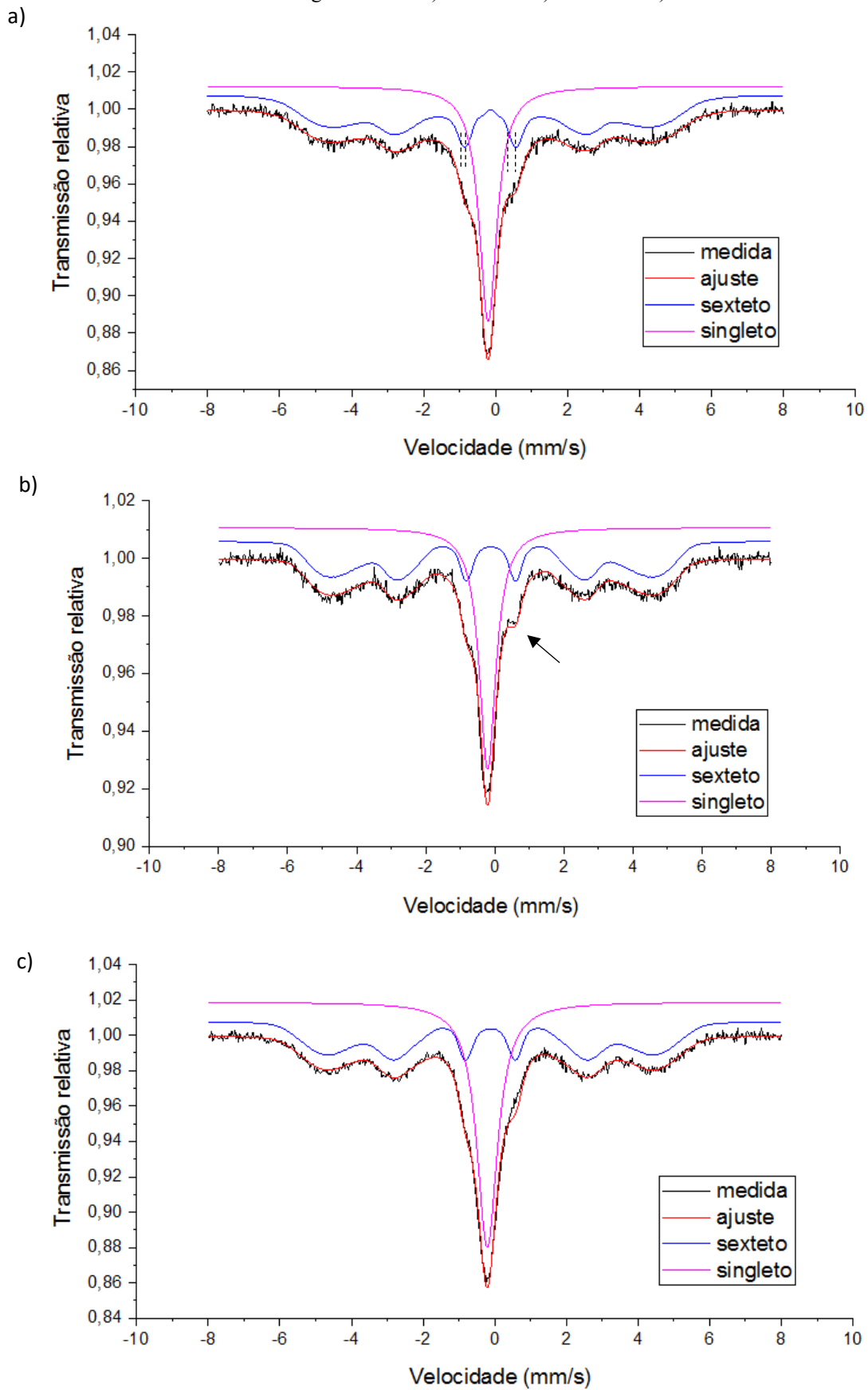
Nesta etapa foi analisada a condição de energia intermediária (1,0 kJ/mm) nos tempos de tratamento de 100, 200 e 500 horas, para as regiões de MB e ZF. Os resultados da espectroscopia de transmissão Mössbauer podem ser tratados por meio de dois ajustes: o ajuste por sítios e o ajuste por distribuição.

Na Figura 115, tem-se os espectros com o ajuste por sítios para o AISD soldado a 1,0 kJ/mm tratado termicamente para a região de MB. É possível perceber que para o tempo de 100 horas na linha de ajuste do sexteto há um comportamento diferente no perfil do pico que não está simétrico quando comparado com o apenas soldado, que foi mostrado na Figura 59, indicando uma alteração no campo magnético da fase ferrítica.

Para o tempo de 200 horas é possível perceber que o pico do singlete que corresponde a fase austenita foi menor se comparado ao da condição anterior de 100 horas, além disso há uma distorção na curva da medida, indicada na imagem. Para o tempo de 500 horas a curva da medida está mais distribuída, ou seja, mais largo quando comparado com os demais espectros, indicando uma maior presença de elementos que estão influenciando no campo magnético, além disso a distorção observada na curva de 200 horas não está presente no tempo de 500 horas.

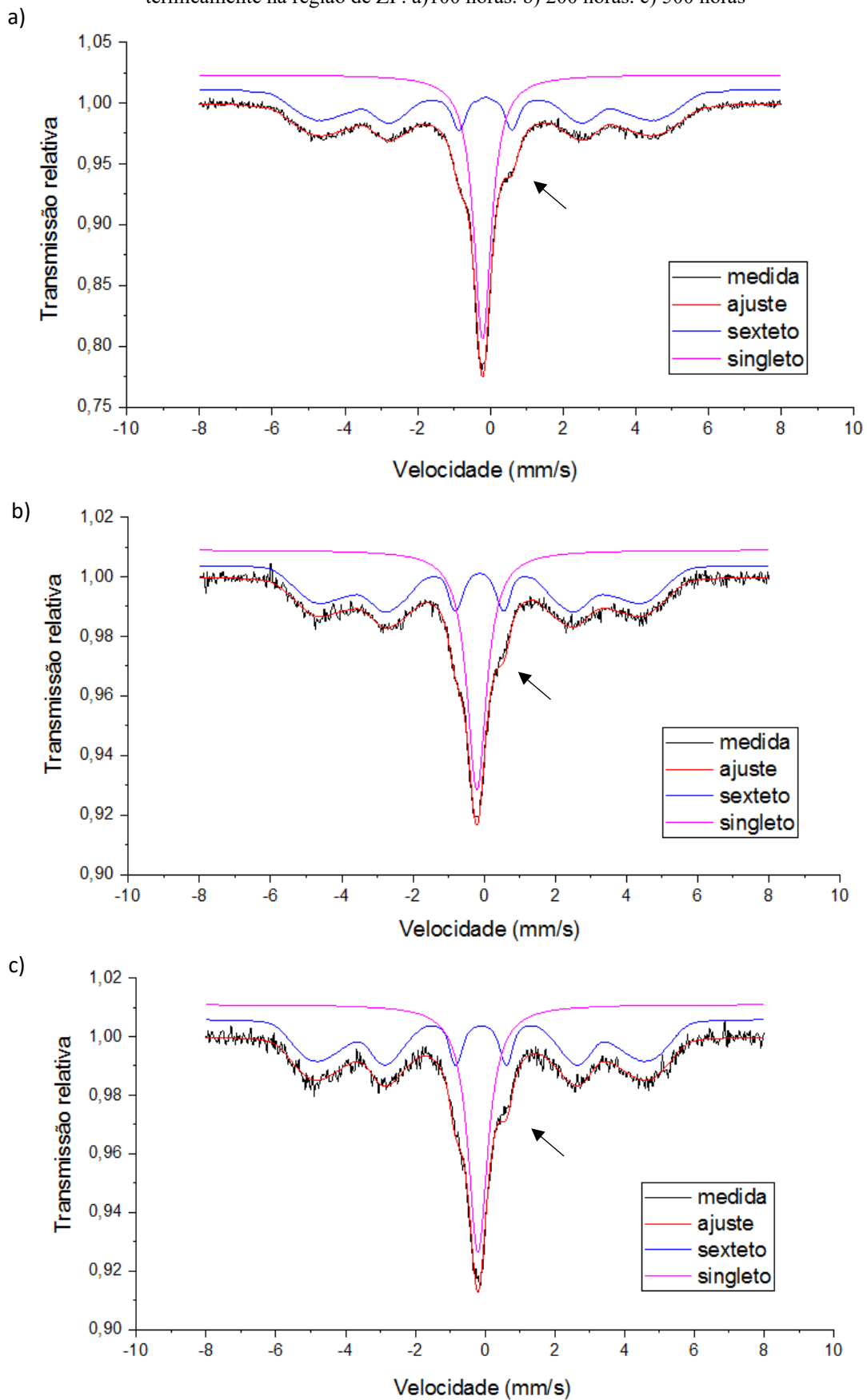
Na Figura 116 tem-se os espectros com o ajuste por sítios para o AISD soldado a 1,0 kJ/mm tratado termicamente para a região de ZF. É possível perceber que ambos os tempos apresentam a variação no pico da medida e não formam um pico simétrico. Para o tempo de 100 horas tem-se um pico de maior faixa de transmissão relativa, enquanto que para o tempo de 200 e 500 horas observou-se comportamento semelhante e mesma faixa de transmissão.

Figura 115: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado a 1,0 kJ/mm e tratado termicamente na região de MB. a) 100 horas. b) 200 horas. c) 500 horas.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 116: Espectros Mössbauer com o ajuste por sítios para o AISD soldado a 1,0 kJ/mm e tratado termicamente na região de ZF. a) 100 horas. b) 200 horas. c) 500 horas

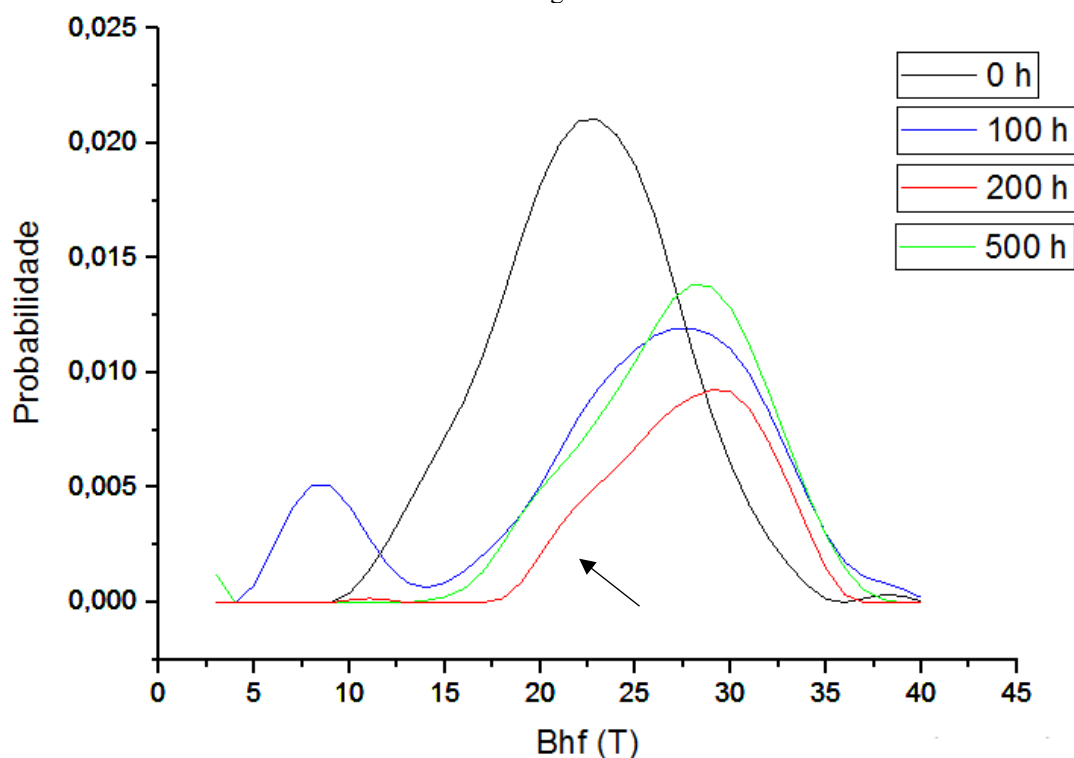


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 117 tem-se a espectroscopia Mössbauer com ajuste por distribuição para a região de MB tratada nos diferentes tempos, é possível observar que as condições tratadas estão deslocadas para a direita, indicando que os elementos de influência negativa saíram do entorno do átomo de Ferro magnético.

Para o tempo de 100 horas indica o átomo de Fe com dois comportamentos apresentando duas regiões: uma com em campo magnético mais baixo, indicando maior influência negativa dos átomos de Cr ligados ao átomo de Fe, e tem-se outra região com o átomo de Fe com menos átomos de Cr em seu entorno, ou seja mais rico em ferro. Essa característica indica que o AISD apresenta o processo de decomposição espinodal, na qual há a separação de duas regiões: uma rica em cromo, indicada no baixo campo magnético, e uma região rica em ferro indicada no maior campo magnético.

Figura 117: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 soldado a 1,0 kJ/mm na região de MB.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Vale salientar que esta análise apenas informa o comportamento que está ocorrendo e não a quantidade de precipitados formados, então para a condição de MB em 100 horas, na observação por TEM (como mostrado na Figura 98) foi visualizado o processo de decomposição espinodal em algumas regiões e com baixa precipitação quando comparada a ZF.

Para a condição de 200 horas e 500 horas em aproximadamente 20T, tem-se um indício de pico, provavelmente formado por átomos de Fe ligado a poucos elementos de influência negativa, provavelmente está ligado a poucos átomos de Mo, o que indica a existência de uma outra fase que interfere no campo magnético, na qual foi visualizada por análise de TEM, mostrada na Figura 105 e identificada como a fase R, que é rica em Mo e Ni.

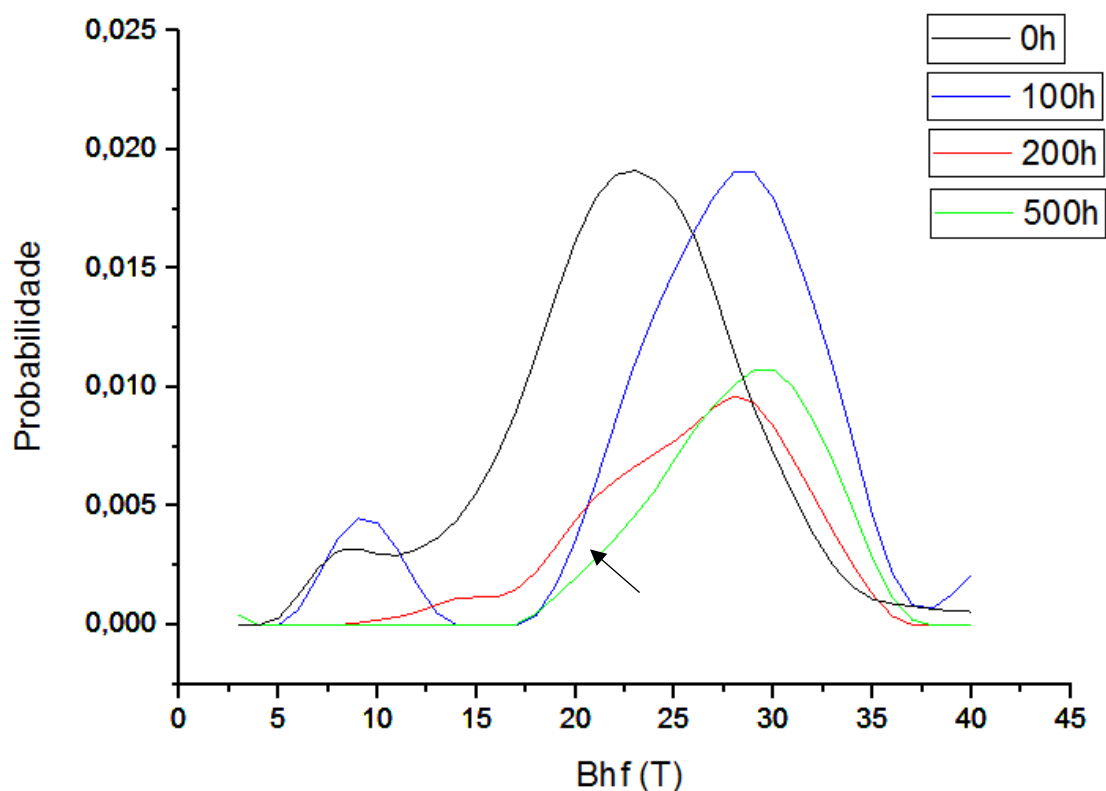
Nos trabalhos da literatura que analisam AISD com a técnica de Mössbauer como ELMASSALAMI *et.al*, 2011, CIESLAK, *et. al.*, 2000, VASCONCELOS *et. al.*, 2009, SOLOMON & LEVINSON, 1978, geralmente utilizam essa técnica para obter o espectro e mostrar que existe uma fase magnética (ferrita) e uma fase paramagnética (austenita), mas não chegam a discutir o comportamento da mesma.

No trabalho de SILVA (2018), o autor avaliou o aço Maraging 300 com diferentes tratamentos térmicos, e associou a presença de campos baixos hiperfino ao aparecimento de fases com alta concentrações de elementos que contribuem negativamente para o campo magnético hiperfino de um núcleo  $^{57}\text{Fe}$ , que seriam para o material a presença de átomos de Mo e / ou Ti, que ocasionariam a presença do pico entorno de 21T.

Para o AISD soldado a 1,0 kJ/mm e tratado termicamente, tem-se a análise por distribuição da probabilidade para a região de ZF apresentada na Figura 118. Para a condição de 100 horas na ZF tem-se que a curva com um pico deslocado a esquerda em aproximadamente 10T indicando novamente um baixo campo magnético hiperfino, com o átomo de ferro ligado a vários átomos de cromo e de molibdênio, na qual o Mo contribui em menor intensidade deve estar presente em menor concentração na liga e por ter menor capacidade de difundir. Essa precipitação de fase foi observada por MET na Figura 103, sendo visualizada a presença das fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  derivadas da decomposição espinodal.



Figura 118: Probabilidade versus campo magnético hiperfino para o AISD UNS S32750 soldado a 1,0 kJ/mm na região de ZF.



FONTES: PRÓPRIA DO AUTOR

De acordo com Stearns e Wilson (1964), as interações magnéticas entre o núcleo ressonante e as  $n$  esferas de coordenação mais próximas são aditivas e seguem a equação:

$$\Delta H = \sum_{n=1}^6 m_n \Delta H_n \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $m$  é o número de átomos de impureza como  $n$ -ésimo vizinho e  $\Delta H_n$  é a variação do campo magnético hiperfino devido à presença de 1 átomo de impureza na  $n$ -ésima esfera de coordenação.

Sabendo que a ferrita tem estrutura CCC e na primeira esfera possui um número de coordenação igual a oito, fazendo-se um cálculo linear do efeito dos elementos negativos em que o átomo de Cr está em maior proporção do que Mo e, considerando o Fe ligado a oito átomos de cromo tem-se na Equação 5:

$$B_{hf} = 33 \text{ T} + 8 * (- 2,69\text{T}) = 11,48\text{T} \quad (\text{Equação 5})$$

Considerando o átomo de Fe ligado a 7 átomos de cromo e a 1 de molibdênio, tem-se na Equação 6:

$$B_{hf} = 33T + 7*(-2,69T) + 1*(-3,87T) = 10,3T \quad (\text{Equação 6})$$

Esses valores se aproximam dos valores obtidos para os resultados de espectroscopia Mössbauer referente ao baixo campo magnético hiperfino encontrado nas condições de MB e na ZF, indicando que o átomo de Fe está ligado a muitos elementos de influência negativa.

Esse comportamento magnético em campos baixos com um átomo de ferro que ainda se comporta como magnético mesmo estando circundado de cromo e molibdênio, também foi observado no trabalho de Silva (2018), que encontrou picos em torno de 10 e 14 T e associou à uma região do material que está em transformação entre a fase ferromagnética e as fases paramagnéticas.

É importante notar que a condição de 100 horas apresenta a mesma probabilidade (mesma área abaixo do pico) da condição sem tratamento, apenas deslocada para a direita. Contudo, considerando a área do menor pico referente ao baixo campo magnético hiperfino na área total da curva, tem-se com resultando a área de ZF de 100 horas maior que a área de ZF do AISD apenas como soldado.

Esse comportamento pode ser justificado devido às alterações na microestrutura e no balanço de fases dentro da mesma região de ZF ao longo do tubo soldado, em que em diferentes trechos no tubo da região de ZF podem apresentar diferença na quantidade de fase ferrita precipitada.

Deste modo a amostra de 100 horas pode possuir uma maior quantidade de ferro na fase magnética, que é a fase ferrítica quando comparada as demais, visto que as amostras foram retiradas de regiões diferentes e possuem heterogeneidade química e microestrutural.

Na condição de 200 horas tem-se a curva mais distribuída com 3 pontos diferentes, um em aproximadamente 13T, referente a fase rica em cromo provavelmente associada a fase alfa linha, outra em 20T, referente a fase rica em molibdênio que é associada a fase R, e a outra em 29T, referente ao ferro mais “puro” e associado a fase alfa duas linhas que podem ser estimados pela Equação 7 (considerando o efeito do Cr e Mo) e da Equação 8 considerando o efeito do N e Mo:

$$B_{hf} = 33 T + 2 * (- 2,69T) + 2* (-3,87T) = 19,88T \quad (\text{Equação 7})$$

$$B_{hf} = 33T + 4*(-2,69T) + 1* (-3,87T) = 21,8T \quad (\text{Equação 8})$$

Porém, para a condição de 500 horas, apenas foi identificado o campo correspondente ao ferro mais puro, com o  $B_{hf}$  de 30T, indicando que do tempo de 200 horas para 500 horas houve a transição da fase rica em cromo e fase rica em molibdênio de magnética para paramagnética.

NUNES *et al.* 2017, encontraram resultados semelhantes ao estudar o aço Maraging-350 por meio da espectroscopia Mössbauer. O aumento na probabilidade de campos hiperfinos magnéticos muito baixos à medida que o envelhecimento prossegue sugere a migração de átomos de Fe das fases ferromagnética para a paramagnética.

Na Tabela 25 tem-se a porcentagem de ferro presente na fase austenita e ferrita, para o material soldado em 1,0 kJ/mm. Pode-se perceber que para a condição de MB até o tempo de 200 horas não houve variações significativas nas quantidades de Fe na fase ferrita, o que é esperado, para o tempo de 500 horas, em que a precipitação nessa região foi bastante acentuada, e a porcentagem de Fe foi de 51% para a ferrita.

Tabela 25: Porcentagens de átomos de Ferro presente nas fases ferrita e austenita do AISD soldado.

| Energia (kJ/mm) | Tempo de tratamento térmico (h) | Região | % Fe na austenita | % Fe na ferrita |
|-----------------|---------------------------------|--------|-------------------|-----------------|
| 1,0             | 0                               | MB     | 42                | 58              |
|                 |                                 | ZF     | 43                | 57              |
|                 | 100                             | MB     | 46                | 54              |
|                 |                                 | ZF     | 39                | 61              |
|                 | 200                             | MB     | 42                | 58              |
|                 |                                 | ZF     | 44                | 56              |
|                 | 500                             | MB     | 49                | 51              |
|                 |                                 | ZF     | 45                | 55              |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A mesma análise considerando a região da ZF, indicou que a condição de 100 horas foi a que apresentou a maior quantidade de átomos de ferro presente na fase ferrita, maior até que a condição sem tratamento térmico. Isso foi observado na Figura 118, em que a área da curva foi maior quando comparada com a curva para a amostra sem

tratamento térmico (0h). Quanto aos demais tempos de tratamento não houve variações significativas na quantidade de Fe na fase ferrita.

## 6.3 Ensaios de Dureza

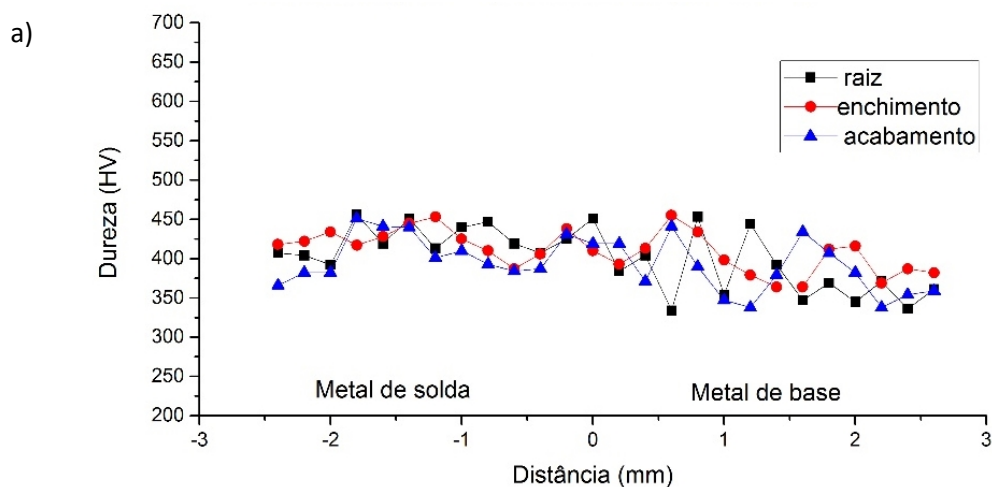
### 6.3.1 Microdureza

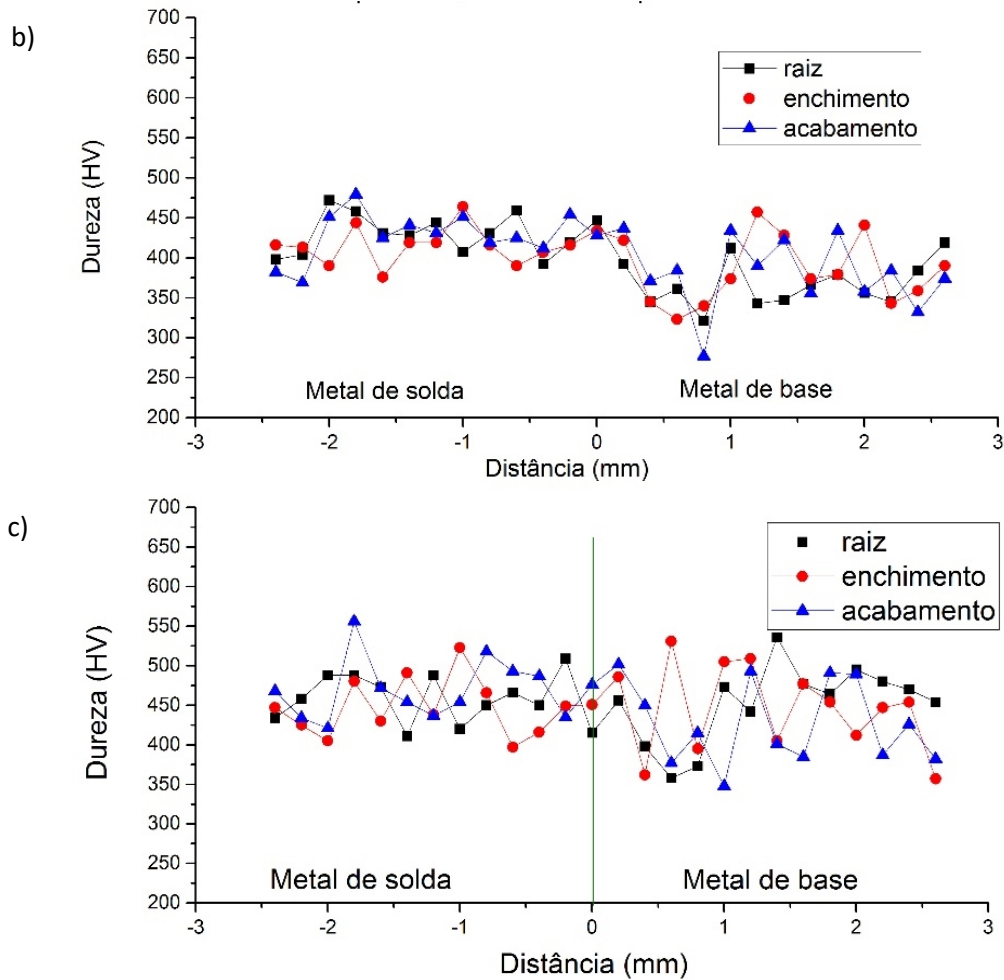
Os resultados dos ensaios de microdureza realizados nas amostras soldadas com energia de soldagem de 0,5 kJ/mm, e tratadas por 100 horas, 200 horas e 500 horas à 475°C, estão apresentados respectivamente na Figura 119, Figura 120 e Figura 121, nas quais foram realizadas medidas de varredura nas regiões de raiz, enchimento e acabamento para cada junta. As medidas percorreram uma distância de 5,0 mm desde o MB até a ZF.

Na Figura 119 pode-se notar que para a menor energia conforme há o aumento do tempo de tratamento térmico maiores são as medidas de dureza, indo de 335HV até 480 para os menores tempos, enquanto que para o maior tempo de tratamento os valores ficaram na faixa de 450HV alcançando valores até 560HV. Vale salientar que há muita dispersão entre os resultados, que pode ser ocasionado pela soma da austenita macia com a ferrita dura nesta análise de varredura.

Na Figura 120 tem-se as durezas obtidas para a energia de 1,0kJ/mm, observou-se que a região que sofreu grandes variações de dureza foi a da raiz.

Figura 119: Microdureza do AISD soldado em 0,5kJ/mm e tratadas termicamente. a) 100h; b) 200h; c) 500h.

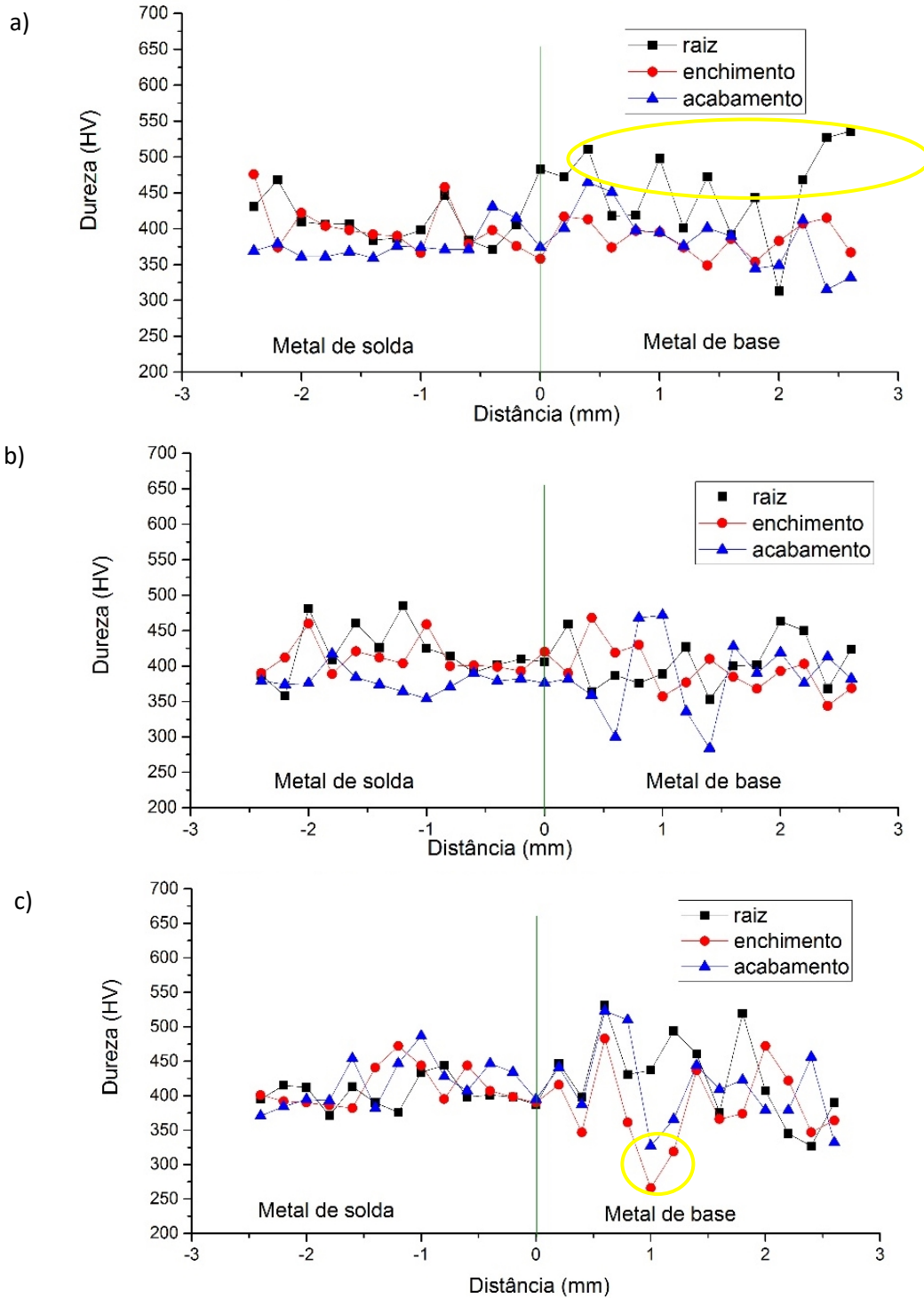




FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para menores tempos, os valores de dureza foram de 320HV a 456HV. Nas para o tempo de 100 horas no metal de base em alguns pontos da raiz apresentaram valores de dureza de até 508HV. Para o maior tempo de tratamento térmico os valores foram de 369HV até 531HV. Para o tempo de 200 horas e de 500 horas na região de metal de base houve durezas com valores de aproximadamente 260HV, em que provavelmente as impressões foram em sua maioria na fase austenita.

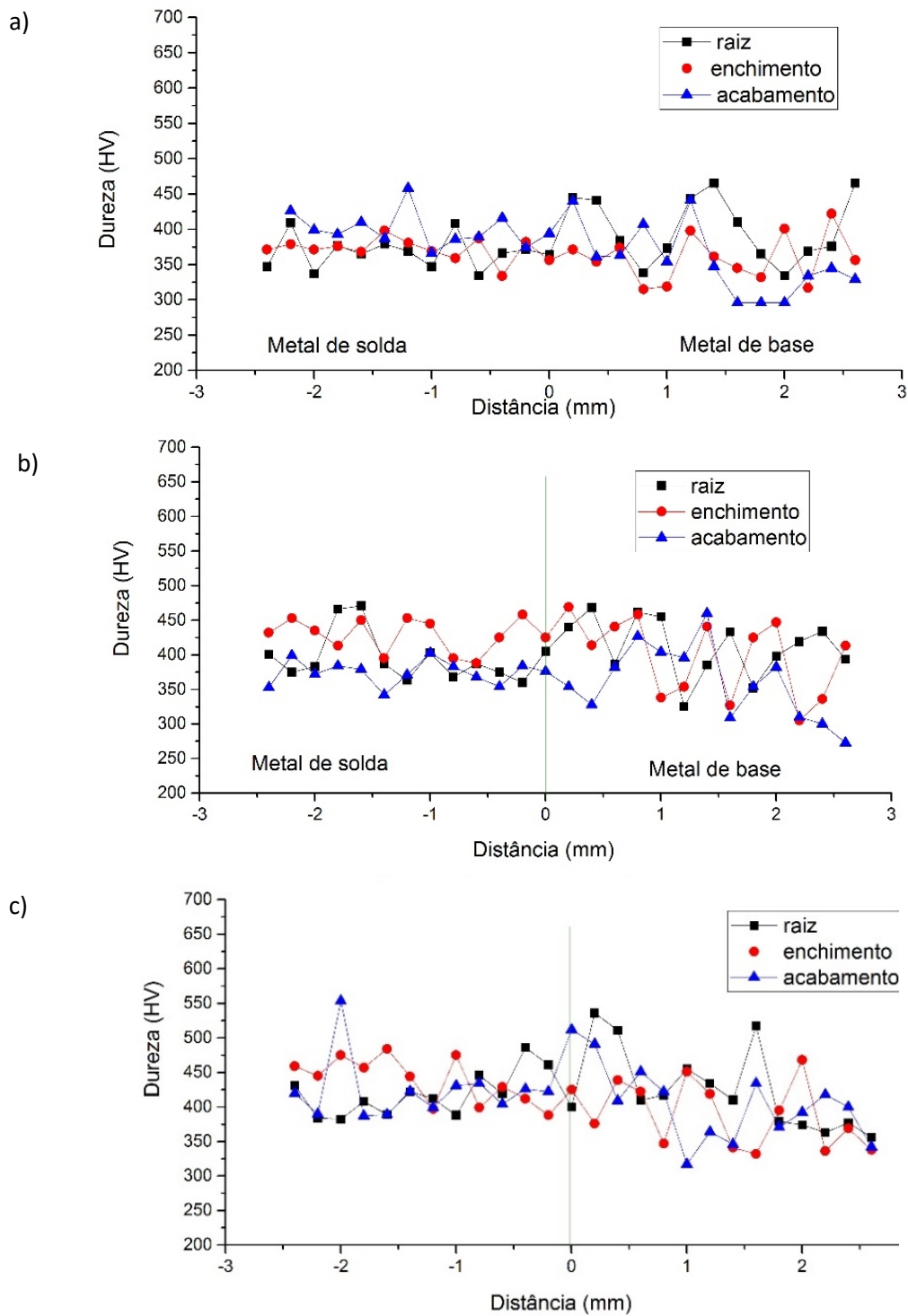
Figura 120: Microdureza do AISD soldado em 1,0kJ/mm e tratadas termicamente. a)100h b)200h c)500h



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a energia de 2kJ/mm mostrada na Figura 121 tem-se para o tempo de 100 horas e 200 horas valores próximos de microdureza de 300HV até 465HV. Porém, o maior tempo de tratamento tem valores na faixa de 343HV até 566HV.

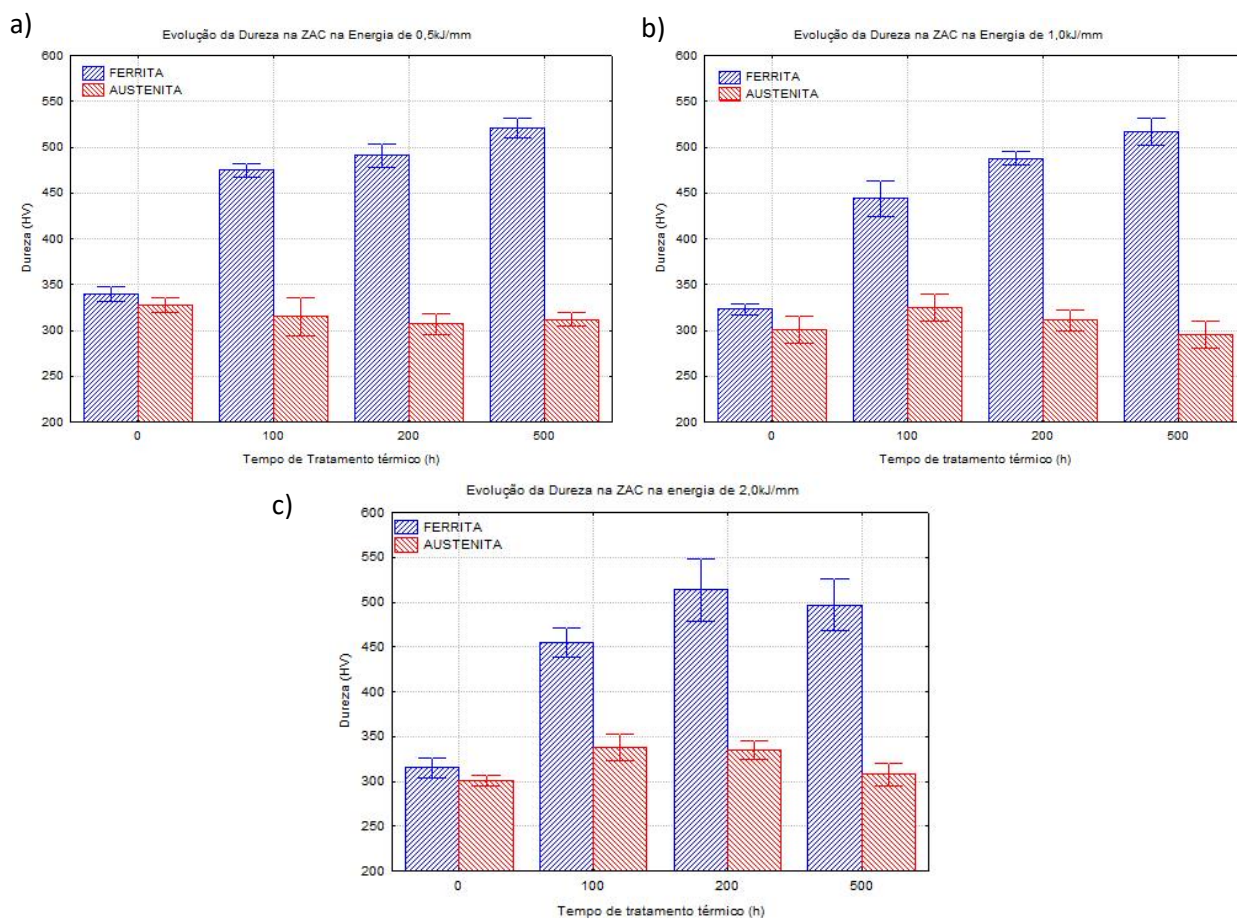
Figura 121: Microdureza do AISD soldado em 2,0kJ/mm e tratadas termicamente. a)100h b)200h c)500h



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Foi realizado microdureza nas regiões de MB, ZAC, ZF com uma carga menor (25 kgF), nas fases ferrita e austenita separadamente, para avaliar o aumento da dureza em ambas. Na Figura 122 tem-se a evolução da dureza para as fases ferrita e austenita na ZAC, em função do tempo de tratamento térmico de envelhecimento.

Figura 122: Evolução da microdureza na ferrita e austenita na região da ZAC do AISD soldado e tratada



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Com base nestes resultados é claramente verificado não haver variações significativas de dureza na austenita, quando comparada com os resultados obtidos para a fase ferrita que, conforme há o aumento do tempo de tratamento térmico há o aumento da dureza da fase ferrítica, que na condição soldada tem dureza de aproximadamente de 320HV alcançando valores de até aproximadamente 550HV.

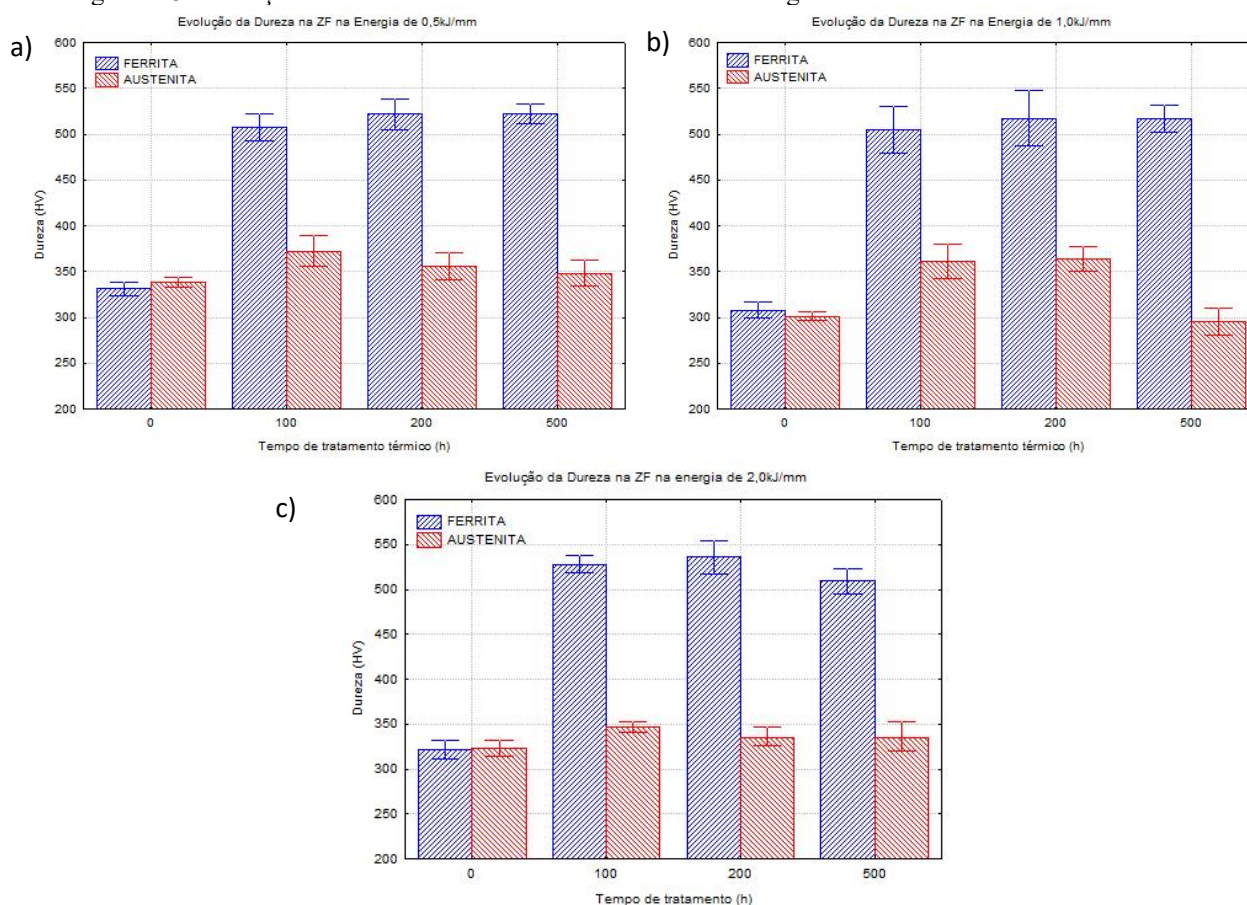
CHANDRA *et al.* (2010) também observaram este comportamento no AID 2205, em que esse material passou por tratamento térmico, sendo observado o aumento de dureza na fase ferrita. Além disso, os autores observaram que o endurecimento da ferrita foi alto no tempo de 5000h e que depois disso, o aumento da dureza foi mais gradual em todas as temperaturas estudadas, alcançando uma variação de apenas 25HV no tempo de 5000h. Os autores reportaram valores obtidos para as durezas da ferrita para a temperatura de 400°C por 500 horas foram de 280HV para austenita e de 455HV para a ferrita,



mostrando que apenas a fase ferrita teve alteração na sua dureza, decorrente da precipitação da alfa linha.

Na Figura 123, tem-se a evolução da dureza para a região de ZF nas energias avaliadas, percebe-se que a alteração dos valores de dureza da ferrita aumentaram, conforme houve o aumento do tempo de tratamento térmico, com valores médios variando entre 500 e 550HV<sub>25kgF</sub>. Houve uma tendência de diminuição da microdureza para a energia de 2,0 000kJ/mm, porém permaneceu dentro da faixa observada.

Figura 123: Evolução da microdureza na ferrita e da austenita na região da ZF do AISD soldado e tratado



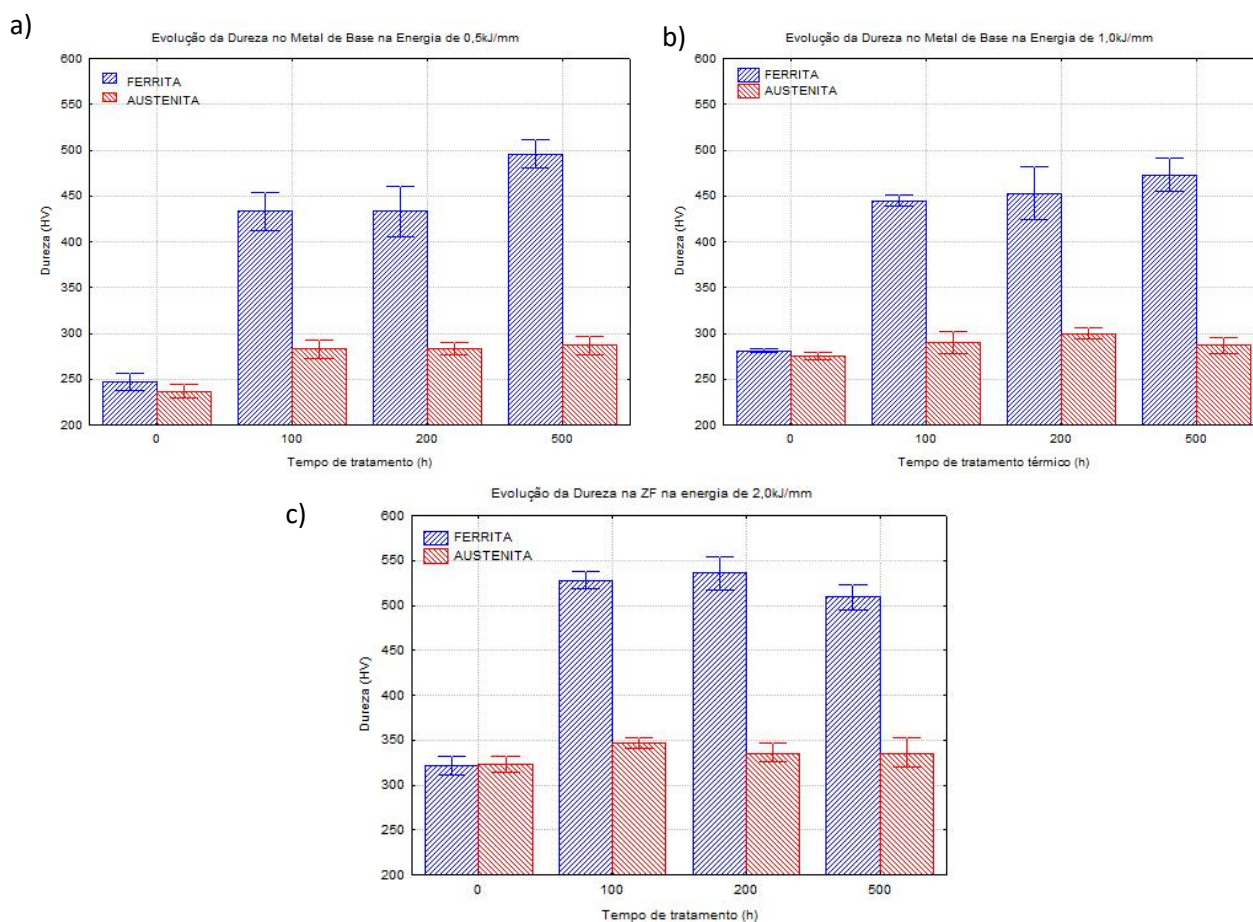
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

ROVERE *et al.*, (2013) ao trabalhar com o duplex 2205 tratado em tempos de até 7000h, relatou a diminuição da microdureza com o tempo de tratamento devido ao engrossamento da estrutura da decomposição espinoidal e/ou perda de coerência dos precipitados. TAVARES *et. al.* (2005) também associou a diminuição da dureza a esse fato.

Na Figura 124 tem-se a microdureza para a região de MB para as energias avaliadas, na qual percebe-se um aumento da microdureza no MB com o tempo de

tratamento térmico, em que apenas a fase ferrita sofreu aumento significativo da microdureza. A região de MB analisada foi logo após a linha de fusão e apresentou valores de microdurezas muito elevados já para o tempo de 100 horas, assim como região de ZAC.

Figura 124 Evolução da microdureza na ferrita e da austenita na região da MB do AISD soldado e tratado



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

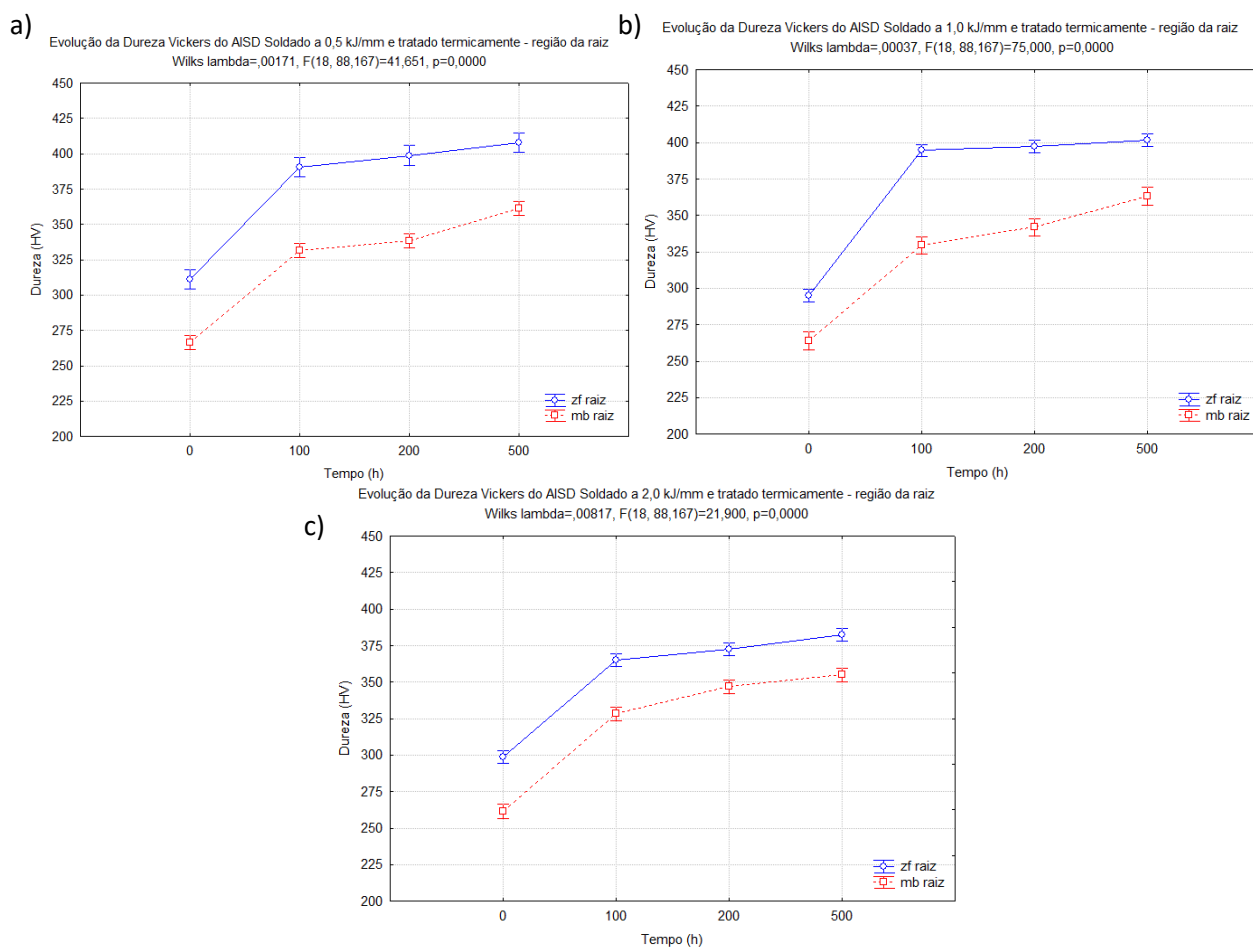
Semelhante ao observado neste estudo, ROVERE *et al*, (2013) observaram por meio de medidas de microdureza que a dureza da austenita não se alterou, indicando que a mesma não é afetada pelo tratamento térmico de envelhecimento. Eles observaram que as mudanças microestruturais ocorrem preferencialmente na fase ferrita. Análises por MEV indicaram que o interior e a fronteira dos grãos ferríticos foram atacados intensamente, enquanto que a fase austenita não apresentou dissolução significativa.

Neste contexto para avaliar melhor a dureza global do material foi realizado o ensaio de dureza Vickers para as regiões de MB e ZF (para uma região de 5mm após a linha de fusão, em linha reta) e realizada uma análise estatística de variância.

### 6.3.2 Dureza Vickers

Na Figura 125 tem-se apresentada a análise de variância para a dureza Vickers para as três energias de soldagem analisadas para a região de MB e ZF da raiz, na qual é possível observar um mesmo padrão de comportamento para as três energias de soldagem: o aumento da dureza com o tempo de tratamento e uma dureza maior para a zona fundida quando comparada com o metal de base.

Figura 125: Análise de variância da evolução da dureza Vickers do AISD soldado e tratado termicamente para ZF e MB para a região da raiz. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm. c) 2,0 kJ/mm.

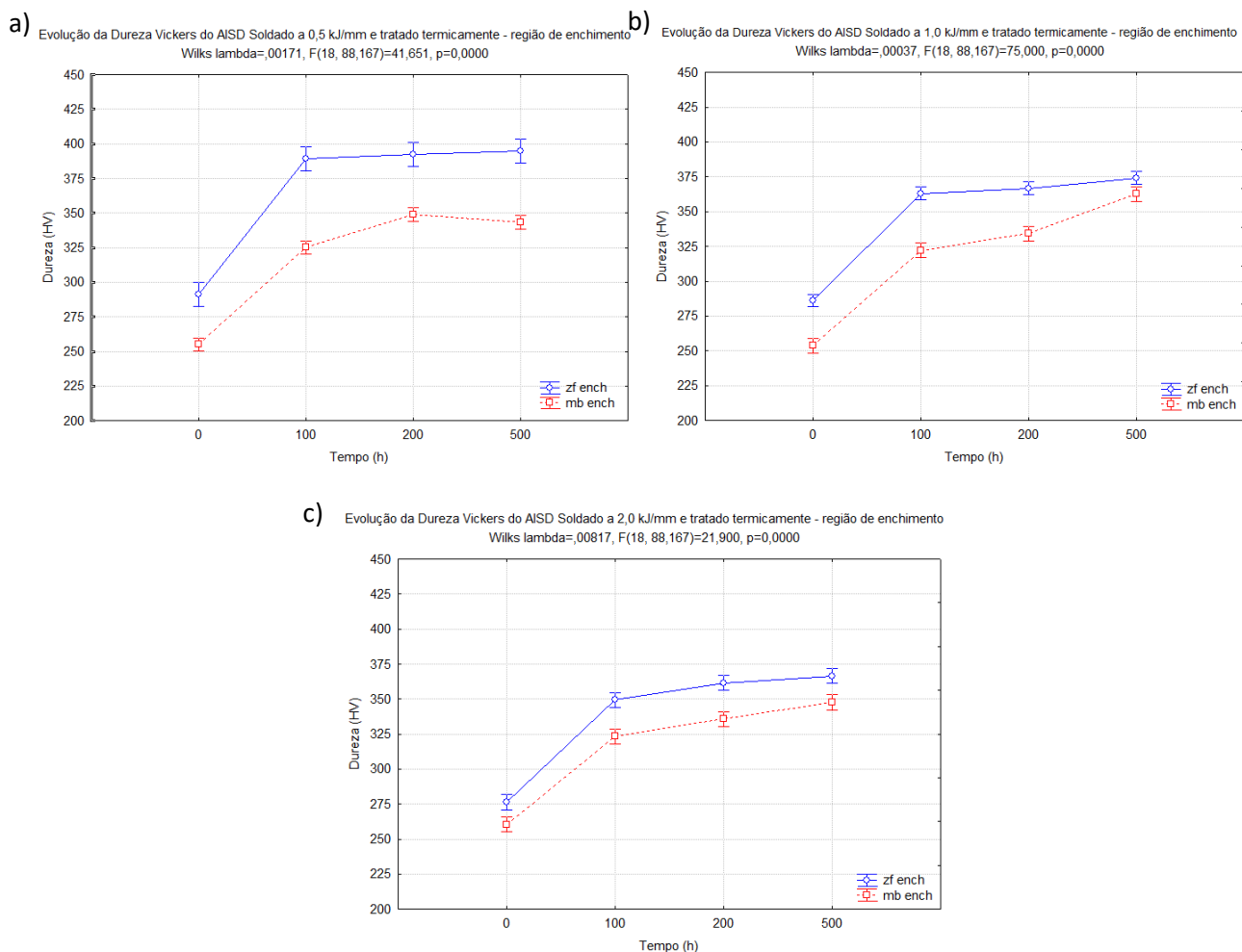


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a região de enchimento a análise de variância da dureza Vickers com o tempo de tratamento, conforme apresentada na Figura 126, mostra que a dureza evoluiu com o tempo de tratamento e que os valores foram maiores para a região de ZF. Para as condições de maiores energias (1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm) apresentaram um comportamento semelhante no tempo de 500 horas, em que os valores de dureza de MB e ZF foram próximos.

Novamente os maiores valores de dureza foram para a menor energia de soldagem, e houve uma variação significativa da dureza Vickers para as três energias para o tempo de 100 horas e para o de 500 horas. Isso se deve ao fato do enchimento ter uma maior presença de austenita (primária e secundária) devido ao reaquecimento dos passes, em que a precipitação da austenita é favorecida.

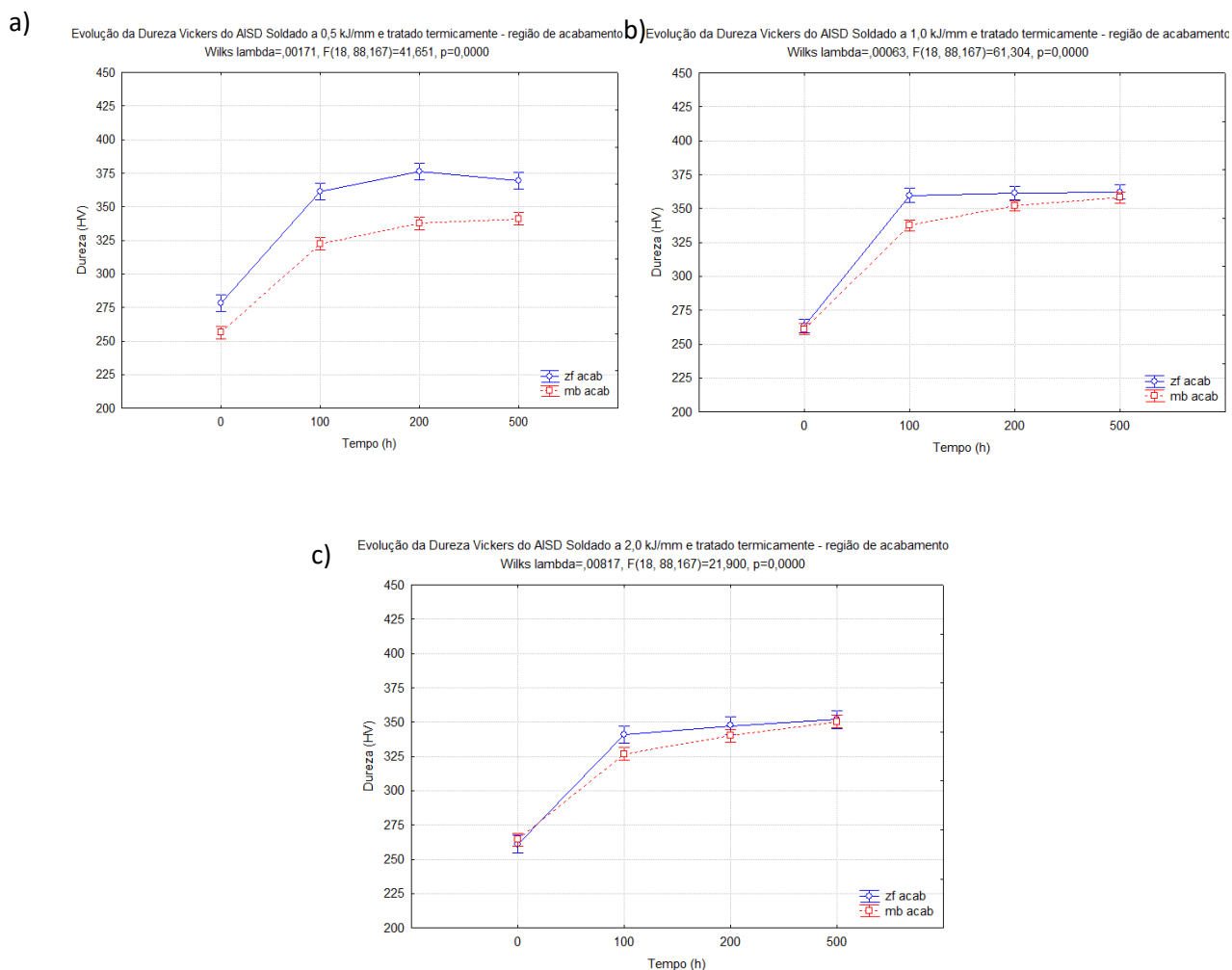
Figura 126: Análise de variância da evolução da dureza Vickers do AISD soldado e tratado termicamente para ZF e MB para a região de enchimento. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm. c) 2,0 kJ/mm.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a região de acabamento tem-se a análise de variância da dureza Vickers ao longo do tempo de tratamento, apresentada na Figura 127, percebe-se que os valores de dureza são menores quando comparados com as regiões de raiz e enchimento, na qual para a menor energia, a dureza da região de ZF foi maior quando comparada com o MB. Para a energia de 1,0 kJ/mm e 2,0 kJ/mm, para as condições de 200 e 500 horas, a diferença entre os valores de dureza para MB e ZF foi menor.

Figura 127: Análise de variância da evolução da dureza Vickers do AISD soldado e tratado termicamente para ZF e MB para a região de acabamento. a) 0,5 kJ/mm. b) 1,0 kJ/mm. c) 2,0 kJ/mm.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

De forma geral, todas as análises estatísticas com as durezas Vickers obtidas se mostraram significativas por apresentarem valores de  $p < 0,005$ . Os maiores valores de dureza foram para região da raiz para a menor energia de soldagem (0,5 kJ/mm), na qual a análise microestrutural e a quantificação de fases mostrou que essa foi a região com maior presença da fase ferrita no material soldado, e, conseqüentemente, com o tratamento térmico a 475°C, a fase alfa linha e a fase R que precipitam apenas na fase ferrita, aumentaram os valores de dureza, principalmente para o maior tempo de tratamento, devido a um maior volume de fases precipitadas.

Na maioria das análises, para o maior tempo de tratamento, os valores de dureza de MB e ZF estão próximos. Isto foi observado nos demais ensaios em que para o tempo de 500 horas, a precipitação das fases deletérias no MB estavam mais evidentes na microestrutura do material.

Diversos estudos mostram que a formação da fase  $\alpha'$ , independente de qual seja o mecanismo, resulta na fragilização do aço duplex pela fragilização da fase ferrita, associada a um aumento de dureza (MELO, 2009; SOUZA 2004).

Esse efeito foi relatado por WENG, CHEN E YANG (2004), os quais relataram a influência de diversos tempos de envelhecimento na faixa de temperatura de 400 a 500°C, sendo concluído que quanto maior o tempo de tratamento térmico, maior a precipitação da fase alfa linha e maiores foram as durezas alcançadas. Além disso, foi constatado pelos autores que as maiores durezas obtidas foram para os maiores tempos e para a condição de tratamento na temperatura de 475°C.

PARDAL (2009) observaram a presença de fase R em envelhecimentos prolongados a 550°C de 300 horas e 500 horas, em que o crescimento das partículas da fase R ocasionou a diminuição dos valores de dureza e relatou que assim como a fase chi, a fase R é metaestável e pode-se transformar em fase sigma com o aumento do envelhecimento.

ORNEK *et al.* (2017) observou o ligeiro aumento da dureza na fase ferrítica no envelhecimento a 475°C por 50 horas, com um aumento significativo para o espécime envelhecido por 255 horas, indicando claramente o efeito da fragilização de 475°C. Além disso, observaram que os precipitados da fase R e a decomposição espinodal poderiam impedir o movimento de discordâncias e, portanto, diminuir a plasticidade, e que isso leva a um aumento na força de escoamento, que está associado a uma diminuição da tenacidade.

CUI *et al.*, 2000, mostrou no aço 25Cr-7Ni-N quando tratado em 600°C a formação de precipitados da fase R em formato de plaquetas, para diferentes tempos de tratamento e relatou que estes precipitados podem resultar na fratura frágil da matriz ferrita, portanto, induzirá a perda significativa da tenacidade dos aços.

HWANG *et al.*, (2014) observaram que a fase R precipitada na fase inicial do envelhecimento (tratado a 600°C por 1 hora), pode induzir efeitos prejudiciais à tenacidade do aço inoxidável superduplex no caso de tratamento de envelhecimento abaixo de 650 °C.

Por fim, salienta-se que estes resultados reportados na literatura foram obtidos para materiais em condições solubilizada, forjada, laminada ou em outras, diferentes das investigadas na presente Tese, em que se objetivou o estudo do efeito da soldagem no

comportamento do envelhecimento térmico à 475°C. Poucos estudos na literatura abordam tal aspecto, e dados da literatura são escassos.

#### 6.4 Resistência à Corrosão dos AISD tratados termicamente a 475°C

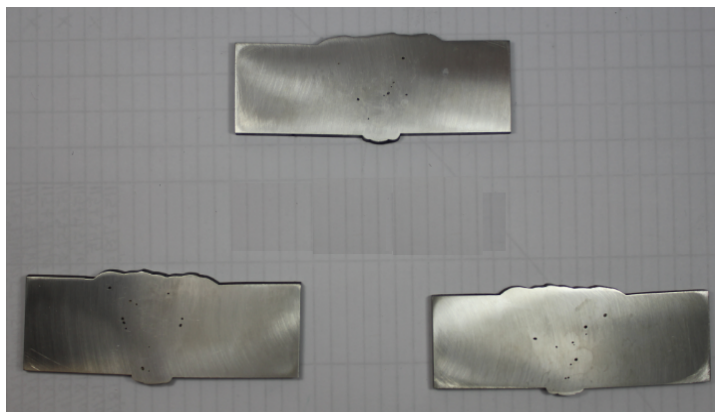
##### 6.4.1 Ensaio de imersão por cloreto férrico - G48

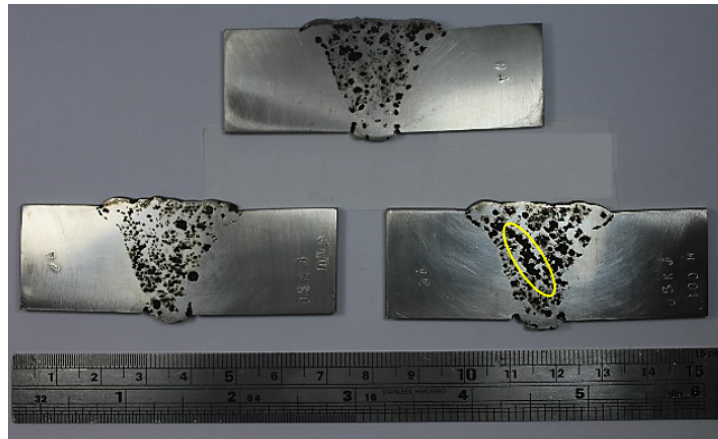
As amostras para o tempo de 100 horas de tratamento de envelhecimento à 475°C, obtidas após ensaio de imersão conforme a norma ASTM G48, método E, estão apresentadas na Figura 128. Nesta condição, pode-se notar que os pites ocorreram quase que exclusivamente na região da zona fundida do AISD. Alguns destes pites se uniram, formando cadeias de pites, provavelmente onde se encontra a ZAC. Para o metal de base não foram visualizadas corrosão por pite.

Para a Figura 129 tem-se as amostras soldadas a 1,0 kJ e tratadas por 100 horas, a corrosão por pite ocorreu na região de ZF e nos seus entornos (possível ZAC). Quando comparado com a menor energia de soldagem, os pites estão presentes em menor quantidade, porém com maior tamanho. No MB não foram visualizados a presença de pites, assim como para a menor energia de 0,5 kJ/mm.

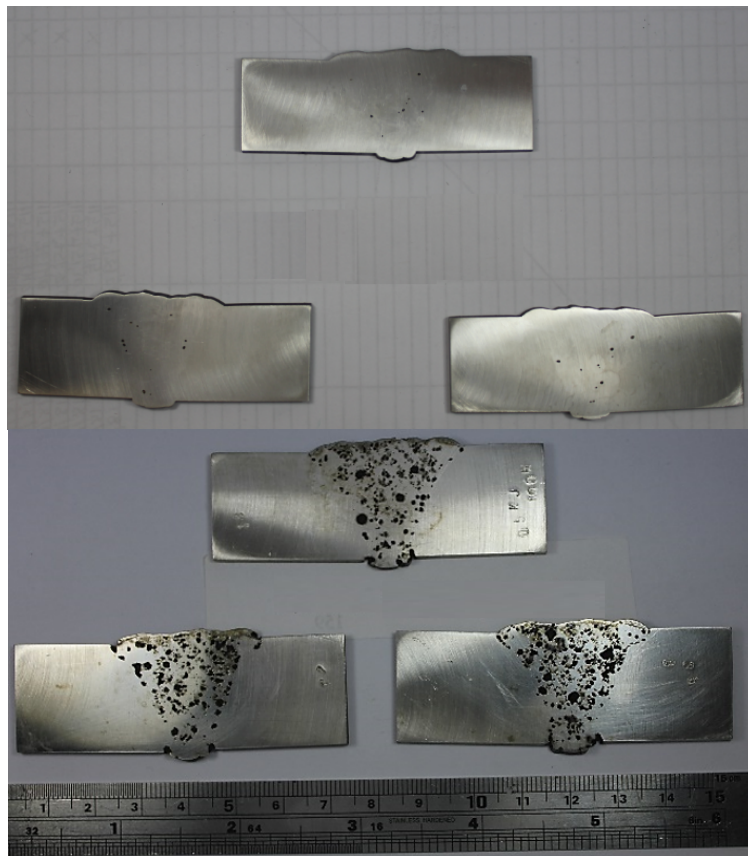
Figura 128: Amostras soldadas a 0,5kJ/mm tratadas por 100 horas após ensaio de G48.a) frente b) verso

a)





b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Esses resultados de corrosão, denotam de modo indireto que há diferença entre a cinética de precipitação para as diferentes regiões do AISD soldado, na qual a intensidade de precipitação foi muito maior na solda (ZF e provavelmente ZAC) do que na região de MB que não sofreu corrosão neste ensaio.

Para a Figura 130 temos as amostras soldadas a 2,0kJ/mm, percebe-se que os pites ocorreram apenas em alguns pontos dentro da região da ZF e da ZAC, em quantidade menor do que as apresentadas pelas demais energias de soldagem avaliadas, porém com



tamanho maior dos pites. Além disso, os pites ocasionaram a remoção de uma parte da região da ZAC e ZF na região de raiz, como mostrado na Figura 130.

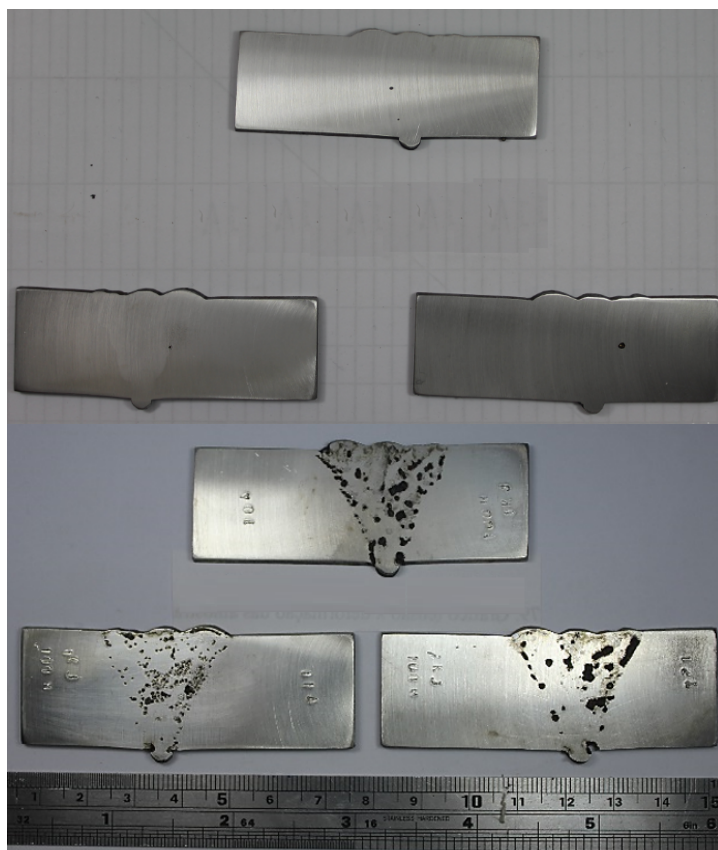
Pode-se perceber que a corrosão por pites ocorreu preferencialmente nas regiões de ZAC e ZF, assim como nas amostras soldadas sem tratamento térmico. Nestas regiões foram evidenciadas as precipitações de austenita secundária e nitretos de cromo no AISD. A região de MB não sofreu alteração em ambas as energias neste tempo de tratamento.

Para a condição de 100 horas, nota-se de forma geral que a quantidade e distribuição de pites no material ocorreu de forma mais acentuada na menor energia de soldagem quando comparada com as demais energias.

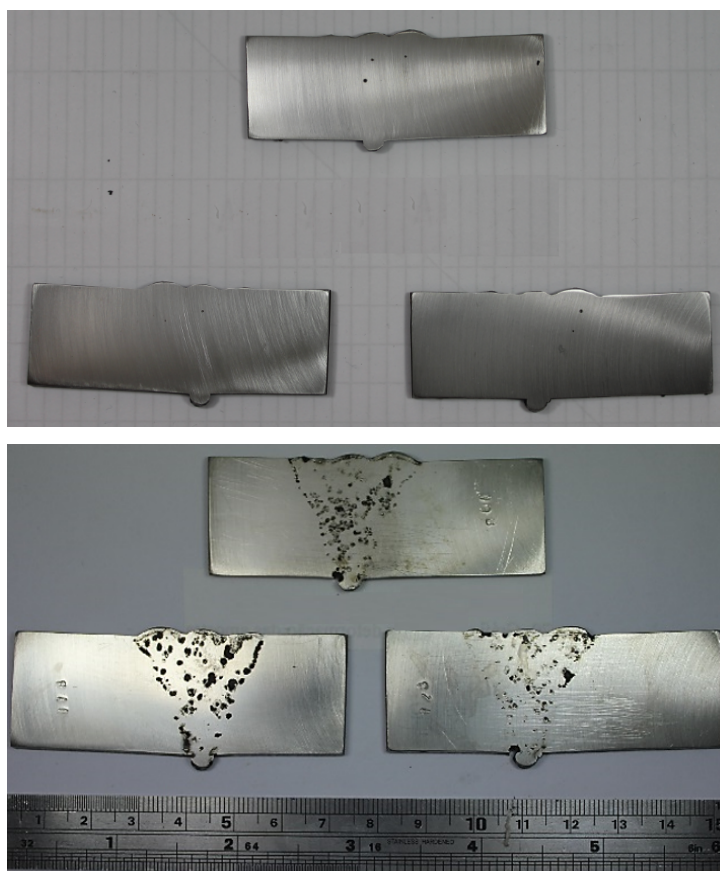
Portanto pode-se notar que a energia de soldagem aplicada afetou efetivamente a resposta à corrosão, e que isso pode ser também um reflexo de uma maior ou menor cinética de precipitação, em função de fatores originários da microestrutura e microquímica da ZF decorrente do processo.

Figura 129: Amostras soldadas a 1,0kJ/mm tratadas por 100 horas após ensaio de G48.a) frente b) verso

a)



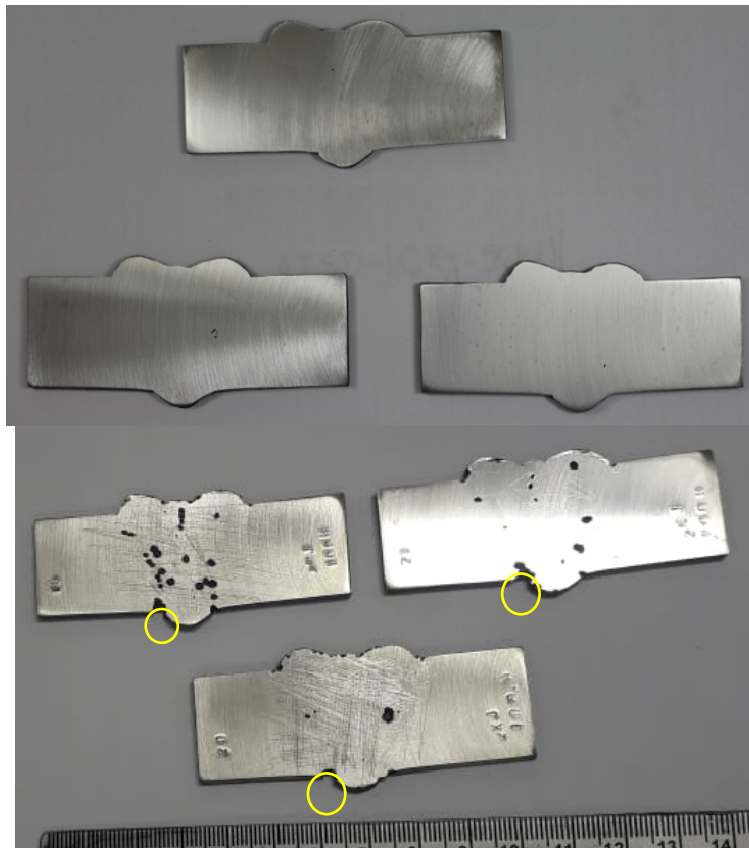
b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 130: Amostras soldadas a 2,0kJ/mm tratadas por 100 horas após ensaio de G48.a) frente b) verso

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os corpos de prova para o ensaio ASTM G48 para a condição de 0,5 kJ/mm, tratados por 200 horas à 475°C, estão apresentados na Figura 131. Observa-se que a corrosão por pite ocorreu dentro da ZF de forma acentuada em que os pites se aglomeraram corroendo praticamente passes inteiros da solda, conforme mostrado por círculos na Figura 131. Além disso, ficou mais acentuada a corrosão por pites na região da ZAC em que na maioria das amostras os pites contornaram toda ou grande parte da ZAC do AISD soldado, como sinalizado na imagem. Não foi evidenciado qualquer indício de corrosão para a região de MB para esta condição e com isso, percebe-se que a cinética de precipitação se manteve mais intensa na região de solda (ZF e ZAC) do que no metal de base.

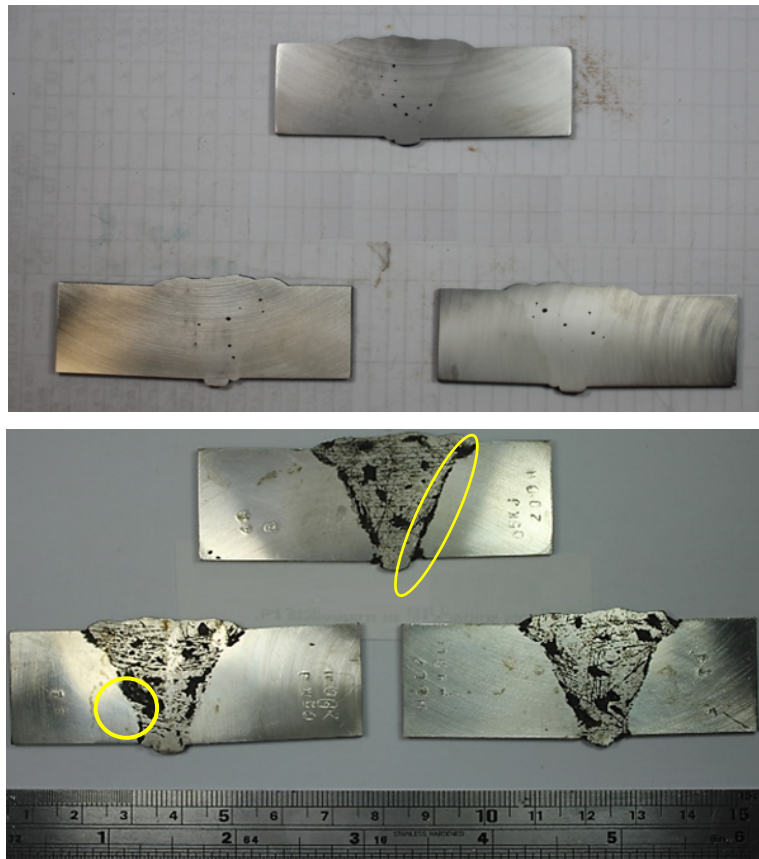
Na Figura 132 tem-se as amostras do ensaio ASTM G48 da condição soldada a 1,0 kJ/mm em que a corrosão foi mais acentuada, quando comparada com os resultados obtidos para as amostras envelhecidas por um período de 100 horas. Houve uma intensa corrosão, causando não somente a nucleação de alguns pites, mas uma intensa remoção de material cobrindo quase a região de um passe de solda por inteiro. Muitos deles adjacentes uns aos outros, como mostrado na Figura 132. Além disso, tem-se também uma intensa corrosão na ZAC.

Além disso, houveram regiões em que foi evidenciado deformações em um dos lados das amostras na região da solda, que deixou a superfície da amostra abaulada, enquanto que no outro lado ocorreu o arrancamento dos passes. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 133a.

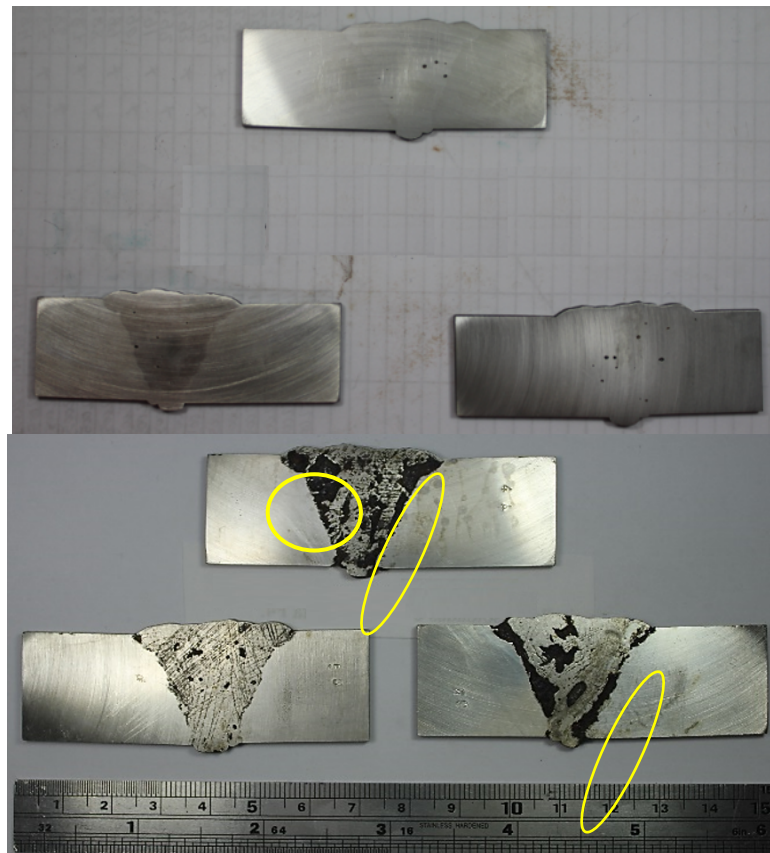
Pode ter ocorrido um processo de expansão, tipo um empolamento, como os que ocorrem por causa do hidrogênio aprisionado. Mesmo com o processo de expansão e a corrosão que ocorreu externamente, não foi observado o arrancamento do passe da região de solda. Este fenômeno de empolamento por hidrogênio (*hydrogen blistering*) também foi relatado por FU et. al., 2019, para o aço inoxidável laminado a frio SUS301L-MT que foi soldado por um processo de soldagem híbrida de arco-laser e esse fenômeno foi observado devido a maior solubilidade de H na ZF do que no MB.

Figura 131: Amostras soldadas a 0,5kJ/mm tratadas por 200 horas após ensaio de G48. a) frente; b) verso.

a)



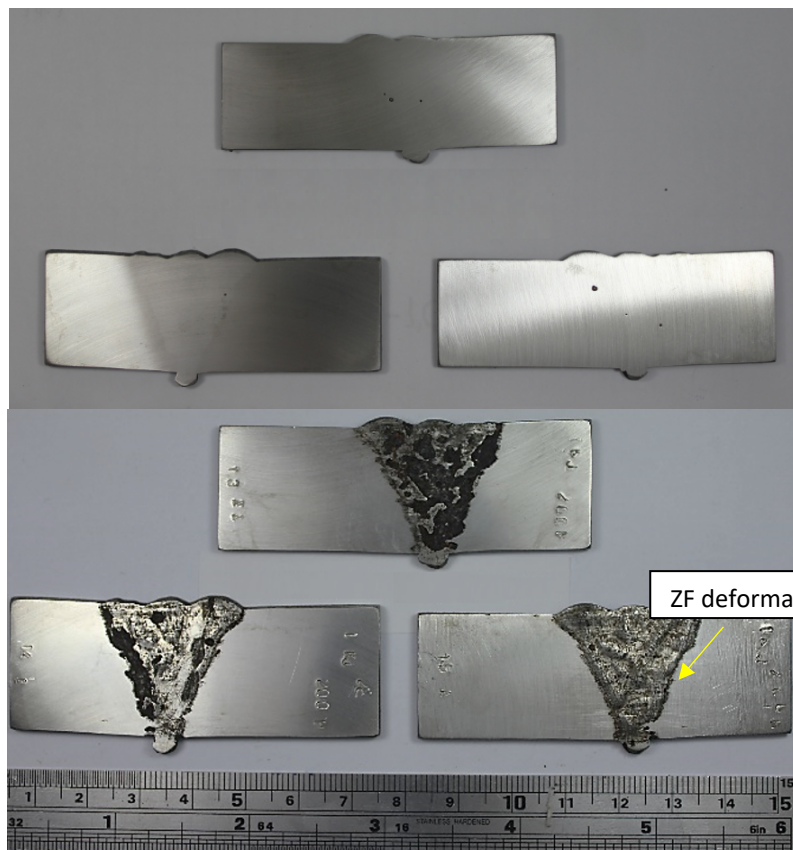
b)



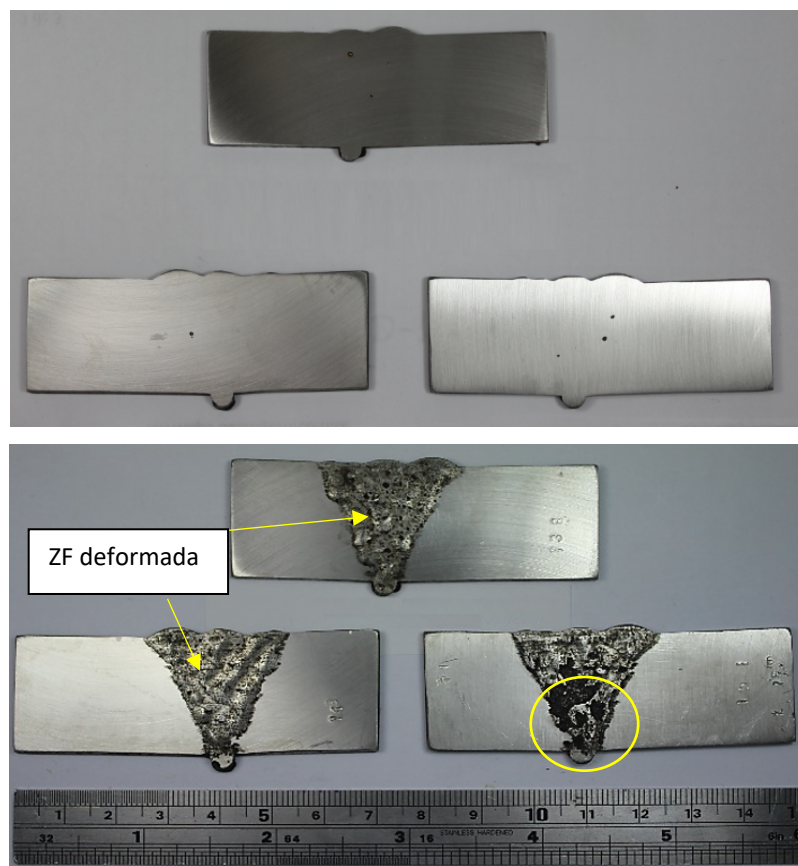
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 132: Amostras soldadas a 1,0kJ/mm tratadas por 200 horas após ensaio de G48.a) frente b) verso

a)

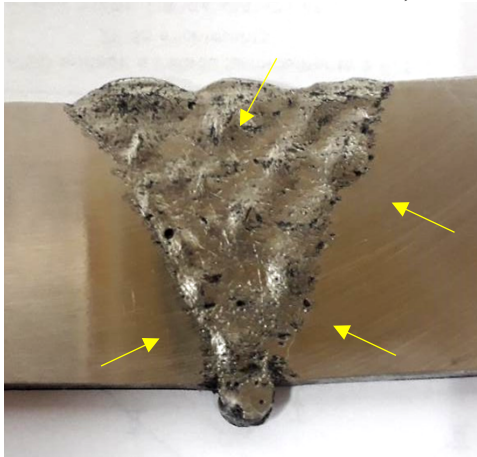


b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 133: Comportamento corrosivo na amostra soldada a 1,0kJ/mm e tratada por 200 horas



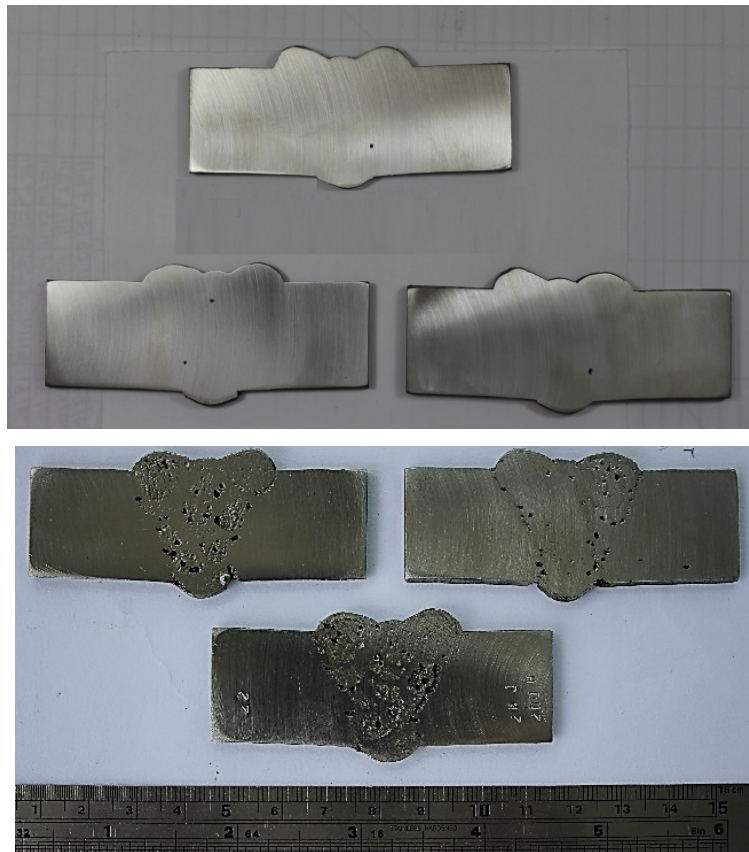
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a amostra soldada a 2,0kJ e tratada por 200 horas representada na Figura 134, a corrosão ocorreu em maior quantidade de pites quando comparado ao tempo anterior, com pites de tamanho menores e mais distribuídos dentro da ZF, bem como contornando a região de ZAC. Nessa condição, a corrosão ocorreu contornando o passe de solda e em pequenos pontos dentro do passe de solda, podendo ser melhor visto na Figura 135.

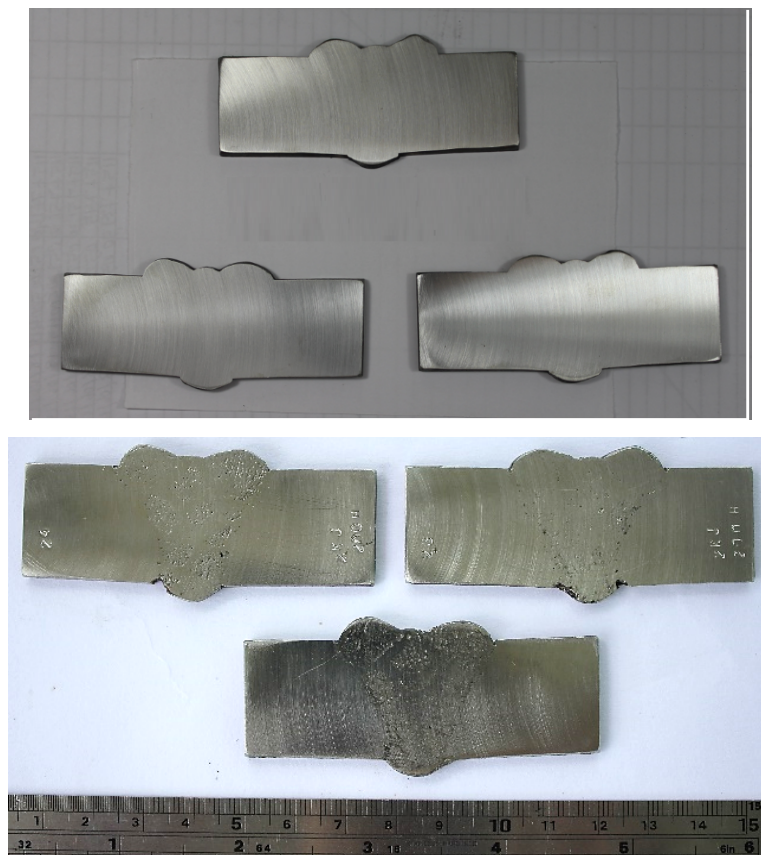
Isso ocorreu devido a precipitação de fases de nitreto de cromo na região de ZAC e precipitação de austenita secundária na região de ZF, que foi observado em maior quantidade para o maior tempo de energia de soldagem. Além disso, há a precipitação da fase  $\alpha'$  que contribuiu para esse comportamento. Para a região de MB novamente não foi observado qualquer indício de corrosão nesta região, indicando que nesse tempo ainda existe a diferença de cinética de precipitação da fase alfa linha para região de solda (ZF e ZAC) e para região de MB.

Figura 134: Amostras soldadas a 2,0kJ/mm tratadas por 200 horas após ensaio de G48. a) frente; b) verso.

a)



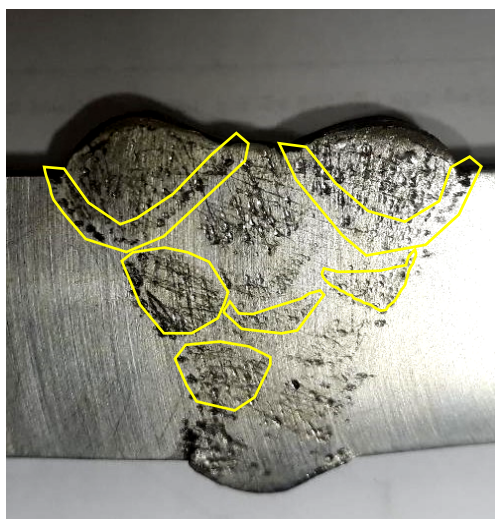
b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR



Figura 135: Comportamento corrosivo na amostra soldada a 2,0kJ/mm e tratada por 200 horas



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 136 tem-se as amostras do ensaio de corrosão ASTM G48 que foram soldadas a 0,5 kJ/mm e tratadas à 475°C por 500 horas. Diferentemente do observado para as condições anteriormente avaliadas, em que somente ocorreu ataque na região de solda, englobando ZAC e ZF, desta vez considerando o incremento de mais de 300 horas de envelhecimento à 475°C, em relação a condição anterior, totalizando 500 horas de tratamento térmicos, houve a visualização de pites não somente na região de solda (ZF e ZAC), mas como em toda a região de MB.

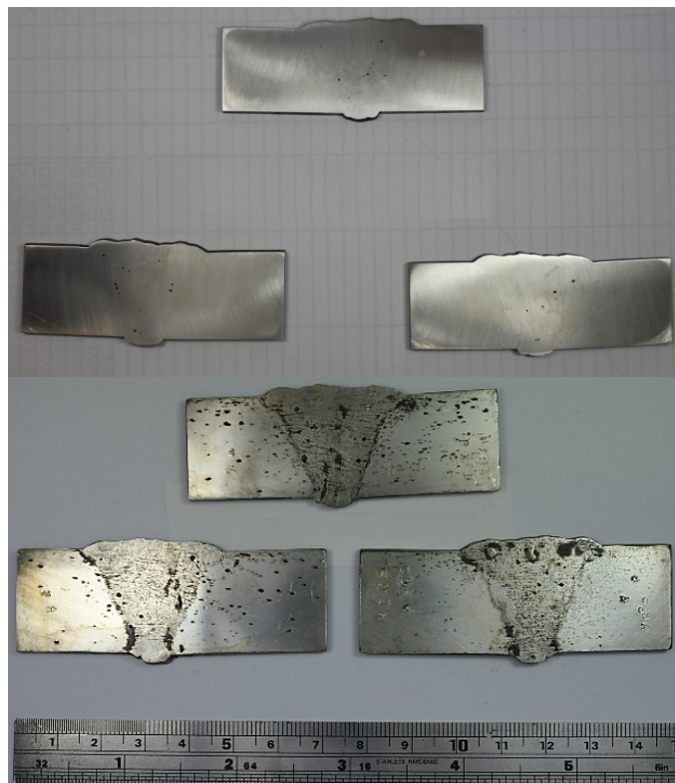
Além disso foi observado a existência da superfície com expansão na região de ZF em um dos lados da amostra, além da corrosão ao longo da região de ZAC, ambos comportamentos estão sinalizados na Figura 136.

As amostras do ensaio de corrosão ASTM G48 referentes à junta soldada com 1,0 kJ/mm e tratadas termicamente à 475°C para o tempo de 500 horas são apresentadas na Figura 137. Nessa condição a corrosão por pites ocorreu novamente das regiões de solda (ZF e ZAC), assim como região de MB que não havia apresentado indícios de corrosão nos tempos de tratamento anteriores.

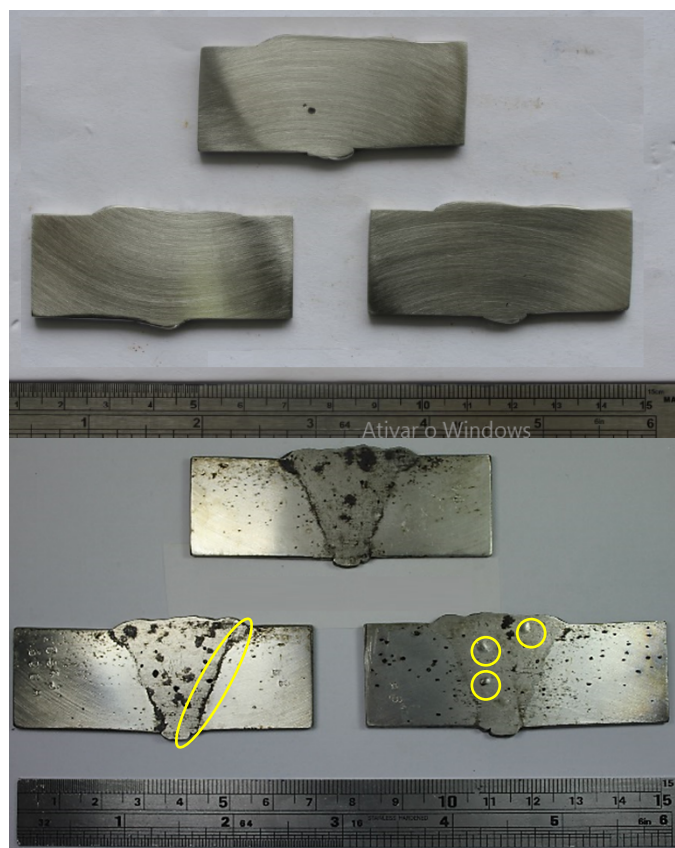
Vale ressaltar que a intensidade de corrosão em um dos cupons avaliados para a condição soldada de 1,0 kJ/mm tratada à 475°C por 500 horas foi bastante elevada, especialmente na zona fundida, em que a degradação do material se deu de maneira quase contínua, estendendo-se por mais da metade da área de superfície da ZF para uma das faces do corpo de prova.

Figura 136: Amostras soldadas 0,5 kJ/mm tratadas por 500 horas após ensaio de G48.a) frente b) verso

a)



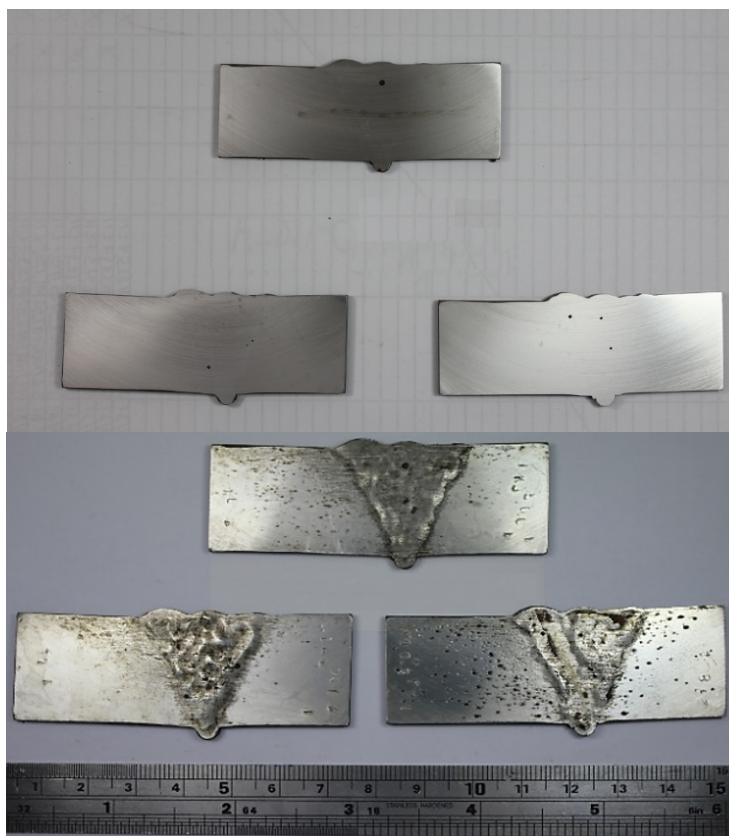
b)



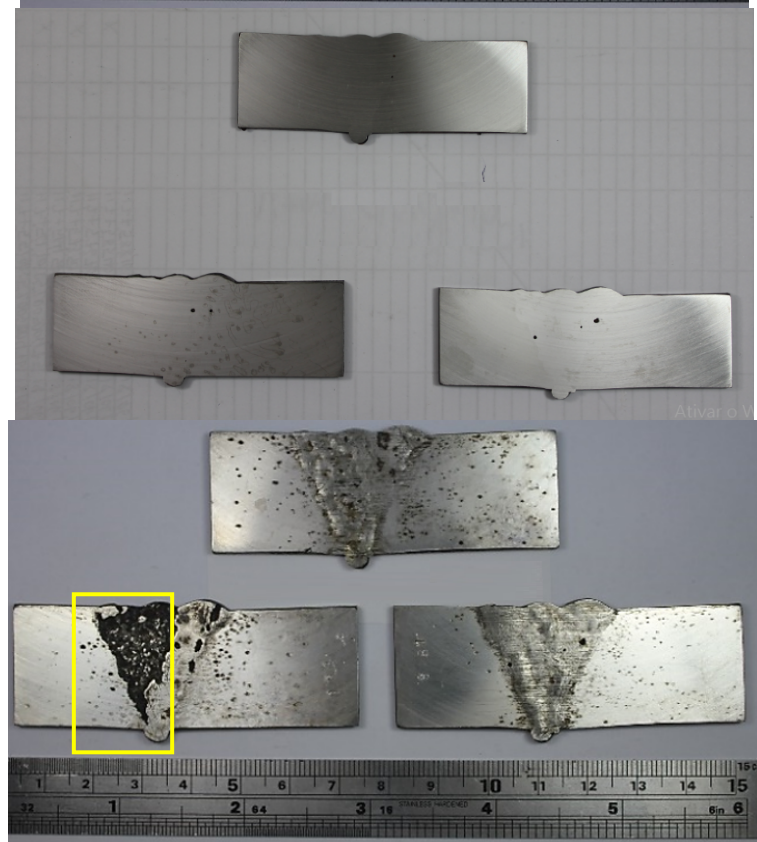
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 137: Amostras soldadas 1,0 kJ/mm tratadas por 500 horas após ensaio de G48. a) frente; b) verso.

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 137 em todas as amostras houve o abaulamento da superfície, algumas destas apresentaram essa deformação mais acentuada, e algumas com fissuras próximos a esses abaulamentos, mas sem que houvesse o arrancamento do passe, um exemplo desse comportamento está apresentada na Figura 138.

Figura 138: Comportamento corrosivo da amostra soldada 1,0 kJ/mm e tratada por 200 horas após ensaio da ASTM G48



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

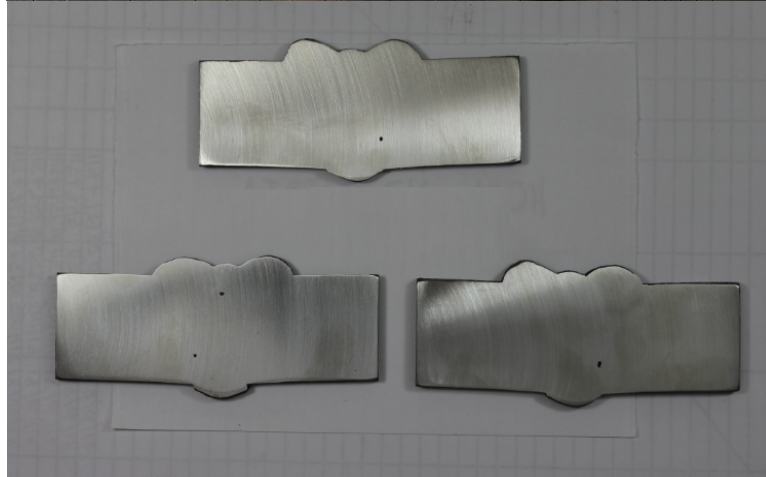
Para a condição soldada com 2,0 kJ/mm tratada por 500 horas à 475°C os pites foram mais evidenciados e com tamanhos maiores na região de MB quando comparado com as regiões de ZAC e ZF, como está mostrado na Figura 139. Houve a formação de pites na ZF com tamanho muito reduzido. Além disso, se formou uma crosta de produto da corrosão na superfície da amostra que não foi possível remover realizando a imersão da amostra na acetona com agitação no banho ultrassônico.

Figura 139: Amostras soldadas a 2,0 kJ/mm pós ensaio G48 no tempo de 500 horas para as energias avaliadas.

a)



b)





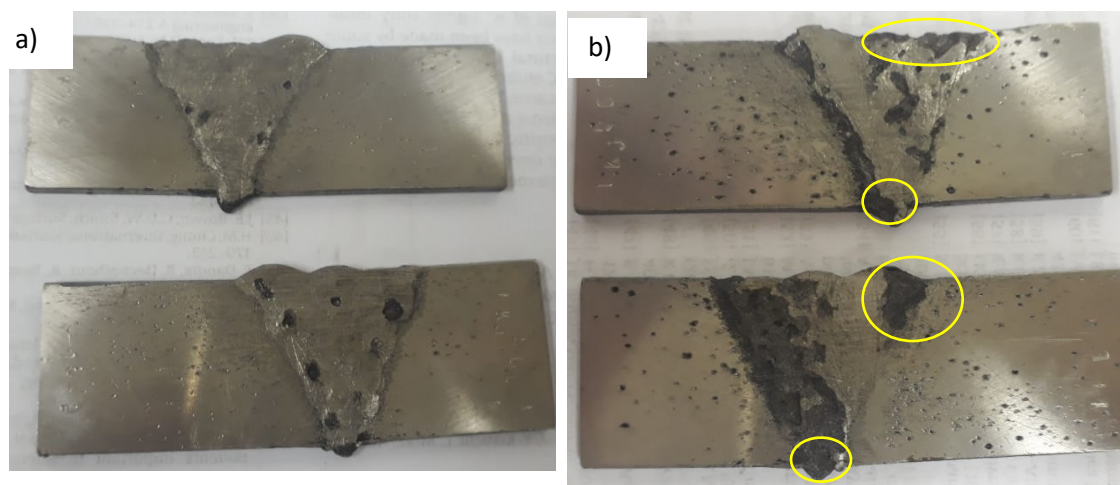
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Algumas amostras sofreram corrosão na superfície, após a perda de massa, na qual foram observados uma formação de crosta com o produto da corrosão principalmente para as amostras que foram tratadas termicamente no tempo de 500 horas, para as energias de 1,0 e 2,0 kJ/mm, ambas condições estão apresentadas na Figura 140.

Na Figura 140 tem-se a amostra de 1,0 kJ/mm tratada por 500 horas frente e verso pós perda de massa verificado após ensaio, nessas amostras a corrosão prosseguiu causando o arrancamento de passes do acabamento e dos passes de raiz, além disso houve quebras dos passes onde estava anteriormente com expansão. Provavelmente essa região ficou ainda contaminada com reagente de  $\text{FeCl}_3$ , revelando pites que anteriormente não foi visualizado.

Os resultados de perda de massa para estas amostras medidas imediatamente após o ensaio de corrosão por imersão ASTM G48 estão apresentados na Tabela 26, na qual tem-se a temperatura de pite encontrada para as amostras, os pesos para cada amostra antes e pós ensaio ASTM G48, a perda de massa das amostras em gramas, e a perda de massa por área da amostra, em  $\text{g/cm}^2$  para a norma ASTM e em  $\text{g/m}^2$  para a norma NORSOV M601.

Figura 140: Amostras soldadas a 1,0 kJ/mm tratadas por 500 horas corroidas após ensaio ASTM G48. a) pós perda de massa. b) após corrosão na superfície.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

A temperatura de pite encontrada para as amostras, ocorreu em temperatura ambiente. Nessa condição todas as amostras já apresentaram pites, alterando apenas a quantidade e as regiões atingidas. Não foi possível realizar novo ensaio com temperatura menor, visto que foi realizado na temperatura ambiente e não dispunha de equipamentos para diminuir a temperatura do ensaio.

Os valores de perda de massa para as amostras estão apresentadas na Tabela 26, segundo a norma M-601 as amostras soldadas deveriam suportar até 35°C e não ser possível observar a presença dos pites em aumentos de 200x, porém a precipitação de fase deletéria no AISD após o tratamento térmico alterou e acentuou o processo de corrosão pela norma G48, em que a como já foi mencionado os resultado da temperatura crítica de pite ocorreram em temperatura ambiente

Pela norma G48 a perda de massa deveria ser maior ou igual a 0,0001g/cm<sup>2</sup> para ser reprovada, como pode ser visto na Tabela 26, os valores obtidos foram no mínimo de 200x maiores do que o permitido pela norma, sendo os maiores valores alcançados para a energia de 0,5/kJ com perda de massa de 0,082g/cm<sup>2</sup> e 1,0kJ/mm com valor de 0,076g/cm<sup>2</sup>, ambas para o tempo de tratamento de 500 horas.

Para a Norma NORSOV M-601 a perda de massa permitida é de 4g/m<sup>2</sup> para a temperatura de 35°C. Nos resultados calculados do material tratado termicamente variaram de aproximadamente 230 a 825g/m<sup>2</sup>, o que já era esperado visto que os pites se

formaram intensamente no material, arrancando parte ou mais da metade dos cordões de solda.

Tabela 26: Resultados de perda de massa para as amostras tratadas termicamente

| E(kJ) | T (h) | PEÇA | PESO INICIAL | PESO FINAL (T=30°C) | Perda de massa (g) | 2x Área (m <sup>2</sup> ) | Perda de massa por área (g/m <sup>2</sup> ) | 2x Área (cm <sup>2</sup> ) | Perda de massa por área (g/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|-------|------|--------------|---------------------|--------------------|---------------------------|---|----------------------------|--|
| 0,5   | 100   | 1    | 37,562       | 36,367              | 1,195              | 0,0026                    | 459,61538                                   | 26                         | 0,04596                                      |
|       |       | 2    | 37,7016      | 36,4219             | 1,2797             | 0,00277                   | 461,98556                                   | 27,7                       | 0,04620                                      |
|       |       | 3    | 38,2577      | 36,7156             | 1,5421             | 0,0027                    | 571,14815                                   | 27                         | 0,05711                                      |
|       | 200   | 4    | 37,4627      | 35,3456             | 2,1171             | 0,0026                    | 814,26923                                   | 26                         | 0,08143                                      |
|       |       | 5    | 37,5654      | 35,7229             | 1,8425             | 0,00277                   | 665,16245                                   | 27,7                       | 0,06652                                      |
|       |       | 6    | 37,5588      | 35,4665             | 2,0923             | 0,0027                    | 774,92593                                   | 27                         | 0,07749                                      |
|       | 500   | 7    | 37,8344      | 35,743              | 2,0914             | 0,0026                    | 804,38462                                   | 26                         | 0,08044                                      |
|       |       | 8    | 38,3016      | 36,1727             | 2,1289             | 0,00277                   | 768,55596                                   | 27,7                       | 0,07686                                      |
|       |       | 9    | 37,3753      | 35,1478             | 2,2275             | 0,0027                    | 825,00000                                   | 27                         | 0,08250                                      |
| 1,0   | 100   | 10   | 38,1435      | 37,1382             | 1,0053             | 0,00274                   | 366,89781                                   | 27,4                       | 0,03669                                      |
|       |       | 11   | 38,3         | 37,3694             | 0,9306             | 0,00289                   | 322,00692                                   | 28,9                       | 0,03220                                      |
|       |       | 12   | 37,6413      | 36,6015             | 1,0398             | 0,00273                   | 380,87912                                   | 27,3                       | 0,03809                                      |
|       | 200   | 13   | 37,62        | 35,9168             | 1,7032             | 0,00274                   | 621,60584                                   | 27,4                       | 0,06216                                      |
|       |       | 14   | 38,438       | 37,0216             | 1,4164             | 0,00289                   | 490,10381                                   | 28,9                       | 0,04901                                      |
|       |       | 15   | 37,6824      | 36,0804             | 1,602              | 0,00273                   | 586,81319                                   | 27,3                       | 0,05868                                      |
|       | 500   | 16   | 37,665       | 35,6822             | 1,9828             | 0,00274                   | 723,64964                                   | 27,4                       | 0,07236                                      |
|       |       | 17   | 37,9948      | 35,7903             | 2,2045             | 0,00289                   | 762,80277                                   | 28,9                       | 0,07628                                      |
|       |       | 18   | 37,7851      | 35,6948             | 2,0903             | 0,00273                   | 765,67766                                   | 27,3                       | 0,07657                                      |
| 2,0   | 100   | 19   | 39,1593      | 38,3485             | 0,8108             | 0,00315                   | 257,39683                                   | 31,5                       | 0,02574                                      |
|       |       | 20   | 39,747       | 39,028              | 0,719              | 0,003                     | 239,66667                                   | 30                         | 0,02397                                      |
|       |       | 21   | 39,1228      | 38,4157             | 0,7071             | 0,00303                   | 233,36634                                   | 30,3                       | 0,02334                                      |
|       | 200   | 22   | 39,4002      | 38,1893             | 1,2109             | 0,00315                   | 384,41270                                   | 31,5                       | 0,03844                                      |
|       |       | 23   | 39,5798      | 38,703              | 0,8768             | 0,003                     | 292,26667                                   | 30                         | 0,02923                                      |
|       |       | 24   | 38,2693      | 37,2695             | 0,9998             | 0,00303                   | 329,96700                                   | 30,3                       | 0,03300                                      |
|       | 500   | 25   | 39,4378      | 37,4447             | 1,9931             | 0,00315                   | 632,73016                                   | 31,5                       | 0,06327                                      |
|       |       | 26   | 39,338       | 37,3698             | 1,9682             | 0,003                     | 656,06667                                   | 30                         | 0,06561                                      |
|       |       | 27   | 39,7042      | 37,8139             | 1,8903             | 0,00303                   | 623,86139                                   | 30,3                       | 0,06239                                      |

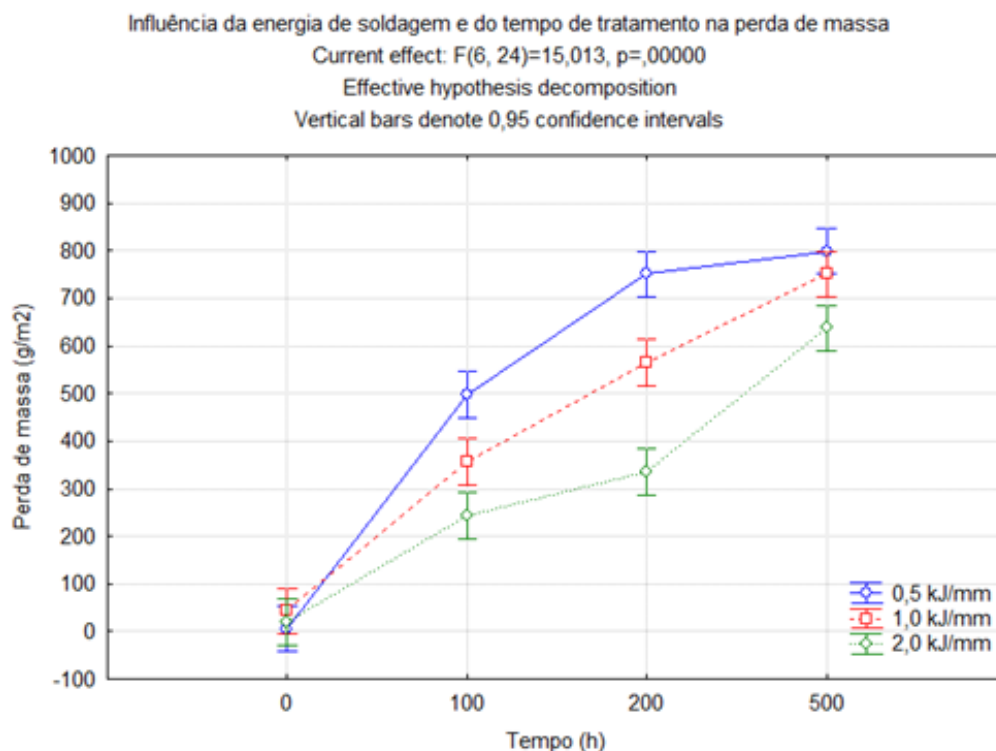
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Com base nos resultados apresentados na Tabela 26, foi realizada uma análise estatística de variância, considerando como variável de resposta a perda de massa por unidade de área, sendo apresentado na Figura 141. Os resultados mostram que a perda de massa por unidade de área foi maior quanto maior o tempo de tratamento térmico



realizado, pois quanto maior o tempo de tratamento, maior será a precipitação da fase  $\alpha'$  no material.

Figura 141: Análise estatística de variância da perda de massa por unidade de área das amostras soldadas em diferentes energias e envelhecidas em tratamento a 475°C por diferentes períodos de tempo.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Em relação à análise do comportamento do envelhecimento à 475°C em função da energia de soldagem aplicada ao material, foi possível identificar que quanto menor a energia de soldagem aplicada, maior foi a perda de massa por unidade de área das amostras. Assim, a análise dos dados de perda de massa por unidade de área permitiu confirmar de forma estatisticamente significativa, que a amostra soldada com a energia de soldagem mais elevada (2,0 kJ/mm), foi a que apresentou a menor intensidade de perda, o que corrobora com os resultados qualitativos de análise macroscópica apresentados anteriormente, em que a quantidade e o tamanho dos pites observados na superfície das amostras foram menores, quando comparado com as energias de soldagem de 0,5 e 1,0 kJ/mm.

Vale salientar que esta quantificação da perda de massa do material é uma análise indireta, na qual é possível ter uma noção do grau ou intensidade de precipitação, decorrente da decomposição espinodal ocorrida no material. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato de quanto menor a energia de soldagem, maior foi a quantidade de ferrita

no material, deste modo a precipitação da fase  $\alpha'$ , que precipita apenas na fase ferrita, ocorreu em uma intensidade maior e foi identificado nos ensaios de corrosão nesta condição.

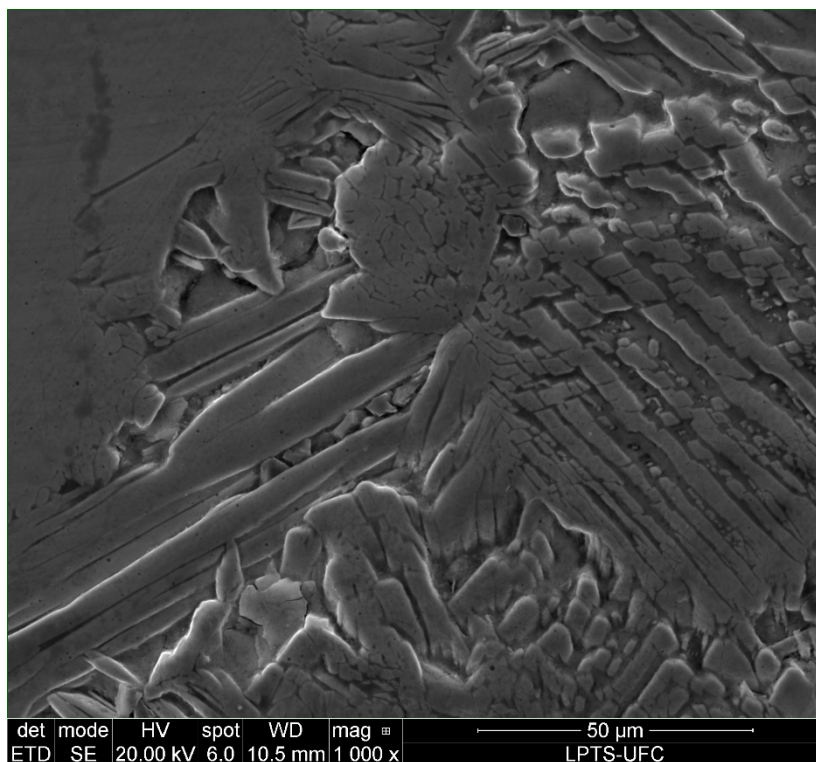
Após os ensaios de corrosão segundo a norma ASTM G48, as amostras foram polidas e levemente atacadas eletroliticamente com reagente  $\text{HNO}_3$ , para posterior análise da sua microestrutura por MEV, para avaliar como a corrosão ocorreu no AISD soldado e tratado termicamente.

As imagens obtidas por MEV no modo de contraste SE para a região de ZF estão apresentadas na Figura 142. Foi possível identificar um processo de corrosão seletiva, em que a fase que sofreu corrosão preferencial no ensaio de imersão em cloreto férrico foi a ferrita, restando a austenita devidamente preservada. Como pode ser visto, a corrosão ocorreu somente dentro da região ferrítica, que apresenta um aspecto de maior profundidade e como foi visto nos ensaios de microscopia, foi a fase na qual apresentou a precipitação de alfa linha e fase R, que nas as regiões vizinhas da precipitação desta fase ficam empobrecidas em Cr e/ou Mo e ficam mais susceptíveis a sofrerem corrosão, enquanto que as regiões com austenita permanecem com sua morfologia intacta.

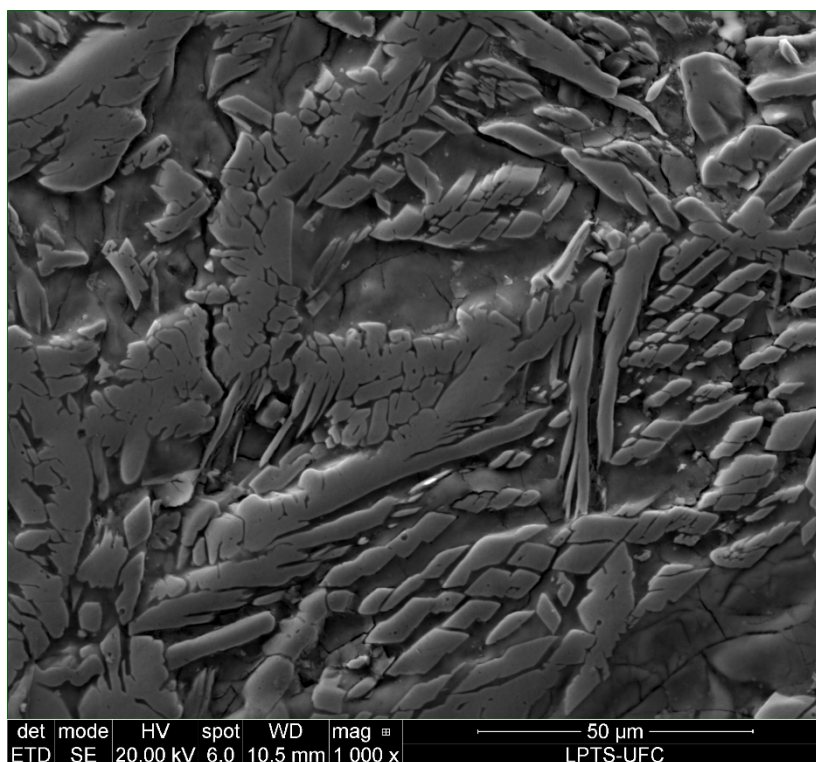
Na Figura 142b é possível perceber que a corrosão penetra pelos contornos de grão do tipo ferrita-ferrita, vale salientar que essa região se torna crítica devido as precipitações das fases deletérias que ocorrerem na fase ferrítica e nos contornos de grão ferrita-ferrita. Isso pode ser atribuído ao fato de que o teor de cromo e molibdênio da ferrita é maior que da austenita e o coeficiente de difusão do cromo na ferrita é quase 10 vezes maior que o da austenita (SEDRIKS, 1996).

Figura 142: Microscopia Eletrônica de varredura para amostras pós ensaio G48 para amostra 1,0 kJ tratada por 100 horas. a) ZF do acabamento b) ZF do enchimento

a)



b)



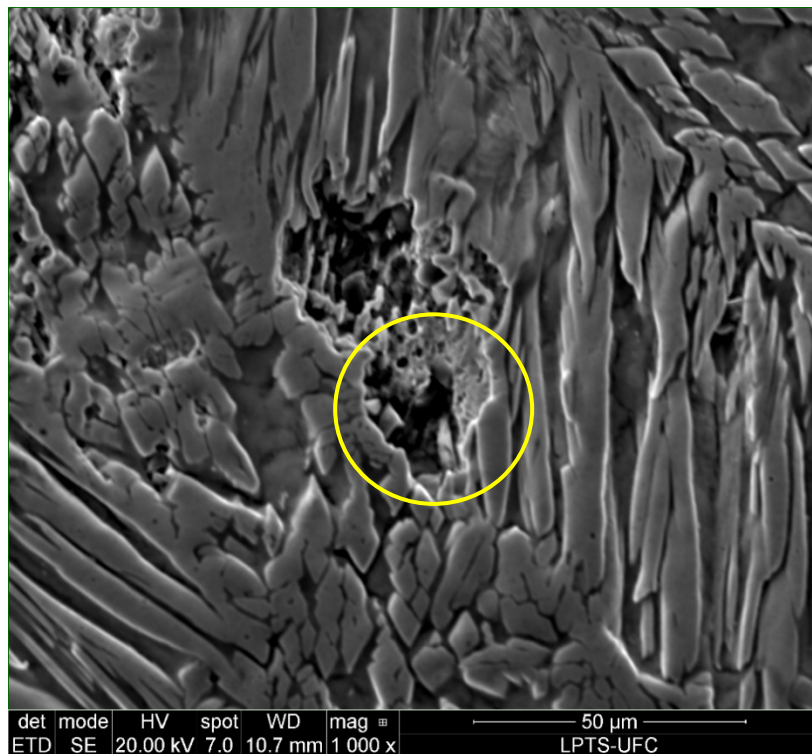
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Durante a varredura no MEV foi encontrado algumas regiões que possuíam dentro da corrosão da ferrita regiões com aspecto granuloso, apresentando indícios de

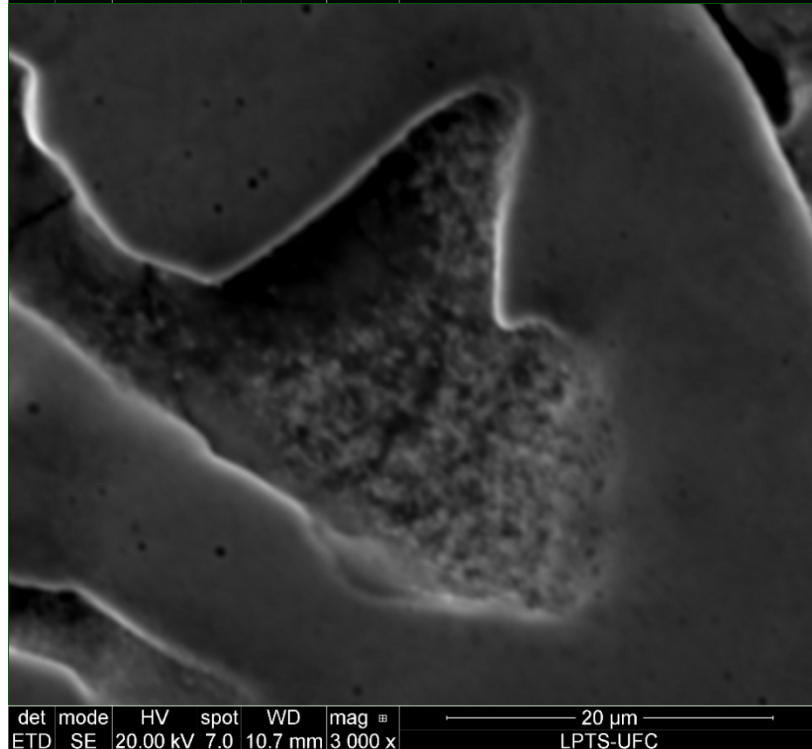
precipitações de fases, algumas imagens desse comportamento podem ser observadas na Figura 143.

Figura 143: Análise por MEV para amostra 1,0 kJ tratada por 100 horas das regiões com corrosão dentro do grão da ferrita.

a)



b)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

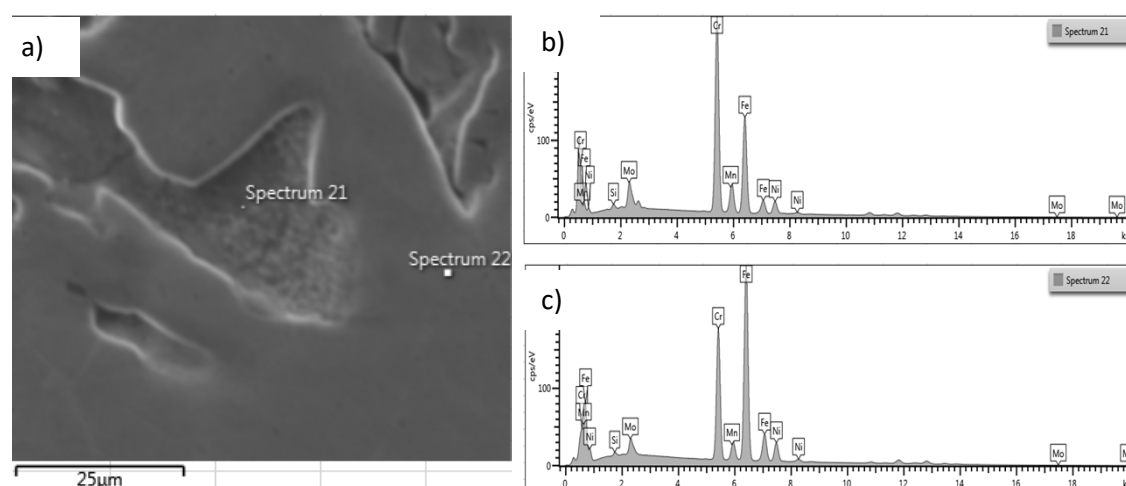
Na Figura 143a é possível observar com maior detalhamento a intensa corrosão da fase ferrita. Há a presença de pites micrométricos e ainda existem algumas partículas de austenita preservadas no interior do grão, na qual provavelmente a corrosão pode ter se dado na fase ferrítica que estava ao redor da fase austenita, e os pequenos grãos de austenita intragranular podem ter sido destacados.

Também foram observados na fase corroída uma região de aspecto poroso, que pode ser melhor visualizado na Figura 143b, com uma grande quantidade de pequenas cavidades na forma de alvéolos, contendo indícios de precipitação em seu interior.

Esta região aparentemente porosa, formada por um emaranhado de pequenos cristais, pode ser o resultado do agrupamento de regiões correspondentes à fase alfa linha e fase R no AISD. A estrutura corroída das cavidades corresponde provavelmente às regiões de ferrita empobrecidas em cromo devido à precipitação da fase  $\alpha'$ , tendo sido fortemente atacadas no ensaio de G48, e em função de sua susceptibilidade à corrosão.

A região da Figura 143b teve sua composição química avaliada por EDS, conforme mostrado na Figura 144a, em que foram selecionados pontos dentro da região com aspecto poroso do grão ferrítico (espectro 21) e outra na região sem corrosão (espectro 22), correspondente à fase austenita, os espectros obtidos nesta análise estão apresentados na Figura 144b e 17c.

Figura 144: Análise de composição química por EDS na amostra pós ensaio ASTM G48. a) Imagem de MEV no modo SE indicando as regiões analisadas. b) Espectro obtido referente ao ponto 21 – ferrita. c) Espectro obtido referente o ponto 22 - austenita.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os resultados de composição química obtidos pela análise de EDS para as duas regiões avaliadas estão apresentados na Tabela 27. É possível perceber que para o espectro 22 tem-se a composição padrão, correspondente à fase austenita, com teor de cromo próximos ao teor global do AISD como soldado, e com valores mais altos de níquel e menores para o molibdênio, característico desta fase.

Tabela 27: Composição química obtida por EDS.

| Região analisada | % peso |       |      |       |      |      |
|------------------|--------|-------|------|-------|------|------|
|                  | Si     | Cr    | Mn   | Fe    | Ni   | Mo   |
| Ponto 21         | 0,61   | 47,78 | 1,51 | 36,75 | 6,76 | 6,6  |
| Ponto 22         | 0,39   | 25,86 | 0,46 | 60,86 | 8,9  | 3,52 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Já para o espectro realizado dentro do grão ferrítico, correspondente ao ponto 21, tem-se um valor elevado de cromo e valor de molibdênio, sendo para o Cr considerado um valor bem acima quando comparado o da matriz do material soldado.

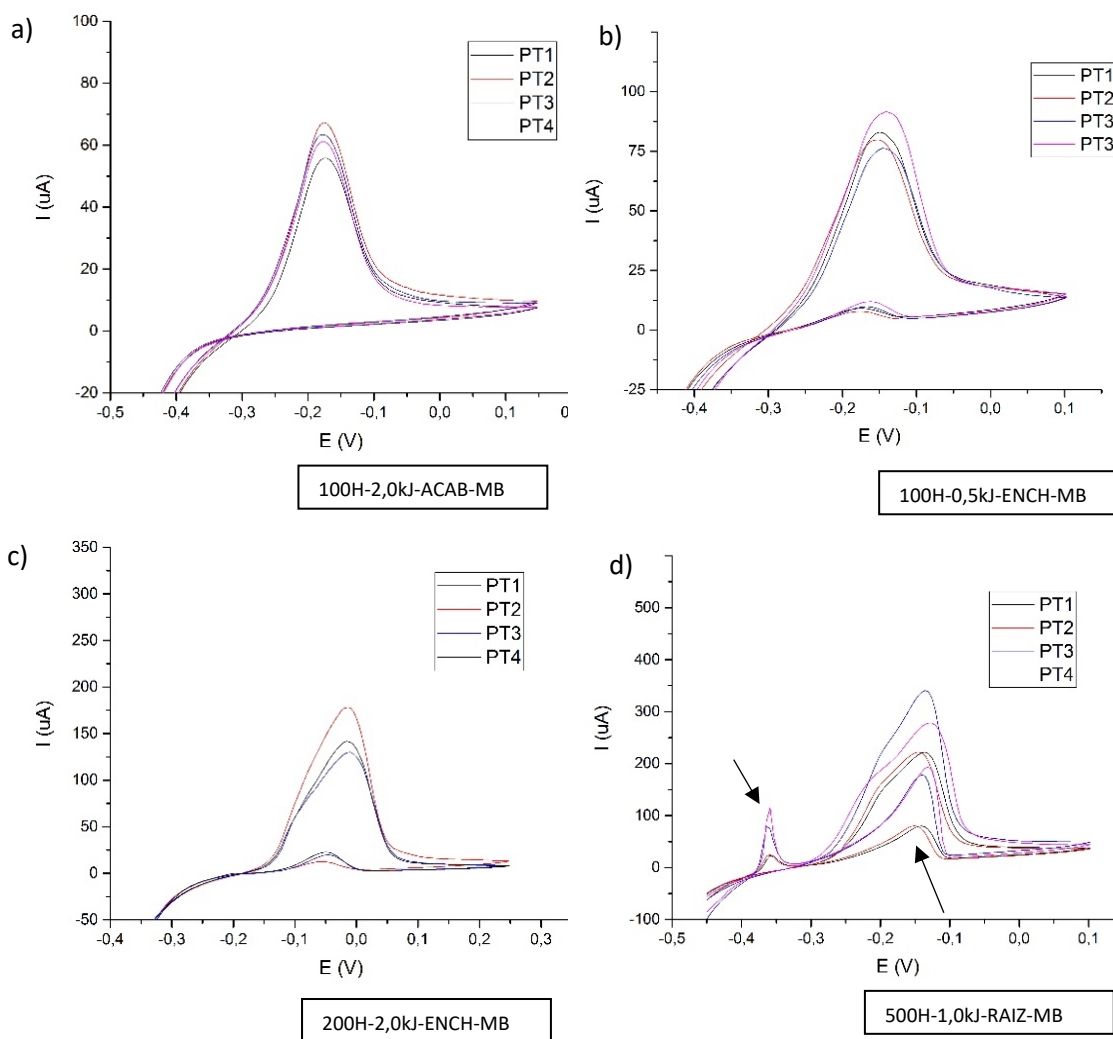
É provável que este valor elevado de cromo possa estar associado com a dissolução na matriz ferrítica rica em ferro e, portanto, pobre em cromo, e a retenção de um emaranhado poroso, constituído da fase  $\alpha'$ , a qual é bastante rica em cromo e, portanto, torna-se muito mais estável ao ataque corrosivo. Assim, é plausível considerar que o processo corrosivo evolua pela dissolução preferencial da ferrita empobrecida em cromo e, conseqüente, formação dessa estrutura aparentemente porosa que é provavelmente formada basicamente pela fase  $\alpha'$ , rica em cromo dentro do grão ferrítico, razão pela qual pode ser justificada a detecção de valores tão elevados de Cr dentro do grão ferrítico. A que se considerar também a presença de partículas nanométricas de outras fases, como a fase R, que foi visualizado na análise de microscopia eletrônica de transmissão.

#### 6.4.2 *Ensaio de EPR-DL*

Primeiramente, serão apresentados e depois serão discutidos os comportamentos das curvas de ativação e reativação obtidos com o ensaio eletroquímico de EPR-DL, para o material soldado e tratado termicamente a 475°C. Todas as curvas obtidas nesta análise estão apresentadas no Apêndice B. Por uma questão de objetividade será discutido e apresentado os comportamentos das curvas obtidas com o ensaio eletroquímico de EPR-DL.

Tem-se na Figura 145 os principais comportamentos observados nas curvas de ativação e reativação obtidas no ensaio de EPR-DL para a região de metal de base (MB) das amostras tratadas. A maioria das curvas na região de MB tratadas a 475°C não apresentaram a presença de picos de reativação ou indícios de qualquer perturbação na formação da camada passivadora, apresentando uma curva semelhante a observada na Figura 145a.

Figura 145: EPR-DL da região de MB do AISD soldado e tratado termicamente.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para o tempo de 100 horas de todas as condições tratadas nesta temperatura, apenas para a condição do enchimento de 0,5 kJ/mm apresentou a presença de pico de reativação como é possível ver na Figura 145b. A região de enchimento corresponde a região de meia espessura do tubo. Para a região do MB das amostras tratadas por um período de tempo de 200 horas, somente foi detectada a ocorrência de pico de reativação

na condição soldada com energia de 2,0 kJ/mm, visualizado na Figura 145c, novamente para a região de enchimento, que corresponde à meia espessura do tubo, não foi identificada qualquer indício de susceptibilidade à corrosão para o MB das demais condições tratadas por 200 horas. Os valores médios da razão  $I_r/I_a$  para esta condição foi de 0,032.

A reativação observada a meia espessura da chapa, ou seja, na região de enchimento, para a condição de 100 e 200 horas, pode ser justificada por esta região apresentar uma maior microsegregação quando comparada com o restante do tubo e, em alguns casos até mesmo a formação de fases deletérias como a sigma. Como foi um comportamento observado apenas nestas condições citadas, pode estar associado à própria heterogeneidade microquímica e microestrutural que ocorre em peças de grandes dimensões. Ainda assim, como isso foi observado somente no interior do tubo e não na superfície, torna-se menos crítico.

Para o tratamento de 500 horas houve uma mudança significativa de comportamento, detectando picos de reativação para todas as condições de energia avaliadas, como mostrado na Figura 145d, em que no maior tempo de tratamento foi claramente identificada a susceptibilidade a corrosão em toda a peça. A presença de dois picos de reativação e de maior intensidade está indiretamente associada a precipitação da fase  $\alpha'$ , que teve uma cinética de precipitação com início somente após 200 horas de tratamento, desconsiderando pontos isolados, sendo comprovada claramente identificada a sua formação em função da suscetibilidade do material para o tratamento de 500h.

Esse comportamento para a MB está de acordo com o que foi observado na análise visual dos corpos de prova nos ensaios com cloreto férrico (norma ASTM G48), em que a corrosão por pites na região do MB para os corpos de prova da secção transversal da junta soldada de AISD ocorreu apenas para os maiores tempos de tratamento térmico de envelhecimento, sendo que para os demais tempos de tratamento (100 e 200 horas) a ocorrência de corrosão por pites não foi observada no microscópio com aumento de 25x.

Segundo ROVERE (2013), o pico observado na varredura catódica (ou reativação) é atribuído ao ataque de corrosão preferencial nas regiões mais pobres em cromo nos AISD. Para o caso específico deste trabalho, atribui-se isto à fase  $\alpha'$  que está enriquecida em Fe. Então a detecção desse pico de reativação seria uma forma indireta de



identificar a precipitação da fase  $\alpha'$  que se enriquece de cromo, molibdênio e outros elementos retirando-os das regiões adjacentes a ela.

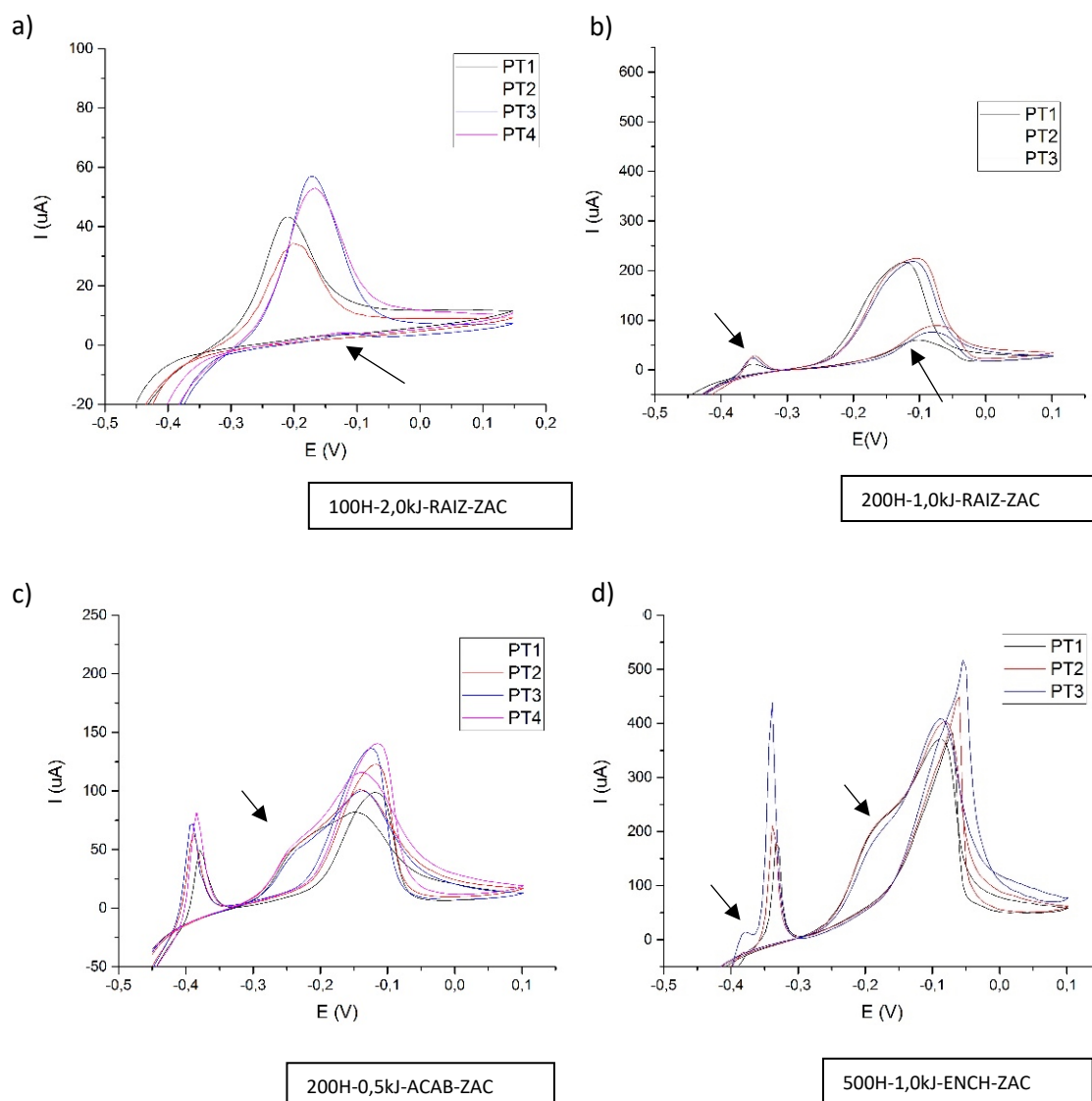
Isso também foi observado no trabalho de LO *et. al.*, (2012) e CHANDRA *et. al.*, (2010) que avaliaram a corrosão por EPR-DL e associaram que a região corroída é a rica em ferro e pobre em cromo, e quanto mais pobre em cromo mais essa região será atacada, isto é quanto maior for a intensidade da decomposição espinoidal.

Para a região de ZAC os comportamentos apresentados estão na Figura 146. Na qual apenas na condição apresentada na Figura 146a foi a única que aparenta não ter a formação do pico de reativação, embora apresente uma alteração durante a volta da reativação como sinalizada na imagem. Para as demais condições, é possível observar a presença dos dois picos de reativação como na Figura 146b, na Figura 146c e na Figura 146d. A altura dos picos aumenta conforme há um aumento do tempo de tratamento térmico. Na Figura 146c percebe-se que no pico de ativação há um abaloamento da curva indicado pela seta, onde aparentemente há a presença de um outro pico de ativação.

A Figura 146d mostra a condição em que os picos de reativação superam a altura do pico de ativação esse comportamento ocorreu para o maior tempo de tratamento térmico (500 horas). Além disso, a Figura 146d apresentou abaloamento tanto no pico de ativação como no segundo pico de reativação, em que aparenta um indício de um terceiro pico de reativação.

Na Figura 146d tem-se dois picos para a curva de ativação, esse comportamento não foi observado para as amostras nas condições como soldadas, sendo observado para o material tratado nos maiores tempos de tratamento, indicando que essa alteração na curva é decorrente do tratamento térmico. Para o tempo de 500 horas há uma perturbação na passivação da fase ferrítica para essa condição, em que cinética de precipitação da fase nesta condição está mais acentuada e ocorrendo em toda extensão do material, como foi observado na análise da norma ASTM G48, em que a maior intensidade de precipitação pode ter comprometido a passivação da fase ferrita na varredura de ativação. Os picos de reativação indicam indiretamente regiões pobres em cromo e molibdênio que foram mais susceptíveis a corrosão, devido a precipitação da fase alfa linha e de uma outra fase, no caso a fase R, que foram observadas por MET.

Figura 146: EPR-DL da região de ZAC do AISD soldado e tratado termicamente.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

CIHAL *et al* (1984) relataram a presença de dois picos de ativação, um ocorre com densidade de corrente em um potencial menor correspondendo a dissolução ativa da fase austenita e o outro em um potencial maior que corresponde a dissolução da fase ferrita.

TAVARES *et.al* (2005) ao avaliar o AISD UNS S31803 em diferentes tempos e temperaturas para a temperatura de 550°C também detectaram a presença de dois picos de ativação e dois picos de reativação. Para os picos de reativação sugeriram a existência de duas fases ricas em cromo, como a fase alfa linha e outra fase como R ou G, que precipitam nessa faixa de temperatura e poderiam estar presentes, porém não identificou qual a outra fase que estaria contribuindo com a perda de resistência à corrosão.

ASSIS *et. al.*, (2012) observaram a presença de mais de um pico de ativação e de reativação para a precipitação de fase sigma no AISD UNS S32750. Os autores atribuíram esse comportamento às diferentes fases precipitadas na amostra em que um cotovelo ou pico está relacionado a parâmetros cinéticos, e isto dificulta definir a razão  $I_r/I_a$  e sugeriram que deveria ser utilizado um método de convolução para separar os picos, mas não indica como deve ser calculado o grau de susceptibilidade à corrosão.

O terceiro pico de reativação, mostrado na Figura 146d, ocorreu apenas em alguns pontos analisados, esse pico foi observado no potencial de reativação do segundo pico de reativação das demais amostras, no potencial entre -0,35 e -0,4V, indicando que é um pico apenas que se dissociou em dois picos provavelmente devido a cinética de precipitação no tempo de 500 horas ter intensificado a precipitação tanto da fase alfa linha como da fase R, e poderia estar refletindo a susceptibilidade das regiões pobres em cromo e molibdênio afetando a resposta eletroquímica do ensaio.

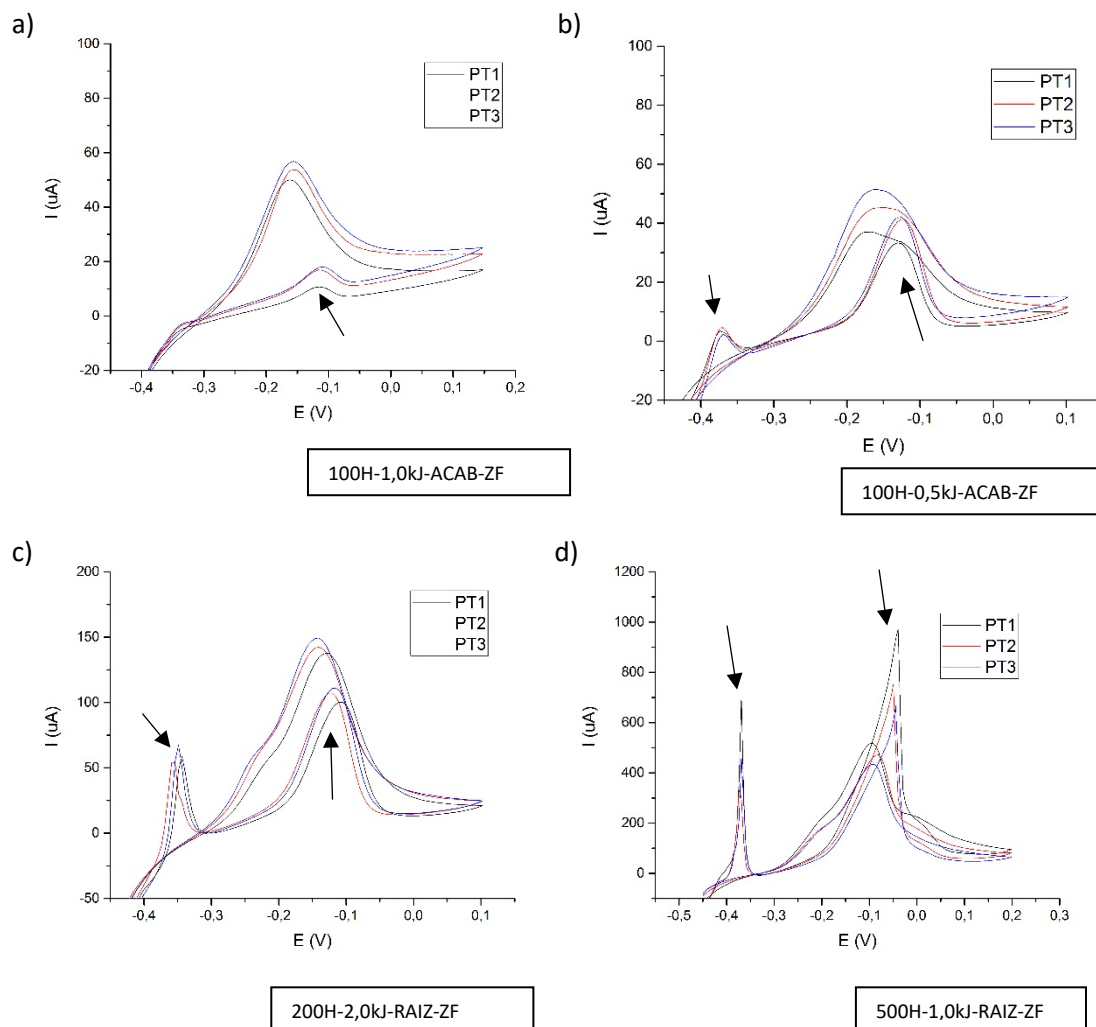
Na Figura 147 tem-se os comportamentos existentes para as regiões de ZF. Analisando primeiramente o pico de ativação, percebe-se claramente que para as duas condições apresentadas para o tempo de 100 horas o pico de ativação é uniforme, porém para o tempo de 200 horas percebe-se que há uma perturbação na curva, indicando a presença de dois picos de ativação e esse comportamento se estende e fica bem evidente para o tempo de 500 horas, indicando que a precipitação das fases deletérias no tempo de 200 horas já refletem uma alteração na resposta eletroquímica do ensaio.

Os picos de corrente anódica tiveram seus valores aumentados conforme houve o aumento do tempo de tratamento térmico conforme pode ser observado por exemplo na Figura 147. Para o tempo de 100 horas os valores de corrente  $I_a$  foram de aproximadamente 60uA, para o tempo de 200 horas os valores foram de aproximadamente 150uA e para o tempo de 550 horas os valores de  $I_a$  foram de 500uA. Esse aumento da corrente anódica com o aumento do tempo de tratamento mostra a que a passivação do material é prejudicada e isto está ligada às precipitações das fases serem mais intensas com o aumento do tempo de tratamento.

Na Figura 147a tem-se a presença de apenas um pico de reativação com um indício de perturbação na resposta da curva, enquanto que para as Figura 147b, Figura 147c e Figura 147d há o aumento do primeiro pico de reativação e é notável a formação de um

segundo pico de reativação que é observado entre o potencial de -0,35 e -0,4V, em que os picos de reativação variam e intensificam o valor de  $I_r$  conforme há o aumento do tempo de tratamento térmico.

Figura 147: EPR-DL da região de ZF do AISD soldado e tratado termicamente.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

É possível observar também no Apêndice B, que no maior tempo de tratamento térmico, para todas as condições de soldagem avaliadas, e para todas as regiões, os picos de reativação foram da mesma altura ou em alguns casos superior ao pico de ativação. ROVERE (2013) menciona que a altura do pico de reativação determina se há e o grau de susceptibilidade à corrosão, sendo então calculado pela razão  $I_r/I_a$ .

IACOVIELLO *et. al.*, (2005) relatou o aumento da corrente anódica (ou ativação) do aço AID 2205 solubilizado de  $4\text{mA}/\text{cm}^2$  para  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  após o tratamento térmico de

475°C por 100 horas, indicando que a precipitação da fase alfa linha também se reflete na resposta da curva de ativação aumentando seu valor.

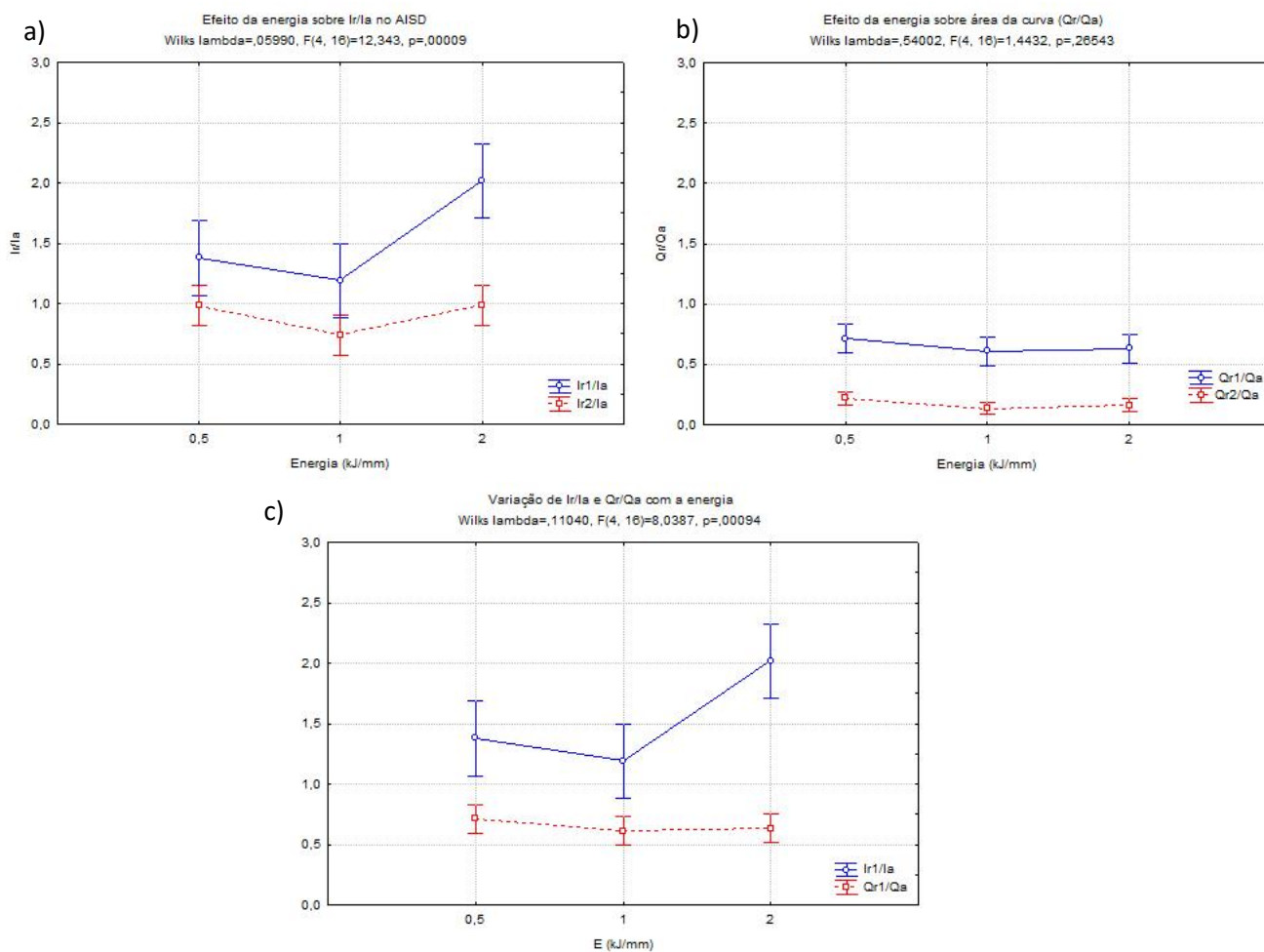
HONG *et. al.*, (2013) avaliou o AISD UNS S32750 tratado termicamente a 900°C, para precipitação da fase sigma, também apresentou o aumento da densidade de corrente anódica conforme houve o aumento do tempo de tratamento de 10 min, 30 min e 1 hora, indicando a precipitação de fase deletéria altera tanto a curva de ativação, como se reflete nas curvas de reativação que também aumentam sua corrente conforme há maior tempo de tratamento e conseqüentemente maior quantidade de fases precipitadas.

Pode-se notar também que conforme há o aumento do tempo o comportamento das curvas se alteram, sendo mais acentuada a curva de reativação que além de apresentar maior intensidade de corrente, ficou também mais estreita que a curva de ativação. Este estreitamento se deu pelo aumento abrupto da corrente de reativação e uma rápida passivação quando alcançado o potencial de passivação, gerando um perfil mais afinado nas curvas de reativação.

O comportamento das curvas visualizado durante as análises de EPR-DL com os valores de  $I_r/I_a$  e de  $Q_r/Q_a$  obtidos em relação com a energia de soldagem estão apresentadas na Figura 148. Na Figura 148a tem-se ilustrado a análise para a região de acabamento com o tempo de 200 horas, nesta imagem, é possível observar um comportamento que ocorreu na maioria das amostras analisadas, referente aos valores para o primeiro pico de reativação que foram maiores que o segundo pico de reativação. Para a mesma amostra, tem-se a relação de  $Q_r/Q_a$  (área da curva de reativação/ área da curva de ativação), mostrado na Figura 148b, na qual foi observado que a área da curva de reativação do primeiro pico era maior que o segundo. Isso se repetiu para todas as condições analisadas.

Ao compararmos os valores de  $I_r/I_a$  e  $Q_r/Q_a$ , na Figura 148c pode-se perceber que os valores de  $I_r/I_a$  são maiores que os de  $Q_r/Q_a$ , isto porque é considerada toda a área da curva em que o pico pode ser mais largo ou mais estreito, enquanto que a medida  $I_r/I_a$  considera apenas a altura do pico de reativação, em poucos casos ocorreram o inverso, o pico possuía um  $I_r$  menor, mas com uma área da curva grande.

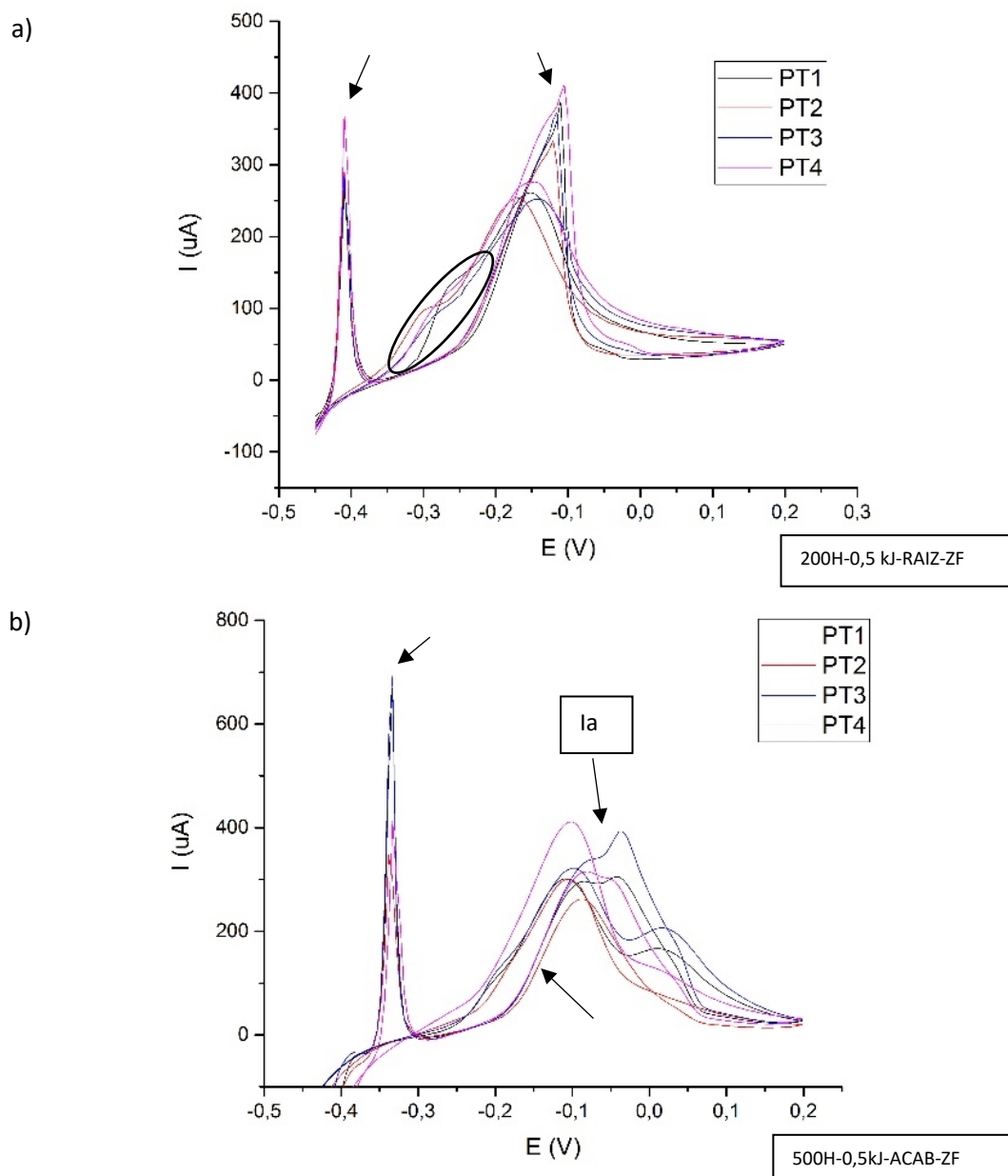
Figura 148: Análises estatísticas a) Efeito energia x Ir/Ia. b) Efeito energia x Qr/Qa. c) Relação Ir/Ia x Qr/Qa



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Apenas em duas condições avaliadas pelas análises de EPR-DL ocorreram situações em que o segundo pico de reativação superou o valor do primeiro pico de reativação: na análise da ZF da amostra soldada com 0,5 kJ/mm, referente à região da raiz da junta para o tempo de tratamento de 200 horas, conforme mostrado na Figura 149. Comportamento semelhante foi observado para a amostra de 0,5 kJ envelhecida por 500 horas, na ZF do acabamento.

Figura 149: Ensaio de EPR-DL com o material soldado e tratado termicamente em que o segundo pico de reativação foi superior ao primeiro pico de reativação. a) 0,5 kJ/mm tratado por 200 horas região de raiz da ZF. b) 2,0 kJ/mm tratado por 500 horas na ZF do acabamento



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

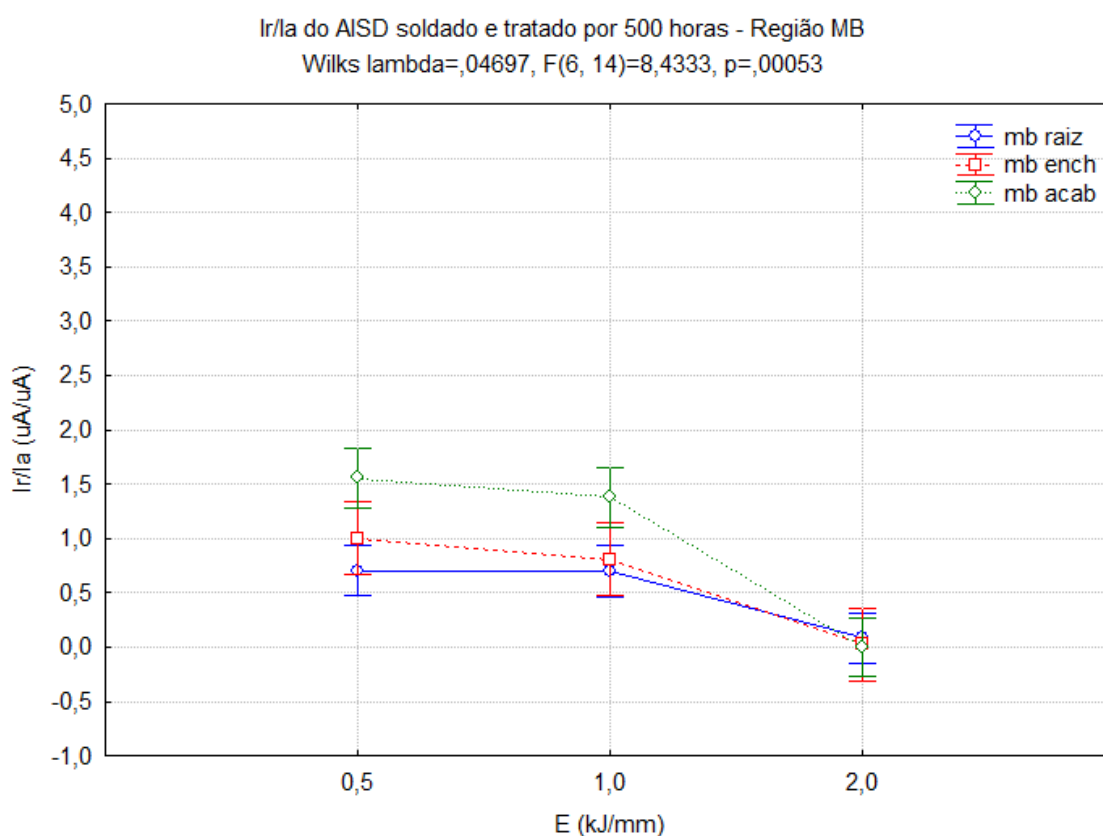
Para avaliar a evolução da susceptibilidade à corrosão medida pela resposta eletroquímica do material pela técnica de EPR-DL, foram realizadas análises estatísticas de variância com os valores obtidos de  $I_r/I_a$  para região de ZAC e ZF, para obter o valor de  $I_r$  para os picos de reativação foram somados os valores das correntes dos dois picos de reativação.

Vale salientar que para a região de MB não houve reativação na condição como soldada, e apenas em alguns pontos com valores muito pequenos para os tempos de 100

e 200 horas, conforme discutido anteriormente neste capítulo. Logo, as curvas com a presença de picos de reativação no metal de base somente ocorreram de forma recorrente para o tempo de 500 horas de tratamento, inviabilizando qualquer análise para avaliar a evolução da razão Ir/Ia para a região de MB em relação ao tempo.

Uma análise estatística para a condição de MB para o tempo de 500 horas, avaliando a razão de Ir/Ia com a energia de soldagem utilizada e a região analisada da junta soldada e tratada (raiz, enchimento e acabamento) está mostrada na Figura 150. É possível observar que as maiores razões de Ir/Ia ocorrem na menor energia de soldagem, e essa razão de Ir/Ia decresce conforme há o aumento da energia de soldagem.

Figura 150: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função da energia para o tempo de tratamento de 500 horas, para as diferentes regiões dentro da junta de AISD.



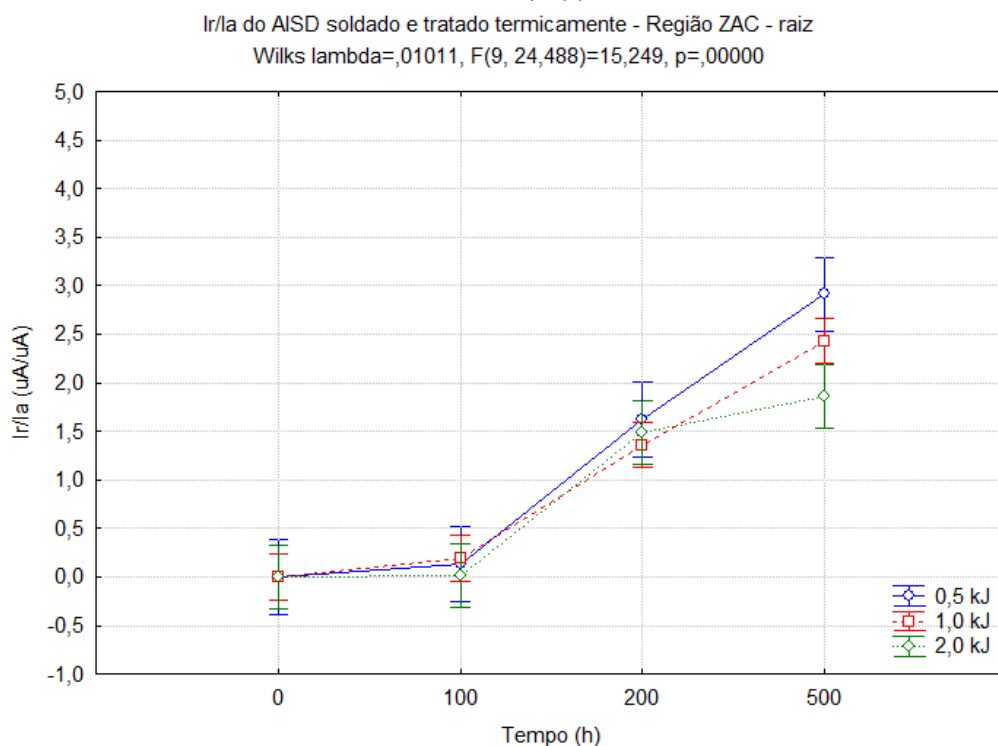
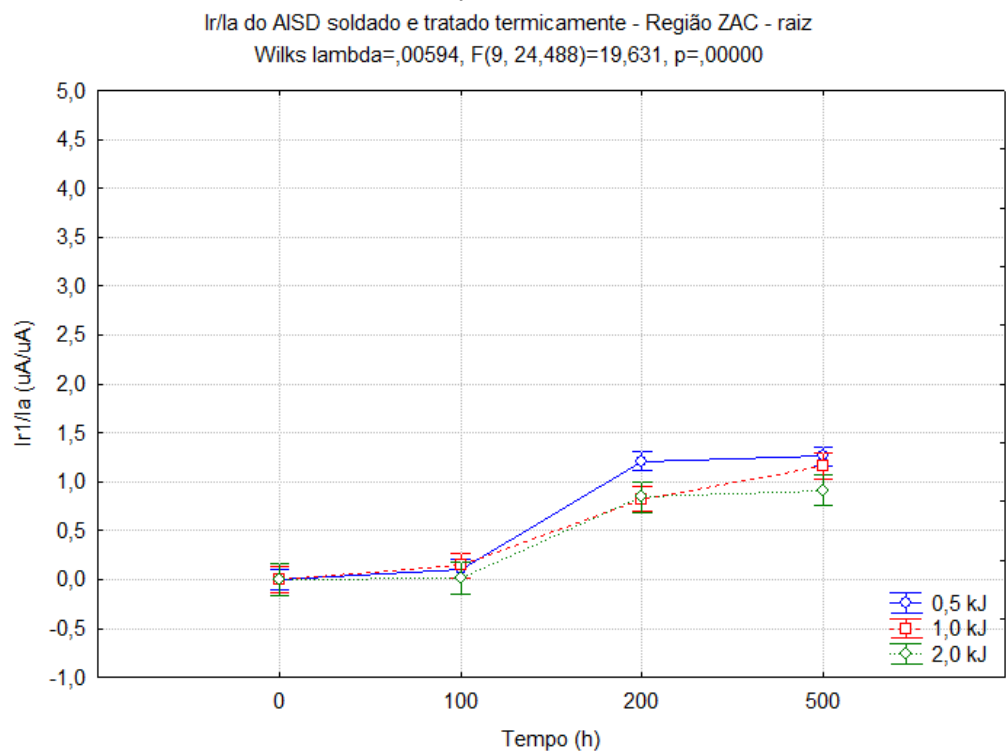
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os resultados de análise estatística para as razões de Ir1/Ia (referente apenas a contribuição do primeiro pico de reativação) e de Ir/Ia (referente a soma dos dois picos de reativação), em função do tempo de tratamento obtidos para região da ZAC na raiz, estão mostrados na Figura 151a e na Figura 151b respectivamente.



Figura 151: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZAC na raiz. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.

a)



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 151a para a região de ZAC considerando apenas o primeiro pico, percebe-se que os valores de Ir/Ia para as condições de energia até o tempo de 100 horas, não há diferença significativa dos valores, havendo um maior valor de Ir/Ia para a energia

de 0,5 kJ/mm no tempo de 200 horas, enquanto que para o maior tempo a energia de 0,5 e 2,0 kJ/mm permanecem constante, enquanto há um aumento do valor da energia intermediária, alcançando o valor da energia de 0,5 kJ/mm.

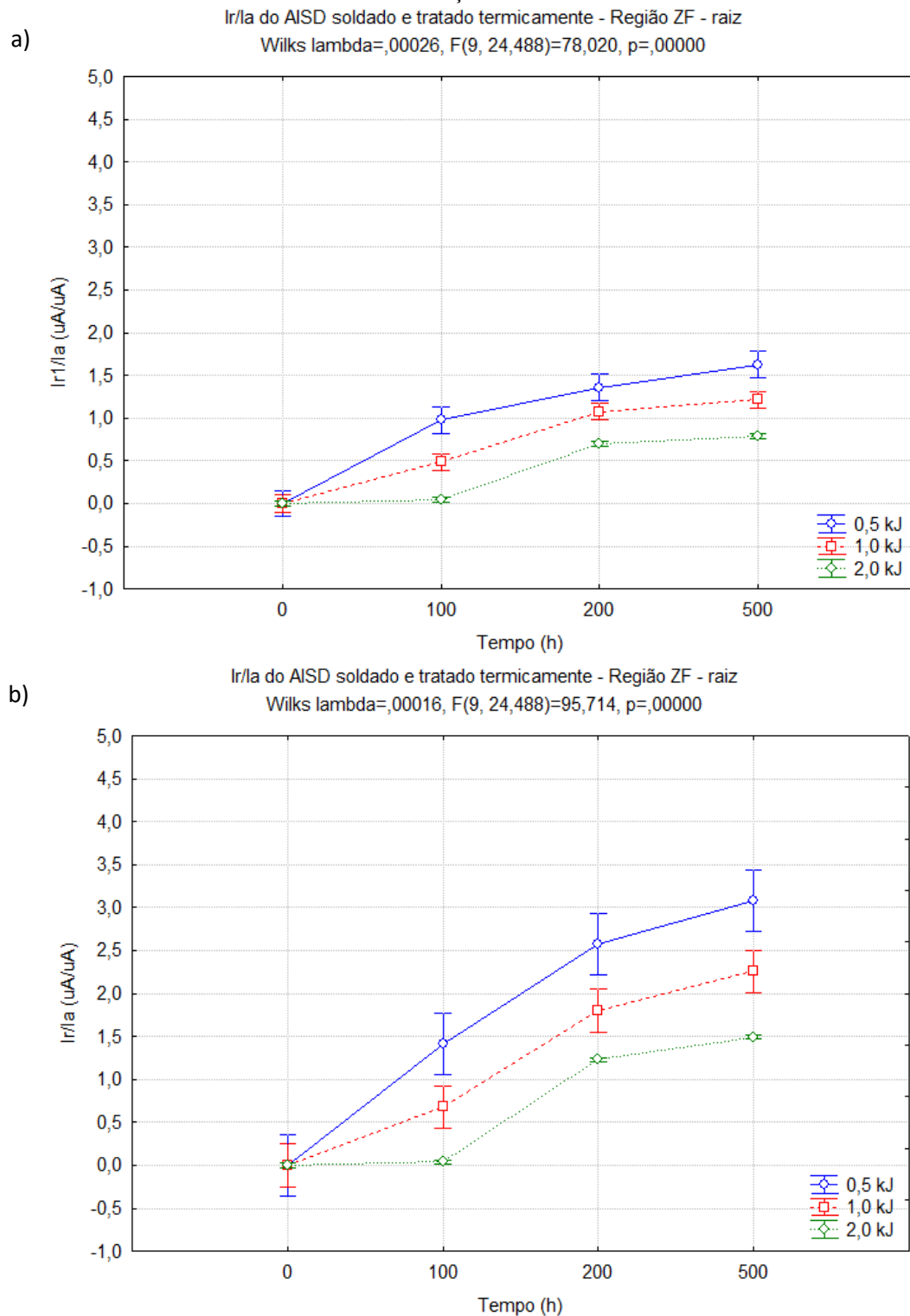
Para a Figura 151b, que considera a contribuição dos dois picos de reativação, tem-se as energias com valores aproximados até 100 horas, a partir de 200 horas os valores de Ir/Ia crescem com o tempo, alcançando maiores valores devido a contribuição do segundo pico de reativação que foi mais evidente para os maiores tempos de tratamento térmico. É perceptível para o maior tempo de tratamento térmico (500 horas), no qual quanto menor a energia de soldagem maior foi a razão Ir/Ia.

Para a região de ZF da raiz, apresentada na Figura 152, a análise estatística para o primeiro pico de reativação, na Figura 152a, mostra que no tempo de 100 horas já há uma diferença nos valores de Ir/Ia. Para a maior energia (2,0 kJ/mm) os valores de Ir/Ia foram iguais a zero, e os valores dessa razão de susceptibilidade à corrosão crescem conforme há o aumento do tratamento térmico, novamente com maior razão Ir/Ia conforme há a diminuição do aporte térmico.

Para o segundo pico de reativação, na Figura 152b, este teve o mesmo comportamento do obtido considerando apenas o primeiro pico, cujo a diferença está nos valores de Ir/Ia que foram maiores devido a colaboração do segundo pico, como pode ser observado para a condição de 0,5 kJ/mm tratado por 500 horas que obteve o maior valor de Ir/Ia para ambas as situações, o valor de Ir/Ia para o primeiro pico foi de aproximadamente 1,8 uA/uA, enquanto que ao considerar a contribuição dos dois picos tem-se o valor igual a 3,5 uA/uA.

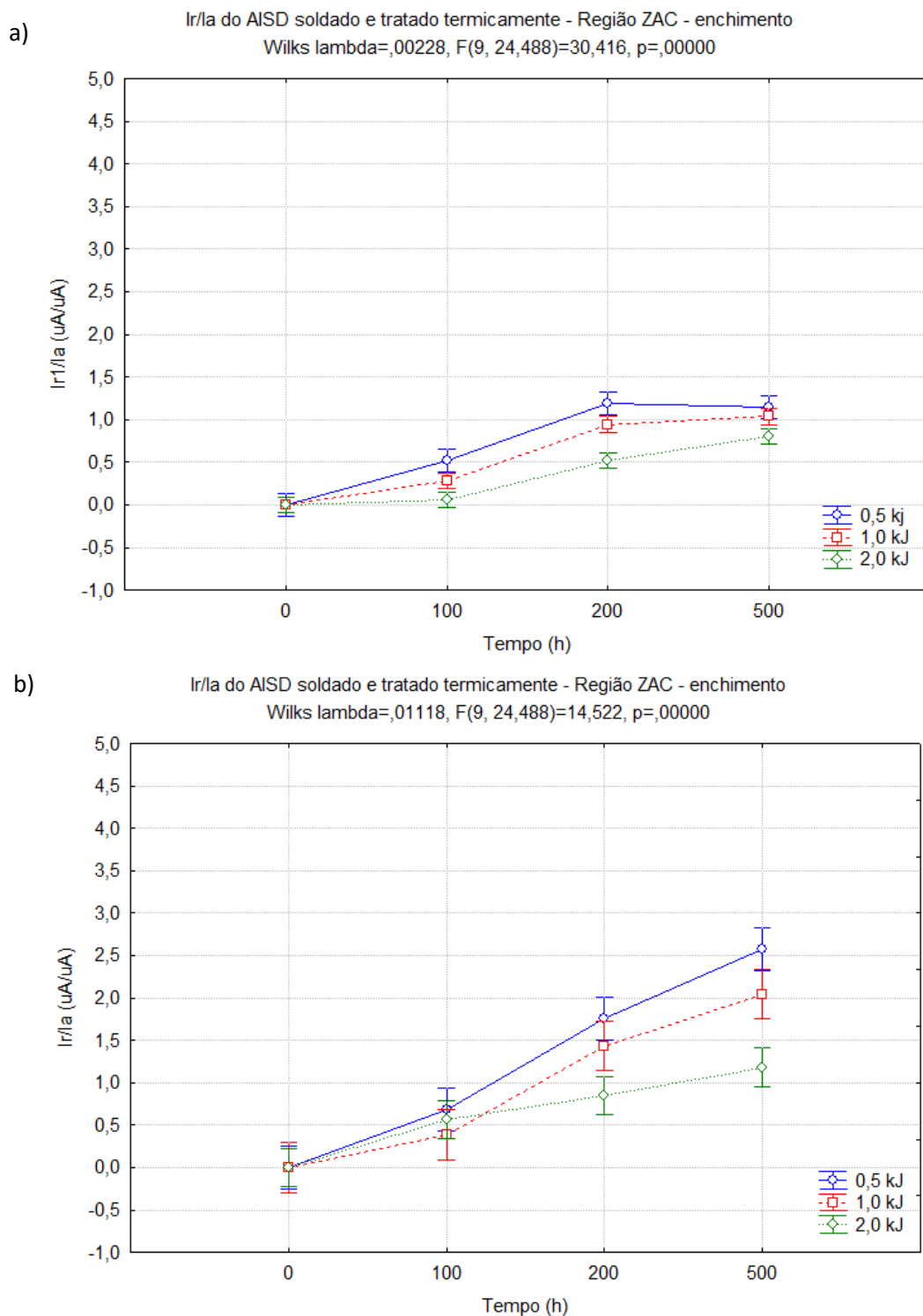
Para a condição de ZAC do enchimento do AISD soldado e tratado termicamente mostrado na Figura 153, estão apresentadas as análises estatísticas dos Ir/Ia em relação ao tempo de tratamento térmico.

Figura 152: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZF na raiz. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 153: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZAC do enchimento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para o primeiro pico apresentado na Figura 153a, tem-se comportamento semelhante a ZAC da raiz, com a diferença que os valores de Ir/Ia para a energia de 2,0 kJ/mm estão menores sendo possível distinguir na análise seu perfil nos tempos de 100 e

200 horas, para o maior tempo de tratamento os valores para as energias estão aproximados entre 0,7 e 1,2 uA/uA.

Para a soma dos picos de reativação, visto na Figura 153b, tem-se que os valores de Ir/Ia para o enchimento estão próximos até o tempo de 100 horas e passa a ter maiores diferenças nos seus valores conforme há o aumento do tempo de tratamento térmico, ou seja, conforme há a evolução da precipitação das fases deletérias.

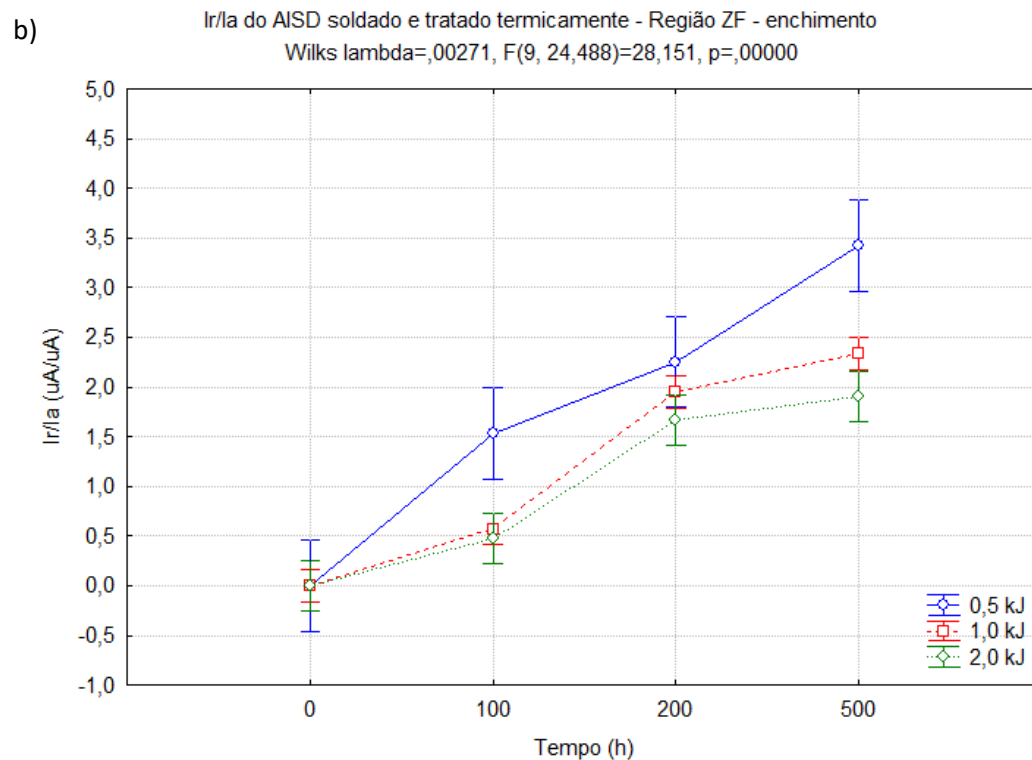
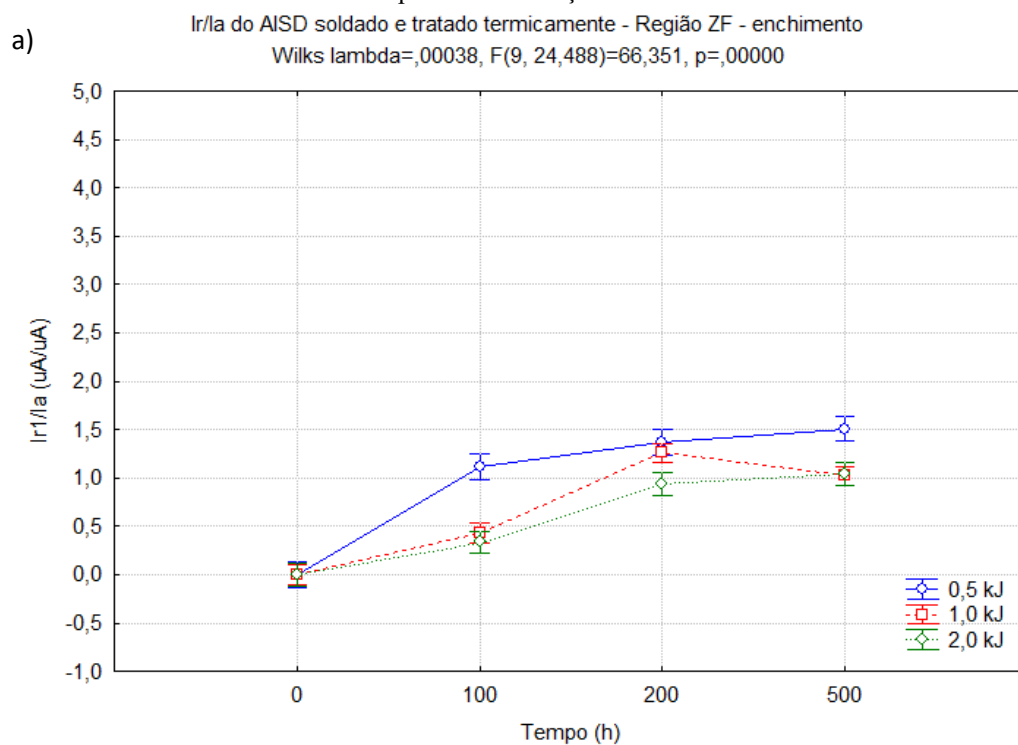
Os valores de Ir/Ia para esta condição estão maiores devido a contribuição do segundo pico de reativação. Para a Figura 154a que se refere a região de ZF pode-se observar que os valores de Ir/Ia para as energias de 1,0 e 2,0 kJ/mm, estão próximas ao longo do tempo, e que o maior aporte térmico, atinge os menores valores de Ir/Ia ao longo do tempo de tratamento avaliado, enquanto que a condição de menor energia 0,5 kJ/mm atinge os maiores valores de Ir/Ia para todas as condições de tempo de tratamento térmico.

Para a contribuição dos dois picos de reativação, na Figura 154b, percebe-se que as energias possuem o mesmo comportamento, em que as energias de 1,0 kJ e 2,0 kJ estão com valores de Ir/Ia mais próximos e a menor energia com maiores valores de Ir/Ia quando comparada com as demais.

A análise estatística para a região de acabamento do AISD soldado e tratado termicamente para a região da ZAC está apresentada na Figura 155. É possível perceber que para o primeiro pico (Figura 155a), os valores de Ir/Ia estão próximos para as três condições de energia até o tempo de 200 horas, e no maior tempo, de 500 horas, há uma melhor distinção dos valores de Ir/Ia. Este no qual segue o mesmo comportamento é semelhante as das ZAC observadas anteriormente, em que os maiores valores de Ir/Ia estão para a energia de 0,5 kJ/mm e aumentam conforme aumenta o tempo de tratamento térmico.

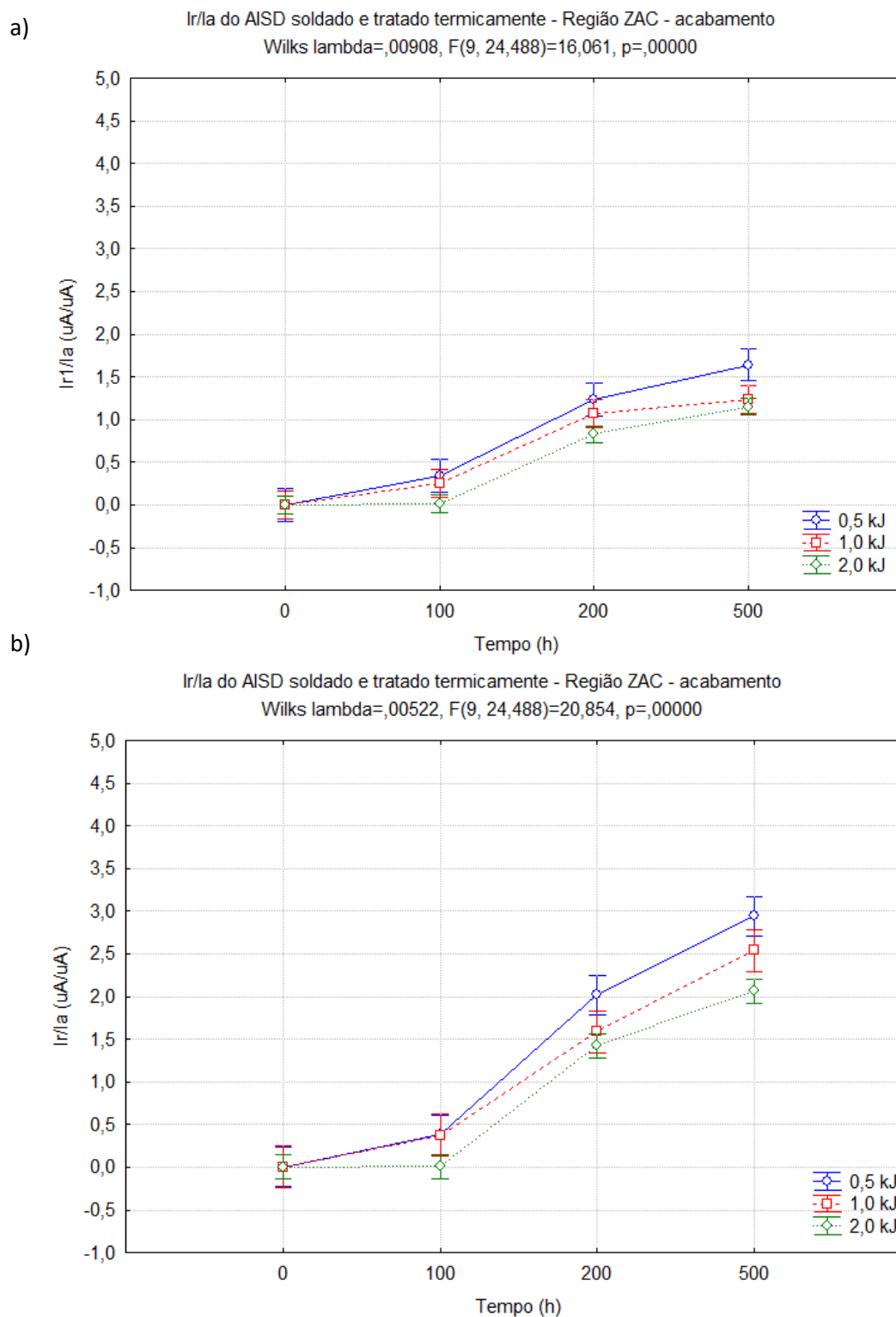
Para a colaboração do segundo pico de reativação tem-se o mesmo comportamento da Figura 155a, com valores de Ir/Ia maiores devido a colaboração do segundo pico de reativação.

Figura 154: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZF do enchimento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 155: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZAC do acabamento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

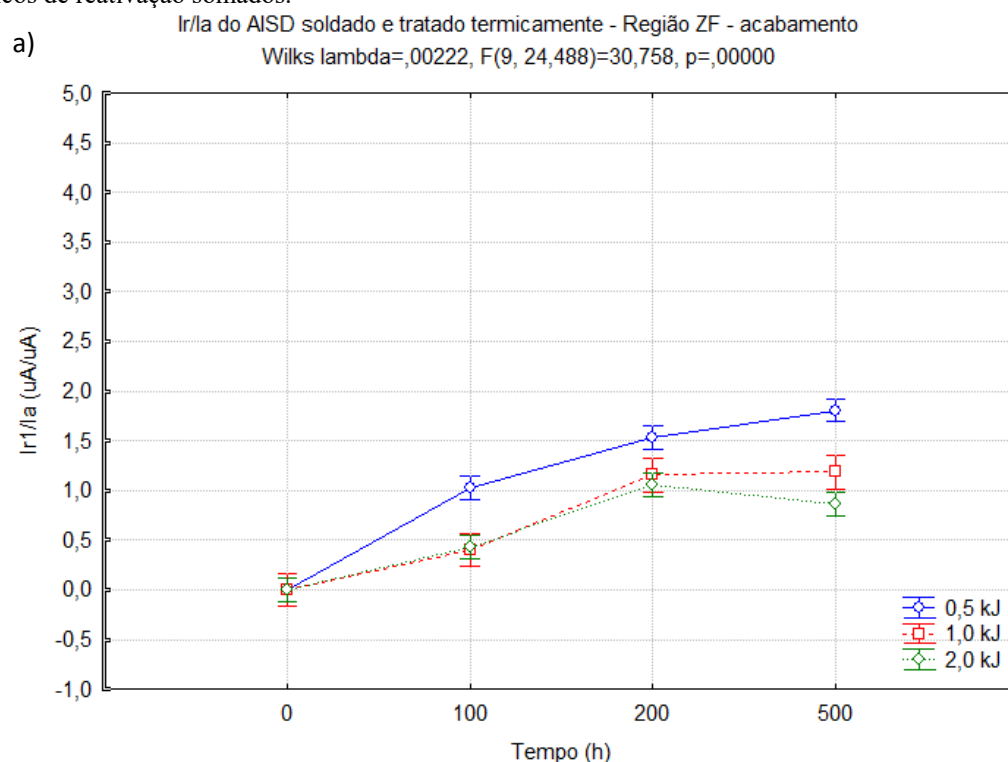
Para a análise realizada na região de ZF do acabamento, visto na Figura 156, tem-se para o primeiro pico de reativação, que os valores de Ir/Ia para as maiores energias são

aproximados até o tempo de 200 horas, e que no tempo de 500 horas a energia de 1,0 kJ/mm permanece constante enquanto que para a energia de 2,0 kJ/mm a razão tem uma diminuição do seu valor. Para a energia de 0,5 kJ/mm a região de ZF do acabamento, assim como para as demais ZF analisadas anteriormente tem-se os maiores valores de Ir/Ia, que só aumenta conforme há o aumento do tempo de tratamento térmico.

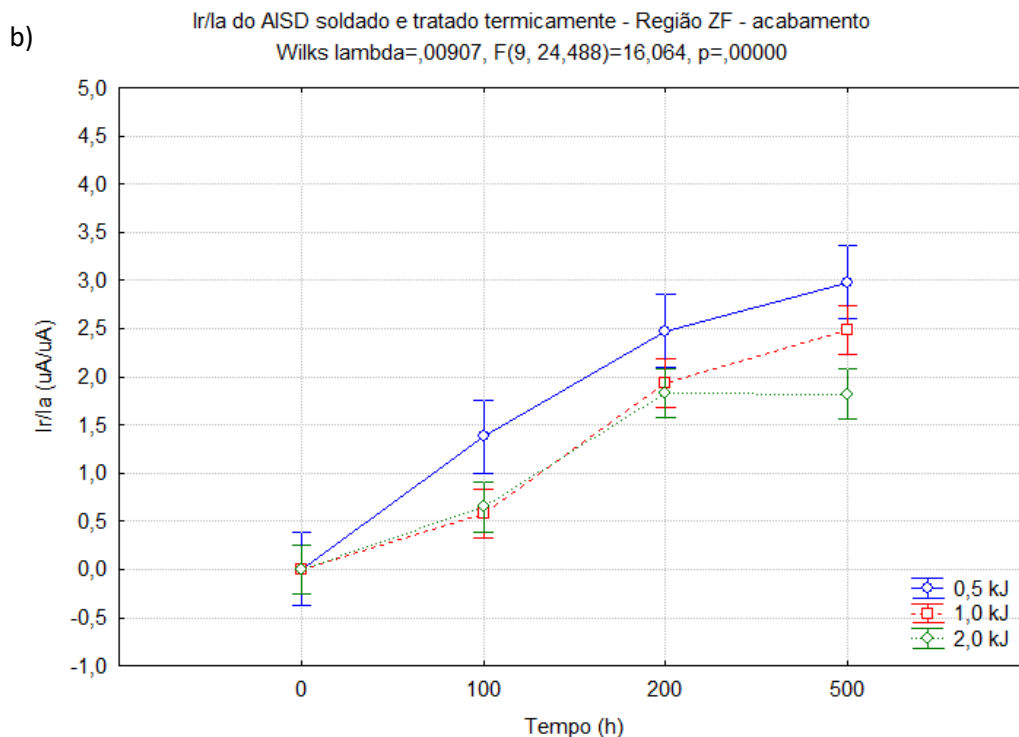
Para a contribuição do segundo pico de reativação tem-se o mesmo comportamento para a energia de 0,5 kJ/mm com os maiores valores de Ir/Ia e as maiores energias estão com valores de Ir/Ia aproximados até o tempo de 200 horas, no maior tempo a energia de 1,0 kJ/mm aumenta seu valor, enquanto que a de 2,0 kJ/mm permanece constante.

A análise estatística dos resultados indicou que eles foram estatisticamente significativos por possuir p com valor menor que 0,05. Os resultados analisados de Ir/Ia do material soldado e tratado termicamente apresentam comportamento eletroquímico que se reproduziu para uma mesma condição com os mesmos parâmetros, dando confiabilidade na técnica utilizada.

Figura 156: Análise da evolução da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento à 475°C para as diferentes energias de soldagem na região da ZF do acabamento. a) primeiro pico de reativação. b) dois picos de reativação somados.







FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

É perceptível que tanto na região de ZAC como de ZF os maiores valores de Ir/Ia, ou seja, a maior susceptibilidade a corrosão ocorre na menor energia de soldagem, e essa razão diminuiu conforme houve o aumento do aporte térmico. Isso está relacionado ao fato da maior quantidade de ferrita está presente na menor energia, isso foi observado nas quantificações das fases apresentadas na microestrutura do material como soldado, em que quanto maior a quantidade de ferrita, maior a quantidade de fase que irá se formar com a decomposição espinodal que implica em uma maior susceptibilidade à corrosão.

Esse comportamento também foi observado no ensaio de corrosão por cloreto férrico (ASTM G48-E), na qual pela perda de massa e pela macrografia observados após ensaios de corrosão, foi observado que a ZAC da energia de 0,5 kJ foi quase totalmente corroída, na qual os pites se agruparam formando uma linha inteira ao longo da junta, e para a região de ZF tem-se a presença de muitos pites distribuídos. Já para as amostras de 2,0 kJ/mm foi observado que a ZAC quase não sofreu corrosão quando comparado com as demais energias, mesmo para o tempo de 500 horas.

A técnica de EPR-DL foi utilizada para avaliar a severidade da decomposição espinoidal no estudo de LO *et. al.*, (2012) com AID 7MoPLUS tratado a 300 e 500°C até o tempo de 15000 horas. Eles relataram que a fase rica em ferro foi vulnerável ao ataque

corrosivo durante a varredura da reativação e indicou maiores valores de Ir/Ia quanto maior o tempo de tratamento térmico.

TAVARES *et. al.*, 2005, ao analisar a evolução da resistência à corrosão no UNS S31803 tratado de 350 a 550 °C, nos intervalos de tempo de 24 a 1000 horas, observaram que a amostra de 475°C por 500 horas foi a condição que obteve a maior e mais rápida diminuição da resistência à corrosão. Os valores de Ir/Ia obtidos para a temperatura de 475°C foram de 0,25, 0,75, 0,86 e 0,7 para 100, 300, 500 e 1000 horas respectivamente. Os autores relataram que para a condição de maior Ir/Ia apresentou a fase ferrita com muitos micropites, enquanto que a fase austenita não foi atacada.

ROVERE, *et. al.*, 2013 analisaram o AID 2205 solubilizado e tratado termicamente por 300 e 400 °C nos tempos de 3000, 5000 e 7000 horas, utilizou a solução de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,001M TA (tioacetamida) em 60°C. Os autores reportaram que apenas para a condição de 400°C houve a formação de pico de reativação, com maior Ir para o maior tempo de tratamento com valor igual a 6,4mA/cm<sup>2</sup>, e que a magnitude do pico depende do grau de regiões empobrecidas em Cr, que são decorrente da formação das fases ricas neste elemento químico.

ASSIS *et. al.*, 2012 realizaram tratamento térmico com o AISD UNS S32750 e relataram que a razão Ir/Ia aumenta com o aumento da fase ferrita no material, visto que a precipitação das fases deletérias ocorre preferencialmente nesta fase.

CHANDRA *et. al.*, (2010) avaliaram a resistência a corrosão do AID 2205 tratado nas temperaturas de 335, 365 e 400°C, nos tempos de 500, 1000 e 5000h, eles afirmaram que o aumento da densidade de corrente do pico anódica durante a varredura direta ocorreu com o aumento do tempo de envelhecimento das três condições avaliadas e para o maior tempo de tratamento (5000 h) a densidade de corrente para pico de ativação da temperatura de 335 e 400°C, foi de 3,6 e 5,25mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Foi atribuído esse aumento da densidade de corrente com a presença das zonas empobrecidas em cromo, que se formam como resultado da decomposição espinodal da precipitação da fase alfa linha.

Vale salientar que nesses trabalhos não foram avaliados materiais na condição soldada, apenas tratado termicamente, sendo portanto, um comportamento do aço apenas com influência da precipitação da fase  $\alpha'$  (rica em cromo) devido ao tratamento térmico,

e como já foi mencionado, durante a soldagem há a heterogeneidade química e microestrutural que refletem um comportamento eletroquímico diferente para as regiões de ZF (e ZAC) para a região de MB, e indicam indiretamente uma diferença da cinética de precipitação da fase alfa linha e outras fases como fase R.

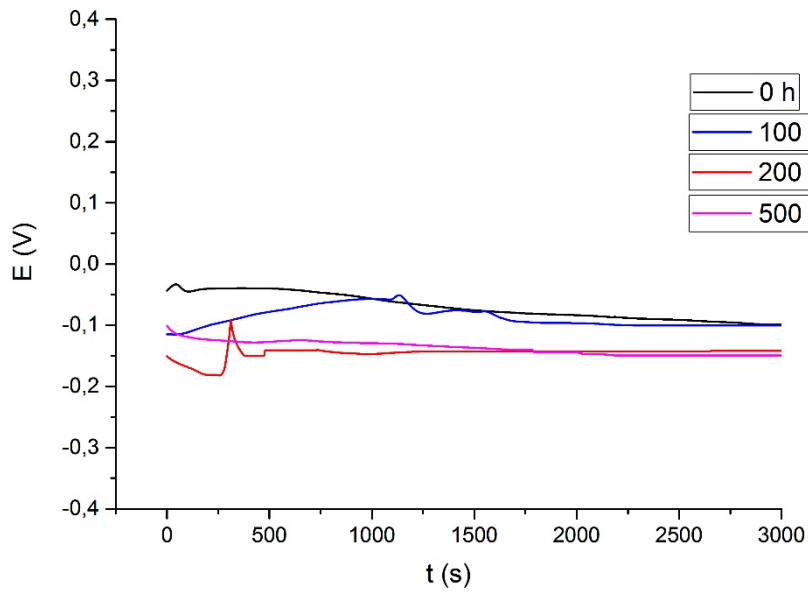
Esse comportamento distinto do material de solda (ZAC e ZF) se refletiu nos resultados de resistência a corrosão mencionados anteriormente e comprovados nas análises de microscopia (TEM), onde a cinética de precipitação da fase alfa linha e fase R foi mais acentuada e detectada na ZAC e ZF já para o tempo de 100 horas de tratamento térmico, enquanto que para MB foram detectadas em alguns pontos para o tempo de 200 e na sua maioria para o tempo de 500 horas.

#### **6.4.3      *Potencial de Circuito Aberto***

Foram avaliados os potenciais de circuito aberto para as regiões de MB e ZF, visto que o comportamento da ZAC era muito semelhante a ZF, e por se tratar de uma região estreita, durante a delimitação da região de análise teriam contribuição da MB e/ou ZF na análise. Os OCP foram realizados anteriormente ao ensaio de TCP ASTM G150 com solução de 1M de NaCl.

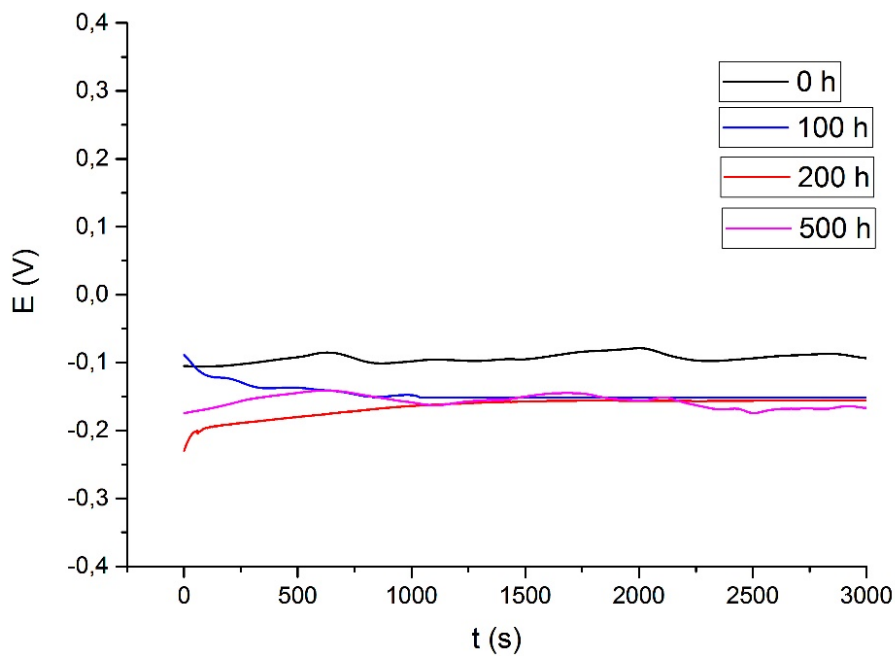
Na Figura 157 tem-se a evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de tratamento para a amostra de MB soldada por 0,5kJ/mm, na Figura 158 para o MB da energia de 1,0kJ/mm e na Figura 159 para o MB soldado na energia de 2,0 kJ/mm.

Figura 157: OCP para região de MB do AISD soldado a 0,5kJ/mm e tratado termicamente



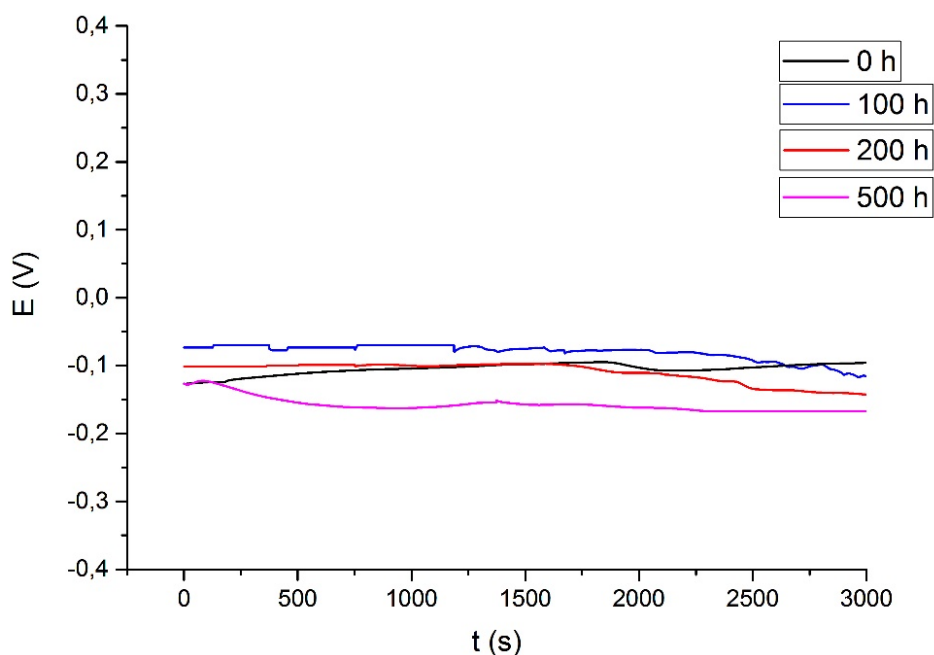
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 158: OCP para região de MB do AISD soldado a 1,0kJ/mm e tratado termicamente



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 159: OCP para região de MB do AISD soldado a 2,0kJ/mm e tratado termicamente

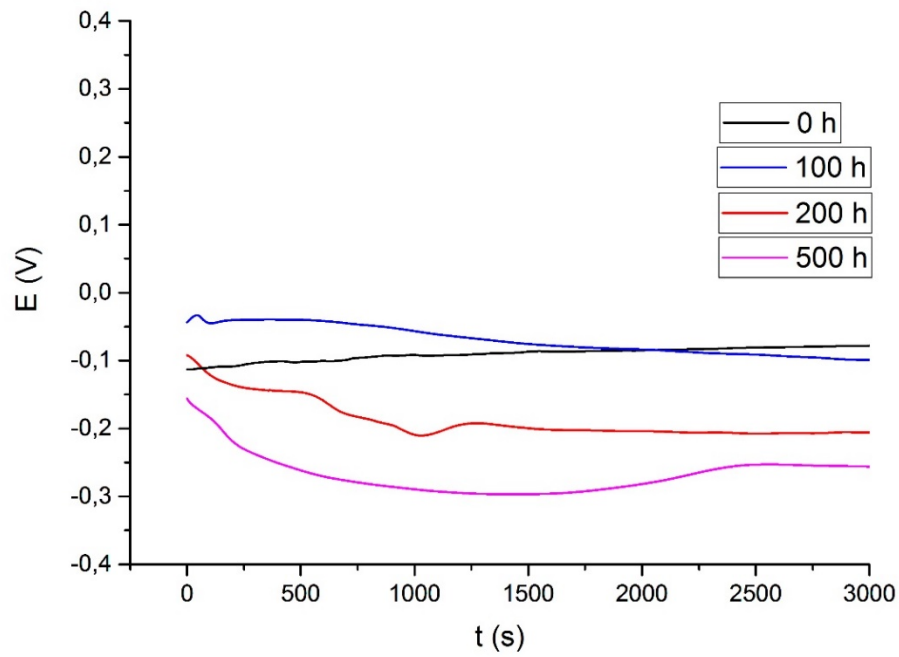


FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Pode-se perceber que os potenciais tenderam a estabilização para o tempo de 3000s e em sua maioria os valores de potencial diminuíram com o aumento do tempo de tratamento térmico, os menores valores de OCP para MB tratados nas três energias analisadas foram no tempo de 500 horas. Para a região de zona fundida tem-se a Figura 160 para a energia de 0,5kJ/mm, na Figura 161 para a energia de 1,0kJ/mm e na Figura 162 para a energia de 2,0kJ/mm.

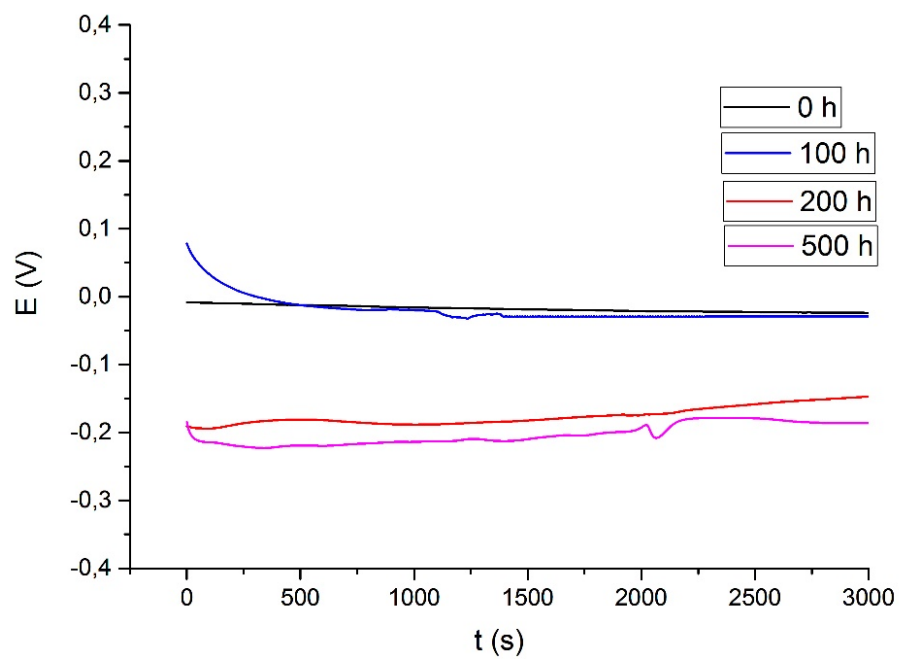
Pelos gráficos pode-se ver que conforme houve o aumento do tempo de tratamento menores foram os potenciais de circuito aberto alcançados, ficando, portanto menos nobres conforme o aumento do tempo de tratamento térmico, pode-se perceber também que os valores de potencial ficaram entre 0 e -0,2V.

Figura 160: OCP para região de ZF do AISD soldado a 0,5kJ/mm e tratado termicamente



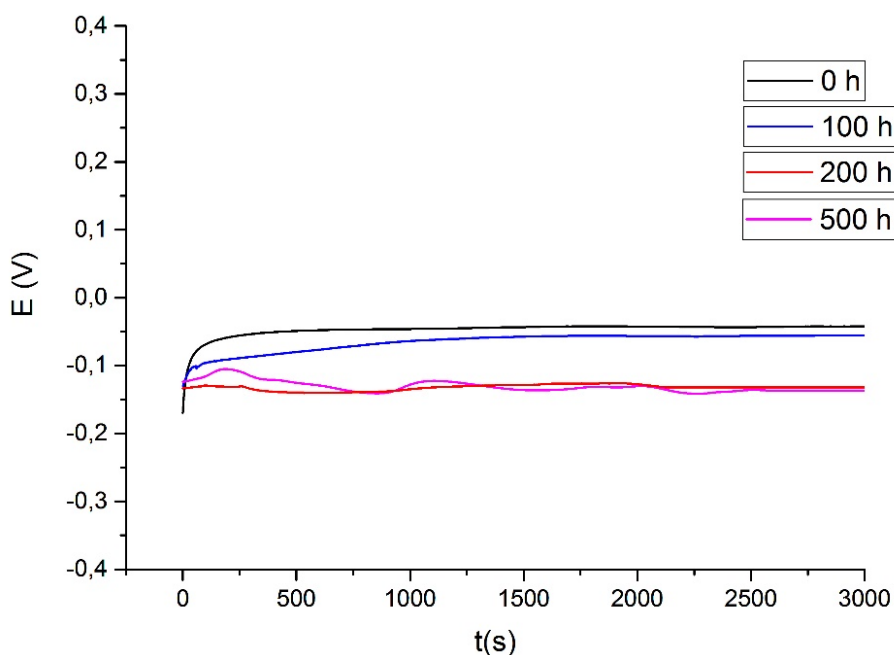
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 161: OCP para região de ZF do AISD soldado a 1,0kJ/mm e tratado termicamente



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Figura 162: OCP para região de ZF do AISD soldado a 2,0kJ/mm e tratado termicamente



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Os valores obtidos para os potenciais de circuito aberto estão apresentados na Tabela 28 para a energia de 0,5 kJ/mm, na Tabela 29 para a energia de 1,0 kJ/mm e na Tabela 30 para a energia de 2,0 kJ/mm. Como pode ser observado, os valores de MB foram aproximados alcançando valores máximos de aproximadamente -0,165 para o maior tempo de tratamento.

Tabela 28 Potencial de circuito aberto para a energia de 0,5 kJ/mm

| Tempo (h) | Potencial de circuito aberto (V) |        |
|-----------|----------------------------------|--------|
|           | MB                               | ZF     |
| 0         | -0,099                           | -0,078 |
| 100       | -0,102                           | -0,097 |
| 200       | -0,140                           | -0,206 |
| 500       | -0,148                           | -0,257 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 29: Potencial de circuito aberto para a energia de 1,0 kJ/mm

| Tempo (h) | Potencial de circuito aberto (V) |        |
|-----------|----------------------------------|--------|
|           | MB                               | ZF     |
| 0         | -0,091                           | -0,024 |
| 100       | -0,150                           | -0,028 |
| 200       | -0,156                           | -0,148 |
| 500       | -0,165                           | -0,200 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Tabela 30: Potencial de circuito aberto para a energia de 2,0 kJ/mm

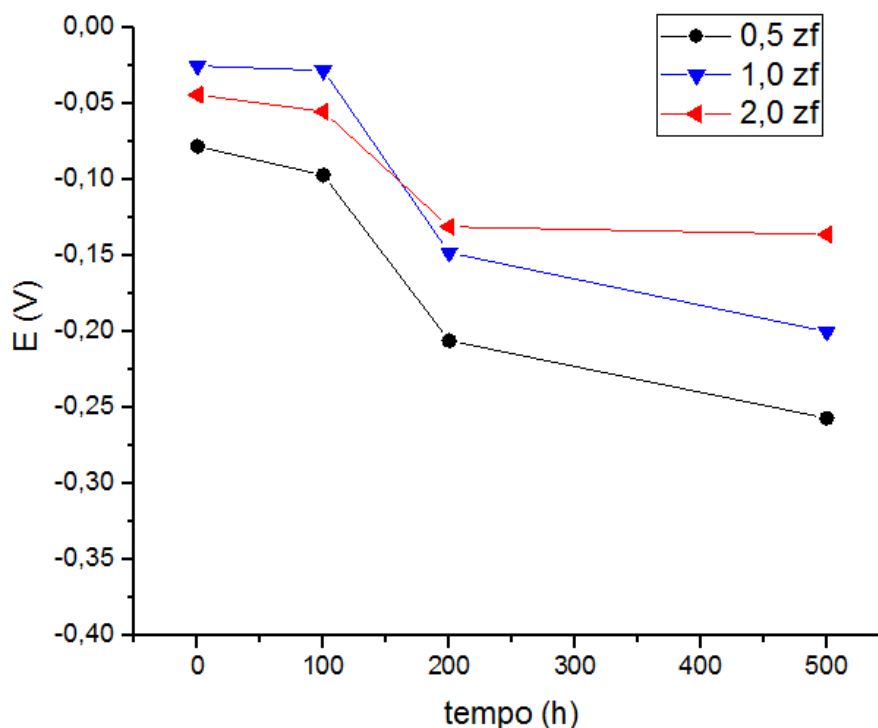
| Tempo (h) | Potencial de circuito aberto (V) |        |
|-----------|----------------------------------|--------|
|           | MB                               | ZF     |
| 0         | -0,096                           | -0,044 |
| 100       | -0,110                           | -0,005 |
| 200       | -0,140                           | -0,131 |
| 500       | -0,167                           | -0,136 |

FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a zona fundida pode-se perceber que seus valores de potenciais de estado estacionário apresentaram, em sua maioria, valores menores quando comparado com o MB e que a diminuição do potencial ocorre com o tratamento térmico sendo mais evidente no tempo de 200 para 500 horas, conforme pode ser visto na Figura 163.



Figura 163: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de tratamento para região de ZF. Solução de 1M de NaCl.



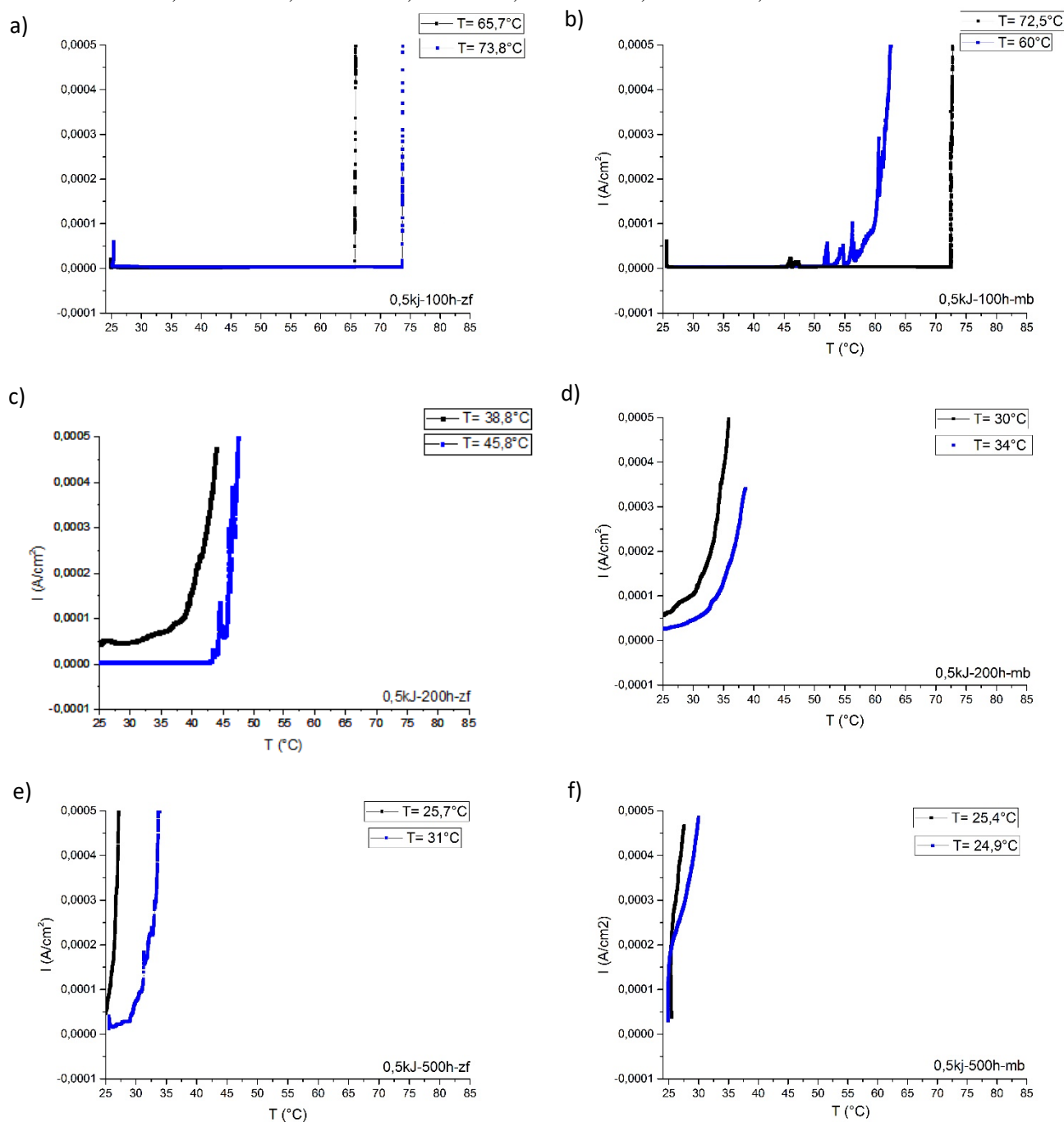
FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

#### 6.4.4 Ensaio de Temperatura Crítica de Pite (G150)

Os ensaios de TCP foram realizados nas regiões de MB e ZF para avaliar como a resistência à corrosão do AISD soldado seria afetado após a formação da fase deletéria nos diferentes tempos de tratamento térmico. A região de ZAC nos demais ensaios de corrosão apresentou comportamento semelhante ao da ZF, então não será analisada por este ensaio. Além disso, por se tratar de uma região extremamente localizada e de extensão micrométrica, torna-se difícil a sua diferenciação com o MB e a ZF.

Na Figura 164, tem-se os resultados de TCP para a energia de 0,5 kJ/mm nas regiões de ZF e MB para os tempos de 100 horas, 200 horas e 500 horas.

Figura 164: Ensaio de TCP realizados no AISD soldado na energia de 0,5 kJ/mm e tratado termicamente.  
 a)100h - ZF. b)100h- MB. c)200h -ZF d)200h – MB. e)500h – ZF. f)500h- MB.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Para a energia de 0,5 kJ/mm no tempo de 100 horas os valores médios de TCP da zona fundida foram de 70°C, que obteve valor aproximado ao obtido para o material apenas como soldado que apresentou um TCP médio de 73,5°C. Conforme houve o aumento do tempo de tratamento térmico para 200 horas os valores caíram para aproximadamente 42°C, e no tempo de 500 horas o valor de TCP médio foi de 28,3°C.

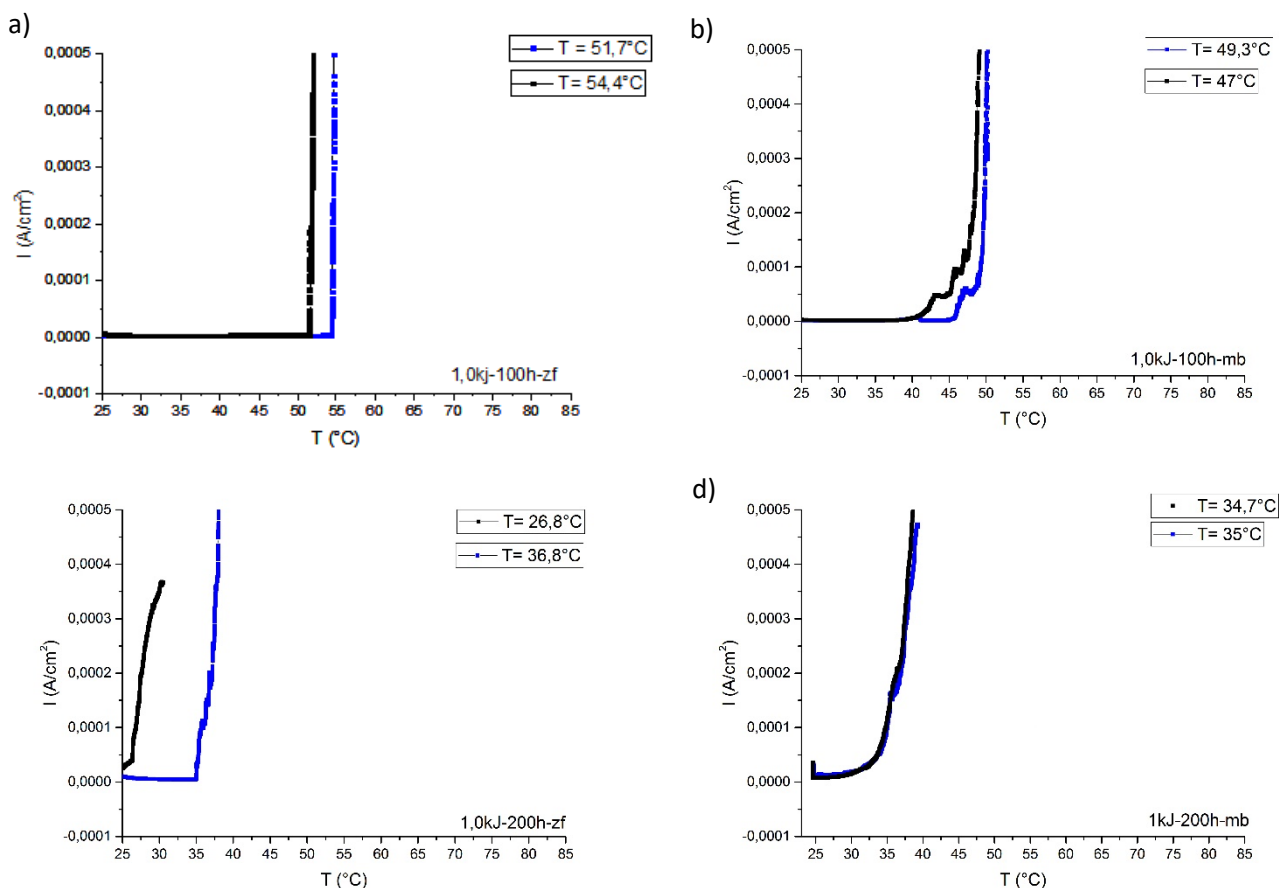
O metal de base, na condição como soldado apresentou TCP média de 79°C, com o tratamento térmico de 100 horas teve redução do TCP com valor médio de 66°C. Para o tempo de 200 horas, o valor reduziu para TCP médio de 32°C e para o tempo de 500 horas houve uma redução ainda maior com valor de TCP médio de 25°C.

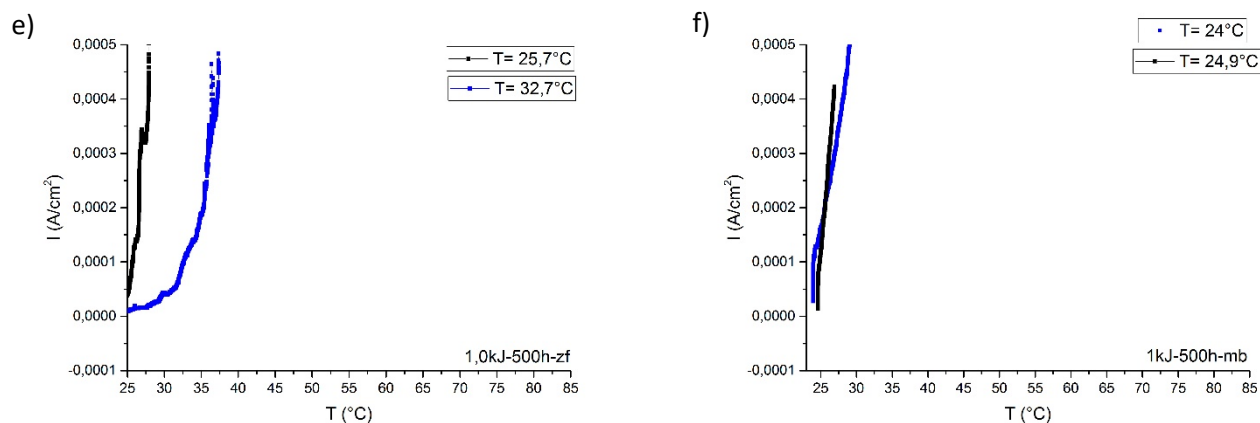
No AISD soldado na condição de 1kJ/mm as temperaturas críticas de pite foram entre 75 e 80°C nas regiões ZAC e ZF, é possível observar nas amostras tratadas termicamente para a região de ZF na Figura 165, que os valores caíram passando de TCP médio de 52°C no tempo de 100 horas e para 32°C para o tempo de 200 horas e alcançando valores de até 29°C no maior tempo de tratamento.

Para a região de MB na condição como soldada com TCP médio de 71,5°C para o tempo de 100 horas reduziu para TCP de 48°C, reduzindo para 35°C para o tempo de 200 horas e com valor de 24,5°C para o maior tempo de tratamento térmico.

Figura 165: Ensaio de TCP realizados no AISD soldado na energia de 1,0 kJ/mm e tratado termicamente.

a)100h - ZF. b)100h- MB. c)200h -ZF d)200h – MB. e)500h – ZF. f)500h- MB.

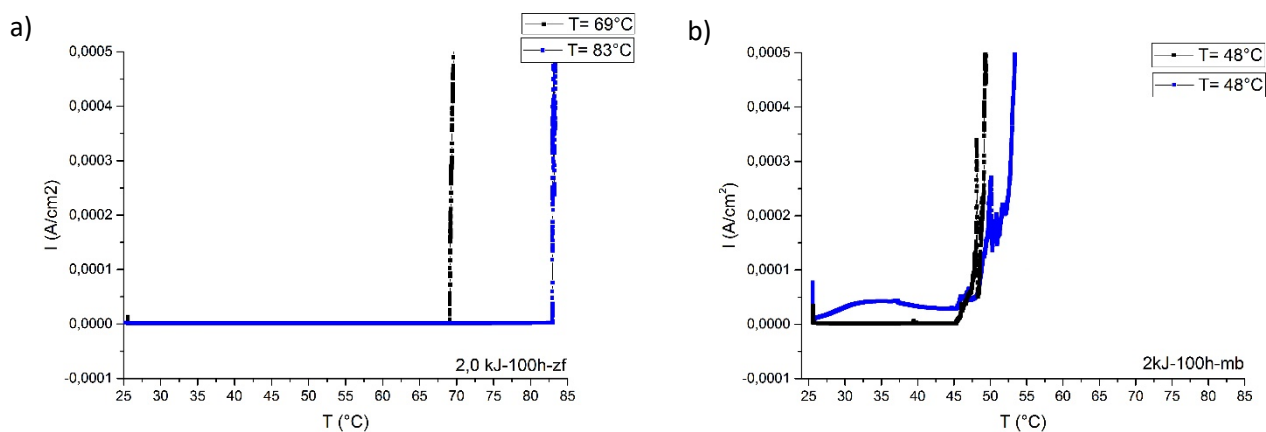


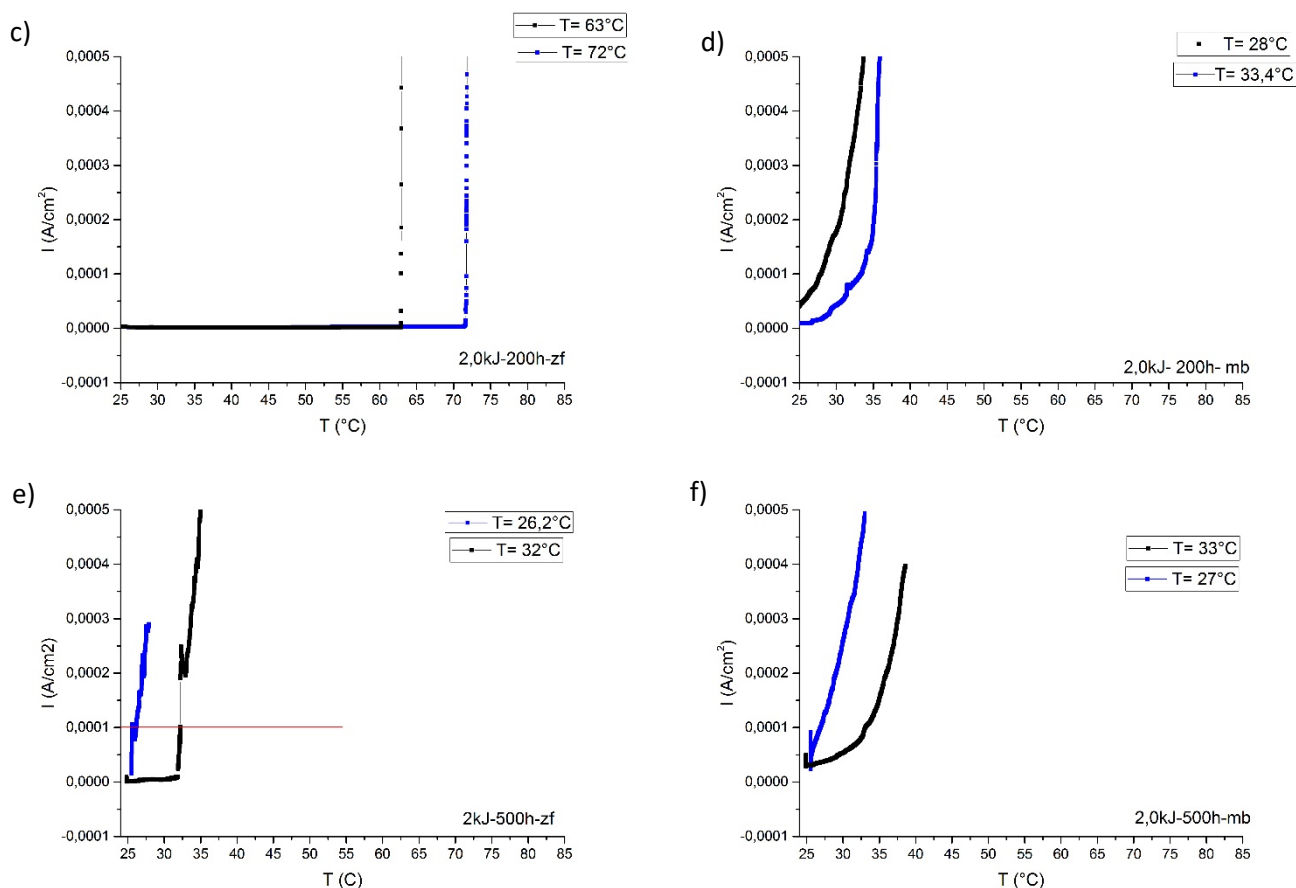


FORNTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Na Figura 166 tem-se a temperatura crítica de pite para a energia de 2,0kJ/mm na zona fundida. A condição soldada alcançou TCP de 87°C e em outro caso não estourou mesmo a temperatura já estando por volta de 90°C, já para o tratamento de 100 horas os valores foram de 69°C e 83°C, indicando uma redução do valor de TCP quando comparado com a condição sem tratamento térmico. Conforme há o aumento do tempo de tratamento há a diminuição do TCP de 67,5°C e 29°C para os tempos de 200 e 500 horas respectivamente.

Figura 166: Ensaio de TCP realizados no AISD soldado na energia de 2,0 kJ/mm e tratado termicamente. a)100h - ZF. b)100h- MB. c)200h -ZF d)200h – MB. e)500h – ZF. f)500h





FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

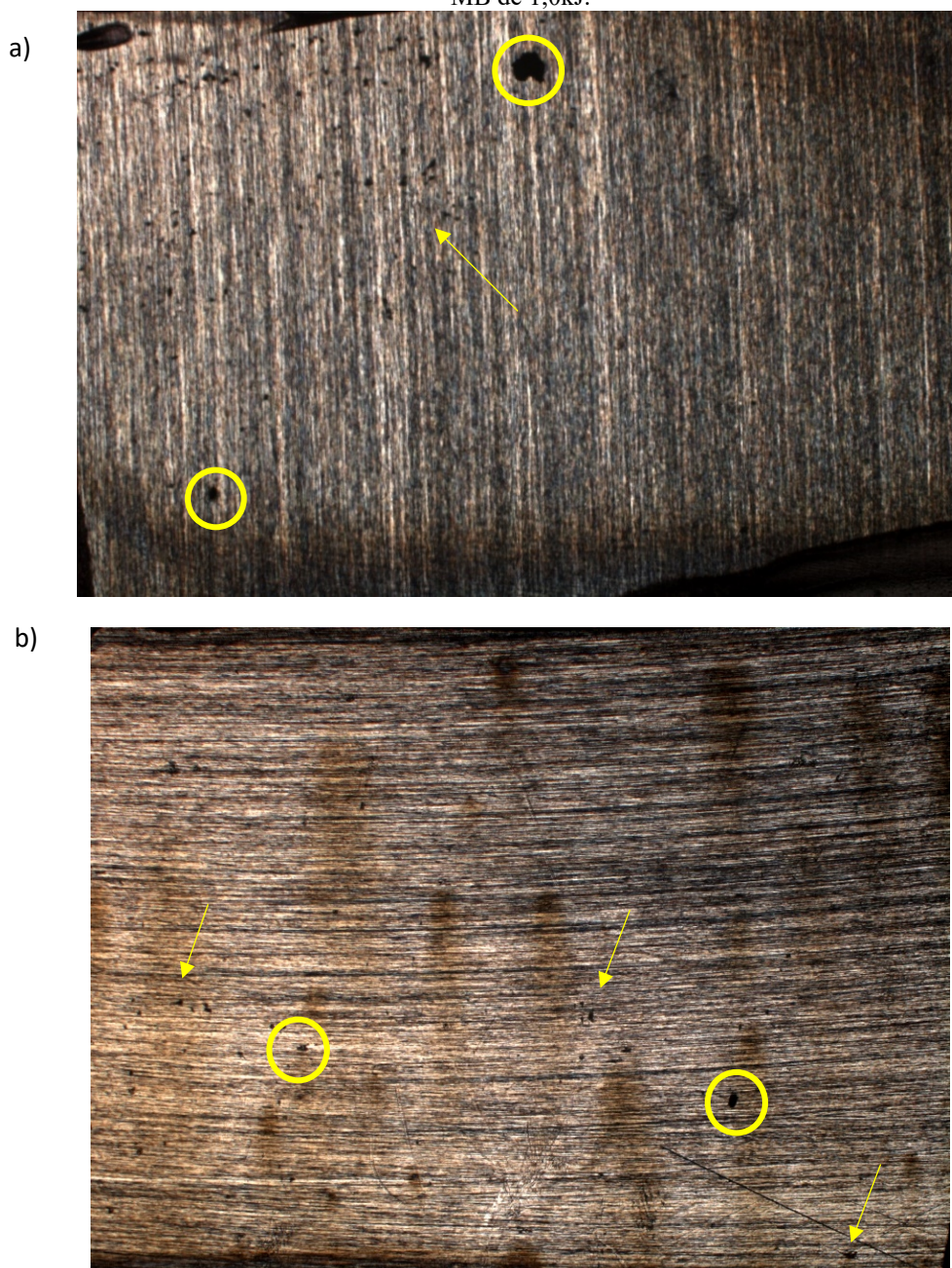
Para o metal de base no menor tempo de tratamento, observou-se um aumento de corrente acima do determinado pela norma, mas em menos de um minuto houve uma rápida passivação do material que posteriormente rompeu a camada passivadora do material e alcançou um valor de TCP de  $48^\circ\text{C}$ , quando comparado com o valor do material como soldado os valores obtidos foram de  $70,5^\circ\text{C}$ , indicando que houve uma redução do valor de TCP.

Nos demais tempos o TCP fica em temperaturas mais próximas da temperatura ambiente, atingindo aproximadamente TCP médio de  $30^\circ\text{C}$ . Neste caso o TCP para o metal de base foi menor que para a zona fundida, que manteve altos valores de TCP até para o tempo de 200 horas. Apenas no maior tempo as temperaturas para ambas as regiões foram próximas.

Observando a microestrutura após o ensaio de TCP foi possível identificar a presença de pites na amostra com aumento de 25x. Na Figura 167 tem-se as imagens por MO após a realização do ensaio de temperatura crítica de pite, como está sinalizado na

imagem, as amostras apresentaram presença de pites de diferentes tamanhos distribuídos ao longo da amostra.

Figura 167: Análise dos pites após ensaio da G150 para amostras tratadas por 500 horas. a) ZF de 0,5kJ b) MB de 1,0kJ.



FONTE: PRÓPRIA DO AUTOR

Muitos trabalhos avaliaram a perda de resistência à corrosão em faixas de 350 a 550°C, sendo alguns destes citados anteriormente, como CHANDRA, *et. al.*, 2010; EBRAHIMI *et. al.*, 2001; STOULIL & BRYSTRIANSKY, 2012; LO *et. al.*, 2012; ROVERE *et. al.*, 2013; TAVARES *et. al.*, 2005; VASCONCELOS *et. al.*, 2009. Todos esses autores associaram essa perda de corrosão apenas à formação da fase  $\alpha'$ , que torna

a matriz ferrítica pobre em cromo, dificultando a formação da camada passivadora e tornando o AISD mais susceptível à corrosão.

Nestes trabalhos não foram realizados análises por MET para visualizar se apenas a fase  $\alpha'$  estava precipitada ou se havia a contribuição da fase R na queda da resistência à corrosão. Foi observada a redução da resistência à corrosão e/ou mecânica e foi associada indiretamente com a precipitação da fase alfa linha. Como pode-se perceber neste trabalho, a precipitação da fase R, visualizada por microscopia (MET), ocorreu para o tempo de 100 horas para a ZF, em que esta fase está coexistindo com a fase  $\alpha'$  e  $\alpha''$ , dentro da matriz ferrítica, sendo bastante evidenciada e em maior quantidade para o tempo de 500 horas na ZF.

Alguns autores que visualizaram a existência dessa fase, mencionam que a redução da resistência à corrosão pela precipitação da fase R se dá primeiramente pela depleção de Mo da matriz ferrítica, assim como ocorre a depleção de cromo para a formação de fases deletérias ricas em cromo, na qual a adição desses elementos eleva a resistência à corrosão, pois aumentam o intervalo de passivação da liga e reduzindo o valor da densidade de corrente na região ativa (PARDAL, 2009).

Além disso, a precipitação da fase R ocorre apenas na fase ferrítica, na qual a fase R enriquecida em Mo pode agir como catodo, da mesma forma da fase alfa linha, e fase ferrítica que está pobre em molibdênio e a fase R, forma uma região anódica, causando uma corrosão localizada, característica das pilhas ativo-passivas.

SMUK, 2004 relata que a redução de tenacidade e da temperatura crítica de pite observada ocorreu devido a formação da fase R, tanto de precipitados intergranular como precipitados intragranular.

NILSSON e LIU (1994) observaram que os precipitados intergranulares da fase R poderiam ser mais prejudiciais do ponto de vista da corrosão por pite, uma vez que podem conter até 40% de Mo causando, assim, depleção de Mo na matriz circundante, o que faz com que sua influência na resistência à corrosão por pites seja mais pronunciada em relação aos precipitados intragranulares da fase R que possuem ao redor de 35% de Mo.

Desta forma, a fase alfa linha e fase R, coexistem no AISD UNS S32750 e juntas influenciam na perda de resistência à corrosão do material, conforme maior for a intensidade de precipitação de ambas.



## 7. CONSIDERACOES FINAIS

### Resultados do AISD na condição como soldada:

1. Considerando a faixa de energia de soldagem explorada foi possível constatar que energias tão baixas quanto 0,5 kJ/mm apresentaram forte tendência à formação de vazios enquanto que energias mais altas como 2,0 kJ/mm apresentaram tendência de falta de fusão entre alguns passes.
2. Inclusões de elementos de terra-rara como Ce e La, que são adicionados para aumentar a resistência à corrosão dos aços, foram identificadas como pontos de nucleação de nitretos de cromo.
3. A quantificação realizada por análise de imagens por diferentes programas (SVRNA e ImageJ) e por ferritoscópio apresentaram o mesmo comportamento, porém o ferritoscópio apresentou valores menores de ferrita quando comparado as demais técnicas.
4. A análise quantitativa mostrou que a energia utilizada na soldagem multipasse influenciou no balanço de fases ferrita e austenita, na qual as maiores porcentagens da fase ferrita foram obtidas para a energia de soldagem de 0,5 kJ/mm, na região da raiz, causada pela rápida velocidade de resfriamento nesta condição, que limitou a precipitação da fase austenita durante a solidificação da poça.
5. A análise de espectroscopia Mössbauer indicou para a região do metal base um comportamento característico de aço com estrutura duplex, com o espectro contemplando duas fases: uma fase magnética (referente a fase ferrita) e uma fase paramagnética (referente a austenita), cuja análises de distribuição de probabilidade MB apresentou uma curva de campo magnético hiperfino de aproximadamente 23 T, indicando uma distribuição homogênea dos átomos de Fe na estrutura ferrítica.
6. Com base na espectroscopia Mössbauer foi possível perceber um comportamento diferenciado para a zona fundida (solda), em que a curva para região de ZF apresentou, além do perfil de curva com 23 T, um perfil de curva de baixo campo magnético hiperfino, indicando que uma porção dos átomos de Fe estão circundados por elementos químicos, como cromo, níquel e molibdênio, reduzindo o campo magnético do ferro. Este comportamento foi associado ao fenômeno de microsegregação destes elementos durante a solidificação da zona fundida, que resultou na heterogeneidade química desta região.

7. Os ensaios de microdureza mostraram que a microestrutura formada resultou em valores de microdureza dentro da faixa estabelecida pelas normas NORSOK M601 e ASTM A240, para as regiões de raiz, enchimento e acabamento. Ao analisar as fases separadamente foi possível notar que os níveis de dureza da fase ferrita foram maiores que o da fase austenita.
8. Os ensaios de Dureza Vickers mostram que os valores de dureza para a região de ZF crescem conforme há a diminuição da energia de soldagem e os maiores valores estão para a região de raiz da solda, que nos ensaios de quantificação foi a região com maior quantidade de fase ferrita. Para a região de MB tem-se uma variação de dureza insignificante, e com valores aproximados para todas as condições.
9. Para o ensaio de tração todas as condições foram aprovadas na norma ASTM A240, com valores de Limite de Resistência à Tração dentro do estabelecido pela norma. Mesmo com a presença de defeitos na ZF para as amostras soldadas com 0,5 kJ/mm, a ruptura do material ocorreu fora da solda. Para a amostra de 2,0 kJ/mm foi constatada que a ruptura ocorreu na solda, associada à presença de falta de fusão e para uma amostra sem defeitos apresentou ruptura no MB.
10. Para os ensaios de resistência à corrosão por imersão segundo a norma ASTM G48 – Método E, foi determinada uma TCP de 45°C para a condição soldada com energia de 0,5 kJ/mm e de 50°C para a energia de 1,0 e 2,0 kJ/mm, sendo aprovadas de acordo com a Norma Norsok M601. As três condições de energia apresentaram pites nas regiões da ZAC entrando para ZF nas regiões de raiz e acabamento, sendo mais intensa a corrosão na condição de 0,5 kJ/mm. Ao observar as amostras corroídas por MEV percebeu-se que a corrosão ocorreu na fase ferrita.
11. Para o ensaio para a ZAC simulada com a Gleeble, as temperaturas de pite encontradas foram de 40°C para as menores energias e de 50°C para a energia de 2,0 kJ/mm, reforçando que a susceptibilidade da ZAC aumenta com a redução da energia de soldagem aplicada.
12. Os ensaios de EPR-DL não apresentaram curvas de reativação para as três condições de energia e em alguns pontos específicos onde teve um indício de alteração na curva, os valores de Ir/Ia foram muito pequenos, sendo considerados desprezíveis. Para a ZAC simulada na Gleeble não foi encontrada reativação nas curvas de EPR-DL nas condições de energia analisadas.
13. Para o ensaio de temperatura crítica de pite (TCP) segundo a norma ASTM G150, as regiões de ZAC e ZF apresentaram valores de TCP entre 65 a 80°C. O valor de TCP

aumentou com o aumento do aporte térmico, na qual na energia de 2,0 kJ/mm as temperaturas atingidas foram altíssimas e uma das amostras não foi possível obter o TCP.

14. Para a polarização potenciodinâmica os resultados obtidos mostraram para a ZF e ZAC das três energias avaliadas o potencial de corrosão entre 0 e -0,2 V, e as maiores de corrente de corrosão foram observadas para a energia de 0,5 kJ/mm.

#### **Juntas soldadas de AISD submetidas à tratamento térmico de 475°C:**

15. Por análise de MET foi possível identificar para a condição de 1,0 kJ/mm nos tempos de 100 horas e 500 horas, a presença das fases  $\alpha'$  (rica em cromo) e  $\alpha''$  (rica em ferro) distribuídas na matriz ferrítica, cuja intensidade de precipitação na zona fundida foi superior à observada no metal base, indicando uma diferença na cinética de precipitação por decomposição espinodal.

16. Um segundo tipo de precipitados nanométricos com morfologia variando entre poligonal e alongado, ricos em Mo e Ni, os quais foram identificados como fase R, foram observados de modo expressivo para a condição de 500 horas. A fase R se precipitou em maior proporção na região de ZF quando comparado ao MB de mesma condição de tratamento.

17. Análise de espectroscopia Mössbauer do AISD soldado e tratado mostra nos três tempos de tratamento térmico que na região de MB as curvas estão mais deslocadas para direita, entorno de 28T, e há uma modificação na curva do espectro em que o mesmo está menos simétrico e com um abaulamento na curva, quando comparado a condição soldada. Pela análise de distribuição de probabilidade para o tempo de 100 horas tem-se que o MB apresenta um baixo campo magnético hiperfino indicando que uma porção dos átomos de ferro foi circundado por elementos químicos como Cr e Mo, que diminuem o campo magnético, para as demais condições não há presença do baixo campo magnético hiperfino entre 10 e 15 T, indicando que a região que foi detectada anteriormente no menor tempo deixou de ser magnética se tornou paramagnética.

18. Para a região de ZF tem-se que as curvas também estão deslocadas para a direita, porém conforme há o aumento do tempo de tratamento o baixo campo hiperfino vai diminuindo indicando uma transformação do campo magnético para paramagnético. Além disso, no tempo de 200 horas foi perceptível a presença de um outro campo magnético por volta de 20 T, que foi associado a fase R no material. No tempo de 500

horas nenhum baixo campo magnético hiperfino foi visualizado, e a curva apresenta um maior valor de 30T, indicando um Fe mais puro devido a transição completa da fase magnética para a fase paramagnética referente a fase alfa linha e fase R

19. Para as análises de microdureza foi observado o aumento dos valores de dureza com o tempo de tratamento térmico, devido a precipitação da fase alfa linha e fase R para o maior tempo de envelhecimento, na qual a energia de 0,5 kJ/mm tratada por 500 horas alcançou durezas de 560 HV. Quando analisadas as fases ferrita e austenita separadamente, percebe-se que apenas a fase ferrita aumentou substancialmente suas medidas de dureza, devido a precipitação das fases alfa linha e fase R ocorrerem apenas na matriz ferrítica.

20. Para a análise de dureza Vickers percebe-se que as durezas da região soldada foram maiores quando comparada com o MB e que as maiores durezas foram para a energia de 0,5 kJ/mm na região de raiz, que segundo as quantificações descritas no tópico 4, foi a região com maior quantidade de ferrita e, conseqüentemente, com maior potencial para a formação de fases deletérias.

21. Analisando a resistência à corrosão segundo a norma ASTM G48, todas as amostras tiveram TCP na temperatura de 30°C, em que a maior corrosão por pite e maiores perdas de massa ocorreram para a condição de 0,5 kJ/mm. A condição de 1,0 kJ/mm tratado por 500 horas apresentou arrancamento de quase metade da ZF de uma das amostras. A condição de 2,0 kJ/mm apresentou a menor perda de massa e a presença de poucos pites quando comparado com as demais energias.

22. Para a região de MB, apenas na condição de 500 horas de envelhecimento submetidas à imersão em solução de cloreto férrico (ASTM G48), é que foi possível observar a presença de pites no metal base de AISD, independente das energias de soldagem avaliadas, comprovando indiretamente a diferença de cinética de precipitação de fase  $\alpha'$ , por meio da diferença de susceptibilidade à corrosão.

23. As amostras corroídas foram analisadas no MEV, pós ensaio de imersão e foi observado que apenas a fase ferrita foi corroída. Dentro da ferrita foi observada uma região com aspecto poroso, na qual foi realizada análise de composição por EDS e verificado teores de cromo de aproximadamente 50% em peso e de 8% molibdênio.

24. Os ensaios de EPR-DL mostraram que para a região de MB, apenas no tempo de 500 horas houve a formação dos picos de reativação, enquanto que para ZF, no tempo de 100 horas já foi identificado o pico de reativação e, conforme houve o aumento do tempo de tratamento um segundo pico de reativação se formou entre -0,35 e -0,4V, com um

contínuo aumento de intensidade de corrente de reativação com o aumento do tempo de envelhecimento.

25. As evoluções dos valores de Ir/Ia ocorreram conforme houve o aumento do tempo de tratamento térmico, tendo maior razão para a condição de 0,5 kJ tratada por 500 horas, e quando considerado o efeito do segundo pico de reativação os valores de Ir/Ia aumentaram sem alterar o comportamento quando comparado ao Ir/Ia para o primeiro pico de reativação.

26. Para o ensaio de TCP pela norma ASTM G150 percebe-se que temperaturas de TCP diminuem conforme há o aumento do tempo de tratamento térmico, tanto para MB como para ZF, na qual no tempo de 500 horas os valores de TCP são aproximados para estas regiões. Em relação ao efeito da energia de soldagem foi observado que os maiores valores de TCP foram alcançados para condições de ZF da energia de 2,0 kJ/mm e conforme menor o aporte térmico menor foram os TCP obtidos.

## 8. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais produzidos na presente tese de doutorado, sobre a soldagem multipasse de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S32750 e o efeito do envelhecimento térmico à 475°C nas referidas juntas soldadas, pode-se concluir que:

- ✓ A microestrutura das soldas tratadas termicamente em 475°C apresentaram, além da precipitação da fase alfa linha, a presença de uma segunda fase nanométrica, rica em Ni e Mo, que foi identificada como fase R, e cuja presença nesta temperatura não havia sido reportada na. A fase R foi encontrada em maior intensidade na região de ZF e no maior tempo de tratamento.
- ✓ Foi observado por meio da espectroscopia Mössbauer uma diferença na magnetização entre as regiões de metal base e zona fundida, indicando haver uma heterogeneidade na magnetização da ferrita presente na região da solda, o que justificaria as diferenças encontradas na análise quantitativa obtida por ferritoscopia quando comparada com os resultados produzidos por análise imagens micrográficas para a região da zona fundida, o que não ocorre para o metal base.
- ✓ A zona fundida, quando tratada à 475°C, apresentou uma diferença em termos de cinética de precipitação de fases alfa linha e R, se comparada ao metal base, sendo a intensidade de precipitação mais acentuada para a zona fundida em todos os tempos de tratamento.
- ✓ A diferença de cinética de precipitação foi atribuída a três fatores: diferença de composição química entre as metal base e zona fundida, notadamente em termos de concentração de Ni, cujo percentual é de 9% no arame e 7% no tubo. Também foi atribuído à distribuição heterogênea dos elementos de liga na ferrita da ZF, como consequência do fenômeno de microsegregação. Bem como ao efeito da presença de tensões residuais na região da solda, que tem influência na energia química e, como consequência, podem acelerar a cinética de transformação.

- ✓ A energia de soldagem influenciou significativamente o balanço de fases na zona fundida e, como consequência a precipitação das fases alfa linha e fase R, em que a menor energia de soldagem aplicada (0,5 kJ/mm) resultou em maiores teores de ferrita no material soldado, e cuja performance em termos de aumento de dureza e susceptibilidade à corrosão foi mais drasticamente afetada pela maior intensidade de precipitação das fases deletérias.
- ✓ Nos ensaios de corrosão pela técnica de EPR-DL foi observada a presença de dois picos de reativação, em que o segundo pico foi observado na ZF em todos os tempos de tratamento, e cuja intensidade aumentou conforme houve o aumento do tempo de exposição, enquanto que para o MB foi observado apenas para o maior tempo (500 horas). Este comportamento não foi até o momento relatado na literatura científica.

## REFERÊNCIAS

ANGELINI, E. ; DE BENEDETTI, B. ; ROSALBINO, F. Microstructural Evolution and Localized Corrosion Resistance of an Aged Superduplex Stainless Steel. **Corrosion Science**. v. 46, n.6, p. 1351-1367, 2004.

ASSIS, K. S. ; DE SOUSA, F. V. V. ; MIRANDA, M. ; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. ; VIVIER, V. ; MATTOS, O. R. Assessment of electrochemical methods used on corrosion on duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v.5, n. 229, p.71-80, 2012.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Specialty Handbook – Stainless Steels**. J.R. Davis, Ohio. 1st ed. p. 3-12, Dec.1999

ASM, Metals Handbook, **Corrosion**. Materials Park, Ohio, 1987

ASTM A240. **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2016.

ASTM A262 – **Detecting Susceptibility to intergranular attack in austenitic Stainless Steels**. PA, USA 2008.

ASTM E8/8M. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2012.

ASTM G48: **Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2015.

ASTM G61-86: **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2015.

ASTM G150-13: **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2015.

ATAMERT, S. ; KING, J. E. ; Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. **Acta Metallurgica et Materialia**. v.39, n. 3, p. 273-285, 1991.



ATAMERT S. ; KING, J. E. ; Superduplex stainless steels. Part 1 – Heat affected zone microstructures. **Materials Science and Technology**. v. 8, n.10, p.896-911, out. 1992.

BADDOO, N. R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. **Journal of Constructional Steel Research**. v.64, n.11, p.1199–1206, 2008.

BALANCIN, O. ; HOFFMANN, W. A. M. ; JONAS, J. J. Influence of Microstructure on the Flow Behavior of DuplexStainless Steels at High Temperatures. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 31, n. 5, p. 1353-1364, 2000.

BATISTA, H. J. **Avaliação da microestrutura e da resistência à corrosão na soldagem multipasse do aço inoxidável superduplex UNS S32750 pelo processo MIG/MAG**. 2012. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

BERNHARDSSON, S. The corrosion resistance of duplex stainless steel, In: DSS. CONFERENCE, 1991, Beaune. **Proceedings of the DSS Conference**, v.45. n. 36. out. 1991, p.185.

BRAND, R. A. **Normos-90 Mössbauer Fitting Package User's Guide** .1994

BRANDI, S. D. ; LIPPOLD; J. C. Precipitation of intermetallic phases and chromium nitride in simulated multipass HAZ of duplex and super-duplex stainless steels. In: PROCEEDINGS CONFERENCE. 1997. Maastricht, The Netherlands. **'Duplex Stainless Steels'97'**, 5nd ed. Out 1997. p. 411-418.

BRAVO, I. M. ; ZEPEDA, C. M. ; RODRIGUEZ, J. S. ; HERNÁNDEZ, A. H. Evolución Microestructural de un Acero Inoxidable Superduplex Bajo Ciclos Térmicos de Corta Duración (Microstructural evolution of a superduplex stainless steel under short duration thermal cycles). **Revista Soldagem e inspeção**. São Paulo, v. 15, n. 3, p.242-249, Jul/Set 2010.

CALLIARI. I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E.; BERTEELLI, R. Microstructure and properties modifications after isothermal aging of a low nickel. In: DSS. DUPLEX'07, 2007. Grado, Italy. Cambridge - England: Abington Publishing, 2007. 204f.

CHARLES, J. Why and where duplex stainless steels. In: CONFERENCE DUPLEX STAINLESS STEELS 97, 1997. Maastricht. The Netherlands. **The Netherlands Proceedings**. 1997. p.29-42. 1997

CHAVES, R. ; WOLYNEC, S. Investigação da corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex UNS S31803 por meio de ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo. In: 58° CONGRESSO ANUAL DA ABM; 2003; Rio de Janeiro: **ANAIS DO 58° CONGRESSO ANUAL DA ABM**. 2003. p. 527-536

CHEN, X. C. ; MA, M. J. ; WANG, X. F. Effect of RE on molybdenum partitioning and resultant mechanical and microstructural behavior of a duplex stainless steel during hot working condition. **Journal Rare Earths**, v.33, n.1, p. 107-112, 2015.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, 7 ed. Publicação da Associação Brasileira de metais. p. 381-440. 2005

COMBRADE, P. ; AUDOUARD, J. P. “Duplex Stainless Steel and Localized Corrosion Resistance” In: PROC. DUPLEX STAINLESS STEELS CONFERENCE. J. Charles and S. Bernhardsson, 3rd ed., **Les Éditions de Physique**, Les Ulis, France. 1991. p. 257–281.

CORTIE, M. B. ; POLLAK, H. Embrittlement and aging at 475°C in a experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium. **Materials Science and Engineering A**. v.199, n.2, p. 153-163, 1995.

CUI, J. ; PARK, I-S. ; KANG, C-Y. ; MIYAHARA, K. Degradation of Impact Toughness due to Formation of R Phase in High Nitrogen 25Cr-7Ni-Mo Duplex Stainless Steels. **ISIJ International**. v. 41, n. 2, p. 192–195, 2001.

DAVIS, J.R. **ASM Specialty Handbook – Stainless Steels**. ASM International, 1996.

DILLON, C. P; **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. v.47. 5nd ed. Marcel Dekker. NY, 1995.

EBRAHIMI, N. ; MOMENI, M. ; MOAYED, M. H. ; DAVOODI, A. Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitization on alloy 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v. 53, n.2, p.637-644, 2011.

ELMASSALAMI, M. ; SOUSA, I. P. ; AREIZA, M. C. L. ; REBELLO J. M. A. ; ELZUBAIR, A. On the magnetic anisotropy of superduplex stainless steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 323, p. 2403–2407, 2011.

ELMER, J. W. ; PALMER, T. A. ; SPECHT, E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction, **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.38, n.3, p.464-475, Mar 2007

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.

FARRAR, R. A., "The Importance of Microstructural Transformations for Welding and the Stability of Long Term Service Properties". **Welding in the World**, v. 36, p. 143-151, 1995.

FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

FU, X. X. ; SHAN, A. D. ; ZHOU, C. D. ; SONG, H. W. Effect of rare earth element Ce on hot deformation capacity of super duplex stainless steel. **Master Mechanical Engineering**. v. 33, n.10, p.37-40, 2009.

FU, Z. H. ; LI, T. ; SHAN, M. L. ; GOU, G.Q. ; ZHU, Z.Y. ; MA, C.P. ; GAO, W. ; HU, Y.C. Hydrogen atoms on the SCC behavior of SUS301L-MT stainless steel laser-arc hybrid welded joints. **Corrosion Science**. v. 148, p.272-280, 2019.

GENTIL, V. **CORROSÃO**. Rio de Janeiro: LTC, 2 ed. 1996.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2001.

GROEBNER. P. J. "The 885°F (475°C) Embrittlement of Ferritic Stainless Steel". **Metallurgical Transformation**. v. 4, n.1, p. 251-260, 1973.

GUNN, R.N. **Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications.** Cambridge – England: Abington Publishing, 1st ed. 2003.

HÄTTESTRAND, M. ; LARSSON, P. ; CHAI, G. ; NILSSON, J. O. ; ODQVIST, J. Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500°C. **Materials Science and Engineering A** .v. 499, p. 489-492, 2009.

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. 30, n.11, p. 2915-2929, nov. 1999.

HEON-YOUNG, H. ; JANG, M-H.; LEE, T.-H.; MOON, J. Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v.89, p.154–162, 2014.

HONG, J. ; HAN, D. ; TAN, H. ; LI, J. ; JIANG, Y. Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Corrosion Science**. v.68, p. 249–255, 2013.

HSIEH, RI. ; LIOU, H. Y. ; PAN, Y. T. Effects of cooling time and alloying elements on the microstructure of the Gleeble-simulated heat affected zone of 22% Cr duplex. **Materials Chemistry and Physics**. v.10, p. 526-536, 2001.

HWANG, T. H. ; KIM, J. H. ; KIM, K. H. ; MOON, W. J. ; KANG, C. Y. Effect of R-Phase on Impact Toughness of 25Cr-7Ni-4Mo Super Duplex Stainless Steel. **Metals and Materials International**. v.20, n. 1, p. 13-17, 2014.

IACOVIELLO, F. ; CASARI, F. ; GIALANELLA, S. Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**. v.47, n.4, p.909-922, 2005.

JANA, S. Effect of heat input on the HAZ properties of two duplex stainless steel. **Journal of Material Processing Technology**. v.3, n.3, p. 247-261, 1992.

JEON, S-H. ; SOON-TAE, K. ; CHOI, M-S. ; KIM, J. S. ; KIM, K. T. ; PARK, Y. S. Effects of cerium on the compositional variations in and around inclusions and the initiation and propagation of pitting corrosion in hyperduplex stainless steels. **Corrosion Science**. v.75, p.367–375, 2013.

JIA, N. ; PENG, R. L. ; CHAIC, G. C. ; JOHANSSON, D. ; WANG, Y. Direct experimental mapping of microscale deformation heterogeneity in duplex stainless steel. **Material Science and Engineering A**. v.491, p.425-433, 2008.

KARLSSON, L. Welding Duplex Stainless Steel - A Review of current recommendations. **Welding in the world**. vol.56, n.6, 2012.

KIM, S. M. ; KIM, J. S. ; KIM, K. T. ; PARK, K. T. ; LEE, C. S. Effect of Ce addition on secondary phase transformation and mechanical properties of 27Cr–7Ni hyper duplex stainless steels. **Materials Science & Engineering A**. v 573, p. 27–36, 2013.

KOMIZO, Y. ; OGAWA, K. ; AZUMA, S. HAZ embrittlement in high Cr-Mo duplex stainless steel and the effects of Ni and N. **Welding International**. v.5, n.4, p. 227-282, 1991.

LANGEBORG, R. The physical metallurgy of stainless steels. **Proceedings of international conference on stainless steels**. China, Japan. v.1, p. 11- 24, 1991.

LEE, B. C. ; EUN-JI, OH. ; KANG, C. Y. Effect of and R Phase on the Pitting Corrosion in Super Duplex Stainless Steel. **Korean Journal of Materials Research**. v. 24, n. 11, p.232-244, 2014.

LEE, K. M. ; CHO, H. S. , CHOI, D. C. Effect of Isothermal Treatment of SAF 2205 Duplex Stainless Steel on Migration of  $\alpha/\gamma$  Interface Boundary and Growth of Austenite. **Journal of Alloys and Compounds**. v.285, p.156-161, 1999.

LI, X. ; MIODOWINIK, A. P. ; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v.18, p.861-868, 2002.

LI, P. G. ; SVENSSON, L.-E. ; MARKOCSAN, N. Influence of oxides on cold lap formation in tandem GMAW. **Science and Technology of Welding and Joining**. v.17, p.243-248, 2012.

LI, P. ; MARKOCSAN, P. N. ; KLEMENT, U. Characterization of cold lap defects in tandem arc MAG welding. **Welding in the World**. v.56, n.9, p.20-25. Set. 2012

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

LO, K. H. ; SHEK, C. H. ; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**. v.65, p. 39-104, 2009.

LOPEZ, N. ; CID, M. ; PUIGGALI, M. ; AZKARATE, I. ; PELAYO, A. Application of Double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**. v.229, p.123-128, 1997.

LUZ, T. S. **Influência das variáveis e do processo de soldagem na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos**. 2002. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2002.

MAGNABOSCO, R. ; ALONSO-FALLEIRO, N. Sigma Phase Formation and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid, **Corrosion**. v.61, n.8, p. 807-814, Ago. 2005.

MELO, E. A. **Estudo da influência do tamanho de grão na nucleação e cinética de formação de fases intermetálicas em aço inoxidável dúplex**. 2015. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, 2015.

MENEZES, J. W. A. **Análise quantitativa da fase ferrítica do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição soldada**. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

METALS HANDBOOK, “**V1: Properties and selection. Irons, steels and high performance alloys.**” 10<sup>th</sup> ed. Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.

MORENO, J. R. S. **Degradação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex devido ao envelhecimento em baixas temperaturas por tempos prolongados**. 2004. 196 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2004.

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

NILSSON, J. O. KANGAS, P. KARLSSON, T. WILSON, A. Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of s-phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N superduplex stainless steel. **Metallurgical and materials transactions A**. v. 31A, p. 35-45, jan. 2000.

NILSON, J.O. et al. Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 27, n.8, p. 2196-2208, 1996.

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

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v.8, p. 685-700, out. 1992.

NILSSON. J.O. ; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**. v.9, n.3, p. 545-554, 1993.

NILSSON, J. O. ; CHAI, G. ; KIVISÄKK, U. ; Recent development of duplex stainless steels. R&D Centre. **Sandvik Materials Technology**. v.15, p.585-622, 2007.

NILSSON, J. O. et al. "Isothermal formation of quasicrystalline precipitates and their effect on strength in a 12Cr-9Ni-4Mo maraging stainless steel." **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.25, p. 2225-2233, 1994.

NOBLE, D. N. Selection of wrought duplex stainless steels. **Welding, Brazing and Soldering - ASM Handbook** . USA: ASM International, v.6. 10rd ed. p.471-481. 1993.

NORSOK STANDART M-601-94. **Welding and inspection of piping**. Lysaker, Norway: Standards, Norway; 2004.

NUNES, G. C. S. ; SARVEZUK, P. W. C. ; ALVES, T. J. B. ; BIONDO, V. ; IVASHITA, F. F. ; PAESANO JR, A. ; Maraging-350 steel: Following the aging through diffractometric, magnetic and hyperfine analysis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.421, p.457-461, 2017.

NYKANEN, T. ; MARQUIS, G. ; BJORK, T. Fatigue analysis of non-load-carrying fillet welded cruciform joints. **Engineering Fracture Mechanics**. v. 74, p. 399-415, 2007.

OGAWA, T. ; KOSEKI, T. "Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals". **Welding Journal**. v. 68, n.5, p. 181-191, 1998.

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

ORNEK, C. ; WALTON, J.; HASHIMOTO, T. ; LADWEIN, S. B. ; LYON, S. ; ENGELBERG, D. Characterization of 475°C Embrittlement of Duplex Stainless Steel Microstructure via Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy C. **Journal of The Electrochemical Society**. v.164, n.6, p.207-217, 2017.

PALMER T.A.; ELMER, J. W. ; BABU, S. S. ; SPECHT, E. D. Direct Observations of Sigma Phase Growth and Dissolution in 2205 Duplex Stainless Steel. **Trends in Welding Reserch**. Pine Mountain, GA US, v.2005, p. 945-950, .Mai. 2005.

PARDAL, J. M. **Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex**. 2009. 411 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal Fluminense, Niterói. 2009.

PARK, C. -J. ; KWON, H-. S. Effects of aging at 475 °C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**. v.44, n.12, p.2817-2830, Dez. 2002.

PARK, Y. S. ; KIM, S. T. ; LEE, I. S. ; SONG, C. B. Effects of rare earth metals addition and aging treatment on the corrosion resistance and mechanical properties of super duplex stainless steels. **Metals and Materials International**. v.8, n.3, p. 309-318, 2002.

PESSOA, A. R. P. **Soldagem em chapas de aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 utilizando o processo arame tubular**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais). – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

PIRES, R. F. ; ALONSO-FALLEIROS, N. Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico através de método de reativação eletroquímica. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS – INTERNACIONAL. v.59, 2004. São Paulo. **Anais da ABM**. São Paulo: ABM, 2004. p. 482-491.

POTGIETER, J. H. , CORTIE, M. B. Determination of microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. **Materials Characterization**. v. 26, p. 155-165, 1991.



RAMANATHAN L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo, SP. Ed Hemus Ltda. 1992

RAMIREZ, A. J. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. 1997. 176 f. (Dissertação em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. São Paulo. 1997.

RAMIREZ, A. J. **Precipitação de Fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2001

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

RAMKUMAR, K. D. ; THIRUVENGATAM, G. ; SUDHARSAN, S. P. ; DEBIDUTTA M. ; ARIVAZHAGAN, N. ; SRIDHAR, R. Characterization of weld strength and impact toughness in the multi-pass welding of super-duplex stainless steel UNS 32750. **Materials and Design**. v. 60, p. 125–135, (2014a).

RAMKUMAR, K. D. ; MISHRA, D. ; VIGNESH, M. K. ; RAJA, B. G. ; ARIVAZHAGAN, N. ; NAREN, S. V. ; SURESH KUMAR, S. Metallurgical and mechanical characterization of electron beam welded super-duplex stainless steel UNS 32750. **Journal of Manufacturing Processes**. v. 16, p. 527–534, 2014b.

RAMKUMAR, K. D. ; MISHRA, D. ; RAJ, B. G. ; VIGNESH, M. K. ; THIRUVENGATAM, G. ; SUDHARSHAN, S. P. ; ARIVAZHAGAN, N. ; SIVASHANMUGAM, N. ; RABEL, A. M. Effect of optimal weld parameters in the microstructure and mechanical properties of autogeneous gas tungsten arc weldments of super-duplex stainless steel UNS S32750. **Materials and Design**. v. 66, p.356–365, 2015.

RAVINDRANATH, K. ; MALHOTRA, S. N. "The Influence of Aging on the Intergranular Corrosion of 22 Chromium - 5 Nickel Duplex Stainless Steel", **Corrosion Science**. v. 37, n. 1, p. 121-132, 1995.

REED, R. C. ; JACKSON, M. P. ; NA, Y. S. Characterization and Modeling of the Precipitation of the Sigma Phase in UDIMET 720 and UDIMET 729LI. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.30, n.3, p. 521-533, Mar. 1999.

- ROVERE, C. A. D. ; SANTOS, F. S. ; SILVA, R. ; SOUZA, C. A. C. ; KURI, S. E. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v.68, p.84-90, 2013.
- LI, S. ; WANG, Y. ; WANG, X. ; XUE, F. G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study. **Journal of Nuclear Materials**. v.452, p.382-388, 2014.
- SAHU, J. K. ; KRUPP, U. ; GHOSH, R. N. ; CHRIST, H. -J. Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 508. p.1–14. 2009.
- SAMUELSSON J. **Cold Laps and Weld Quality Acceptance Limits, Proc. Design and Analysis of Welded high Strength Steel Structures**. Stockholm June 2002, 1st ed. J. Samuelsson, EMAS 2002.
- SANTOS, D., MAGNABOSCO, R., "Influence of Sigma Phase Formation on Pitting Corrosion of an Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel". **Corrosion**. v. 69, p. 900-911, 2013.
- SANTOS, J. R. Influência da energia de soldagem multipasse na resistência a corrosão de juntas de aço inoxidável superduplex UNS S32760 soldadas pelo processo MIG/MAG. 2013. 170 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- SEDRIKS, A. J., **Corrosion of Stainless Steels**. 2nd ed. New York – NY. 1996.
- SENATORE, M. ; FINZETTO, L. ; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola Minas**. v. 60, n. 1, p. 175-181, 2007.
- SHIMOIDE, Y. ; CUI, J. ; KANG, C. Y. ; MIYAHARA, K. "Effect of R phase formation on the impact toughness of a 25%Cr-7%Ni-3%Mo duplex stainless steel". **ISIJ International**. v. 39, n. 2, p. 191-194, 1999.
- SIEURIN, H. ; SANDSTRÖM, R. Fracture toughness of a welded duplex stainless steel. **Engineering Fracture Mechanics**. v.73, p.377-390, 2006.
- SILVA C. C. ; MACHADO, S. ; EUFRÁSIO, J. P. ; SANT'ANA, H. B. ; FARIAS, J. P. Estudo da Sensitização causada pelo ciclo térmico de soldagem no aço inoxidável

superferrítico AISI 444. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO EM P&D DE PETRÓLEO E GÁS, 2005. Salvador - BA, Brasil. **Anais do congresso brasileiro em P&D de petróleo e gás**. p. 1-6.

SINVAL, C. C. ; JUNIOR, B. R. ; EUFRÁSIO J. P. S. ; SANTA'ANA H. B. Avaliação da resistência a Corrosão de aços inoxidáveis utilizados como revestimentos de torres de destilação de petróleo. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO EM P&D DE PETRÓLEO E GÁS, 2005. Salvador - BA, Brasil. **Anais do congresso brasileiro em P&D de petróleo e gás**. p. 1-6.

SMUK, O. Microstructure and properties of modern P/M super duplex stainless steels. 2004. 52 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Engenharia). Royal Institute of Technology, Stockholm-Sweden, 2004.

SOLOMON, H. D. ; LEVINSON, L. "Mössbauer Effect Study of 475°C Embrittlement of Duplex and Ferritic Stainless Steels. **Acta Metallurgical**. v. 28, p. 429-442, 1978.

SOLOMON, H. D. ; DEVINE, T. M. Duplex stainless steels-a tale of two phases. In: CONFERENCE DUPLEX STAINLESS STEELS. 1984. **ASM, Materials Park**. Ohio. 1984. p 693-757.

SOUTHWICK, P. D. ; HONEYCOMBE, R. W. K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. **Metal Science**. v.14, n.7, p. 253-261, 1980.

SOUZA, J. A. Avaliação da fragilização a 400 e 475°C do aço inoxidável Ferrítico AISI 444 utilizado em torres de destilação de Petróleo. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004

SRIDHAR, N. ; TORMOEN, G. ; HACKNEY, S. "Effect of Aging Treatments on the Repassivation Potential of Duplex Stainless Steel S32205". **Corrosion**. v. 65, p. 650-662, 2009.

STEARNS, M. B. ; WILSON, S. S. Measurements of the conduction-electron spin-density oscillations in ferromagnetic alloys. **Physical Review Letters**. v. 13, n.9, p.313-315. 1964.

- STOULIL, J. ; BYSTRIANSKY, J. Modified EPR-DL method for detection of the spinodal decomposition of 2205 duplex stainless steel. **Materials and Corrosion**. v.63, p.593-597, 2012.
- TAIT, W. S. **An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engenners and Scientists**. Pair O'Docs Publications, Racine, Wisconsin, 1994.
- TAVARES, S. S. M. ; PARDAL, J. M. ; LIMA, L. D. ; BASTOS, I. N. ; NASCIMENTO, A. M. ; SOUZA, J. A. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**. v.58, p.610–616, 2007.
- TAVARES, S. S. M. ; DE NORONHA, R. F. ; DA SILVA, M. R. ; NETO, J. M. ; PAIRIS, S. 475 °C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803. **Materials Research**. v.4, n.4, p.237-240, 2001
- TAVARES, S.S.M.; TERRA, V. F.; DE LIMA NETO, P.; MATOS, D.E. Corrosion Resistance Evaluation of the UNS S31803 Duplex Stainless Steels Aged at Low Temperatures (350 to 555°C) Using DLEPR Tests. **Journal of Materials Science**. v.40, p.4025-4028, 2005.
- TERADA, M. ; PADILHA, A. F. **Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr 1.4575 (28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA 956 (20%Cr-5%Al-Ti-'Y IND.2''O IND.3'**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- VAN NASSAU, L. ; MEELKER, H. ; HILKES, J. Welding duplex and super-duplex stainless steel piping and components. **Welding in the World**, v. 31, n. 5, p. 323–343, 1993,
- VASCONCELOS, I. F. ; TAVARES, S. S. M. ; REIS, E. U. ; ABREU, H. F. G. Ageing effects on  $\alpha'$  precipitation and resistance to corrosion of a novel Cr–Mo stainless steel with high Mo content. **Journal Materials Science**. v.44, p. 293–299, 2009.
- VILLALOBOS, D. ALBITER, A. MALDONADO, C. Microstructural changes in SAF 2507 superduplex stainless steel produced by thermal cycle. **Revista Matéria**. Rio de Janeiro. v. 14, p.1061-1069, 2009.

VINCZE, I. ; CAMPBELL, I. A. Mössbauer measurements in iron based alloys with transition metals. **Journal of Physics: Metal Physics.** v.3, p.647-663, 1973.

WANG, X. F. ; CHEN, W. Q. Influence of cerium on hot workability of Cr25Ni7Mo4N super duplex stainless steel. **Journal Rare Earths.** v.28, n.2, p.295-300, 2010.

WATANABE, Y. ; KAIN, V. ; TONOZUKA, T. ; SHOJI, T. ; KONDO, T. ; MASUYAMA, F. Effect of Ce addition on the sensitization properties of stainless steels. **Scripta Materialia.** v.42, n.3, p.307-312, Jan. 2000.

WENG, K. L. ; YANG, J. R. The Effect of High-Temperature Exposure on the Microstructural Stability and Toughness Property in a 2205 Duplex Stainless Steel. **Materials Science and Engineering A.** v.338, p. 259-270, 2002.

WILL, C. R. **Comportamento à corrosão de juntas de superduplex UNS S32760 soldadas por GMAW Pulsado com diferentes misturas gasosas.** 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre. 2009.

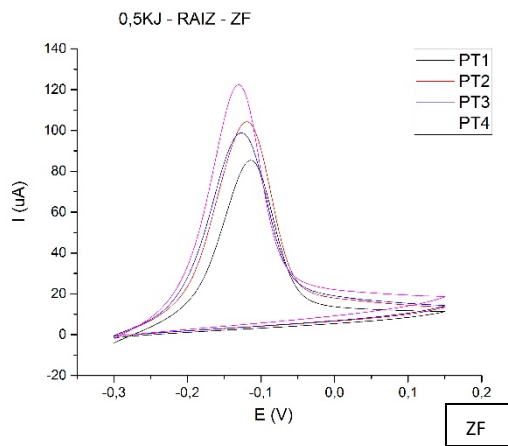
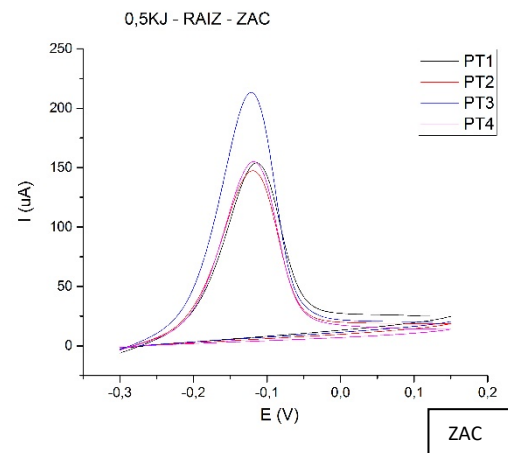
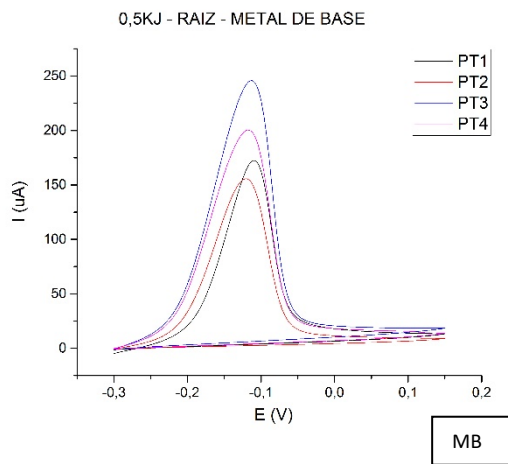
WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2013- (Acadêmica; 49)

YU, Y. C. ; CHEN, W. Q. ; ZHENG, H. G. Effects of Ti–Ce refiners on solidification structure and hot ductility of Fe–36Ni invar alloy. **Journal Rare Earths.** v. 31, n. 9, p. 927-932, 2013.

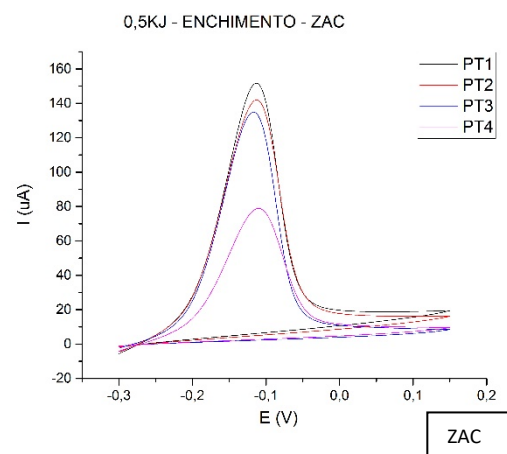
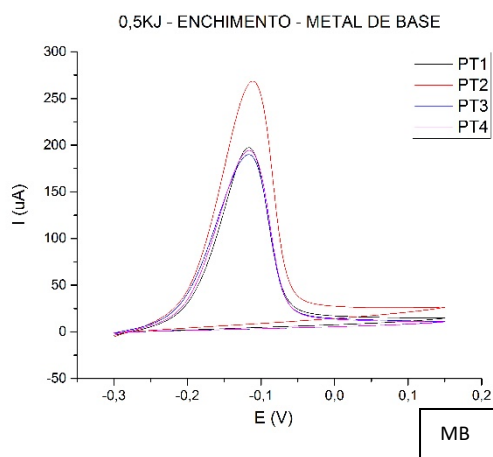
YILMAZ, R. ; TÜMER, M. Microstructural studies and impact toughness of dissimilar weldments between AISI 316L and AH36 steels by FCAW. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.** v.67, p. 1433–1447, 2013.

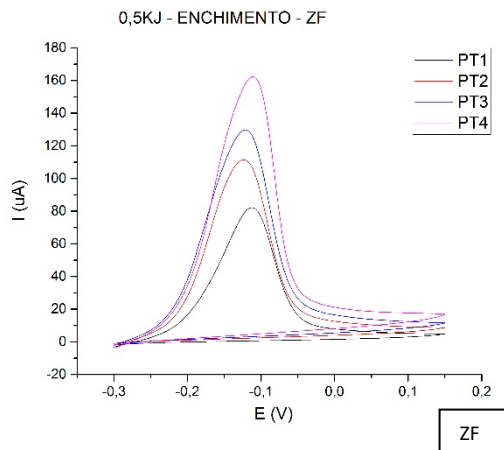
## APENDICE A: EPR-DL AISD SOLDADOS

### • 0,5kJ- raiz

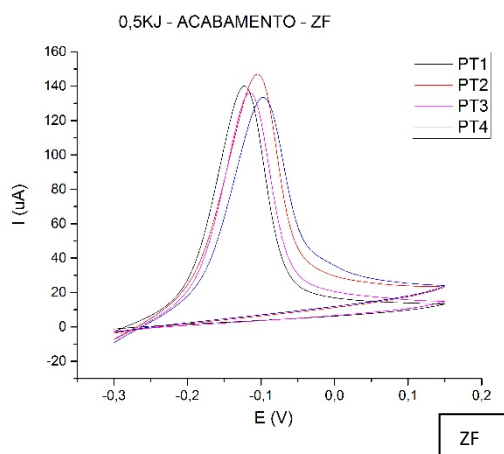
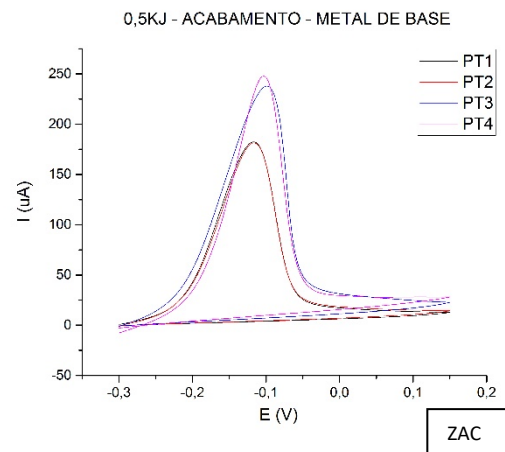
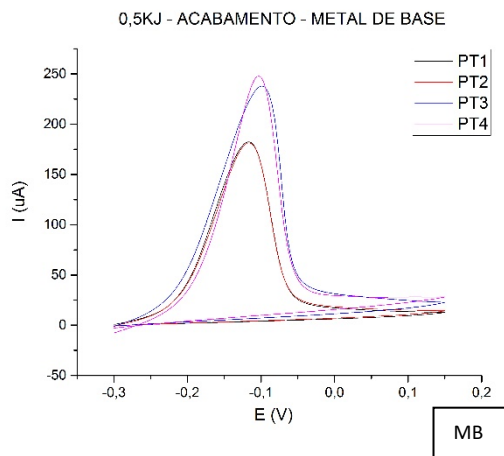


### • 0,5kJ- enchimento

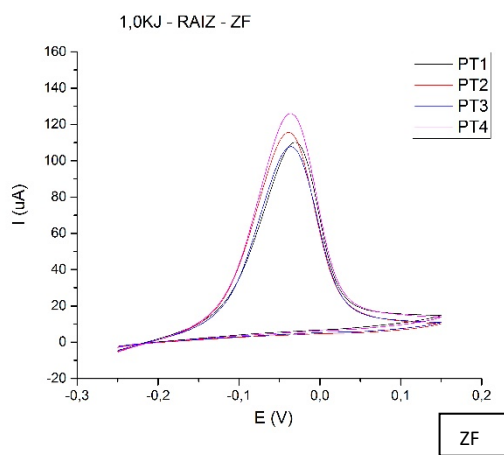
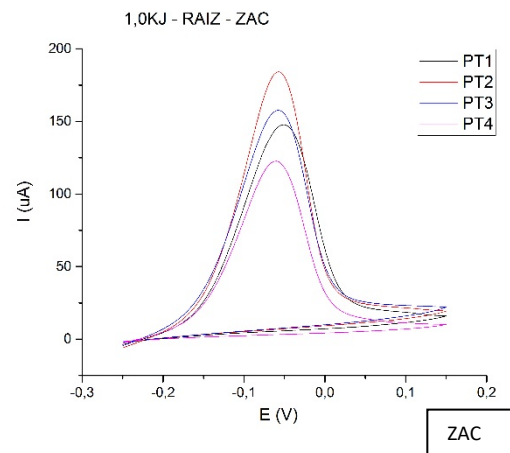
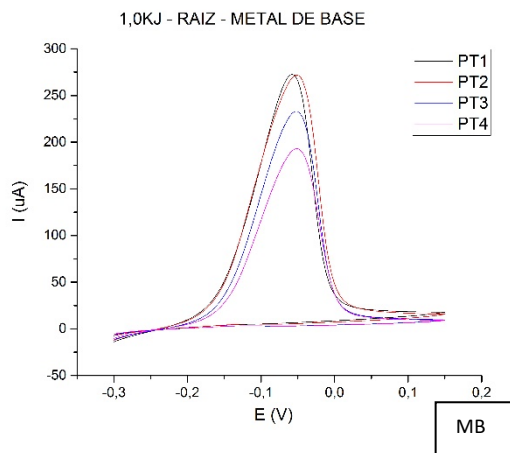




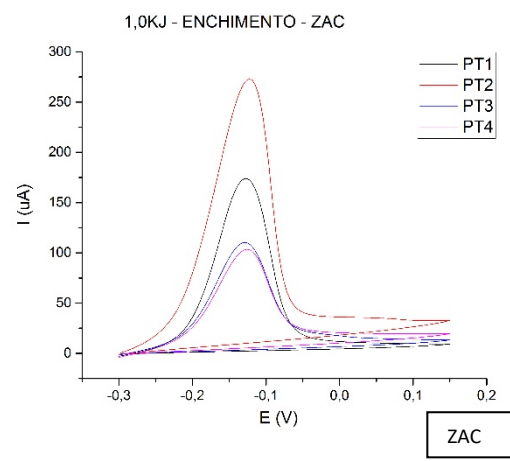
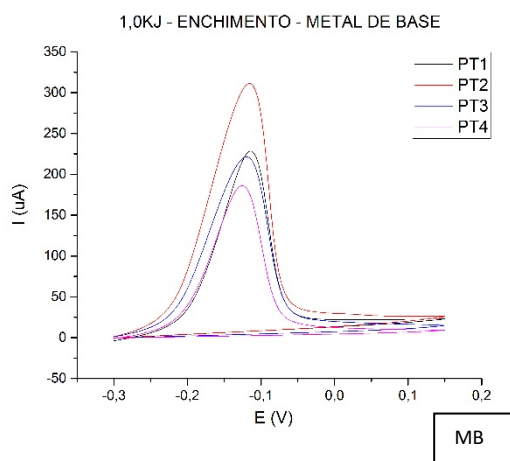
• **0,5kJ-acabamento**



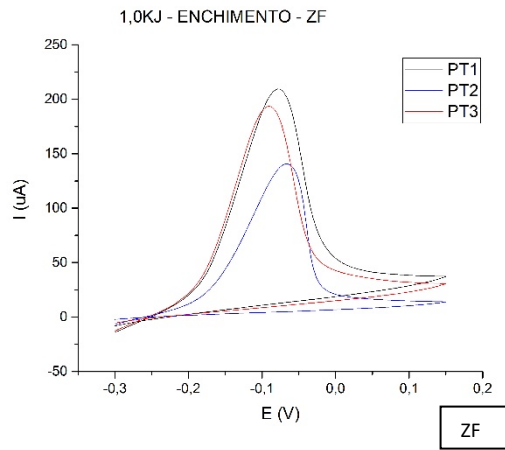
- **1,0kJ- raiz**



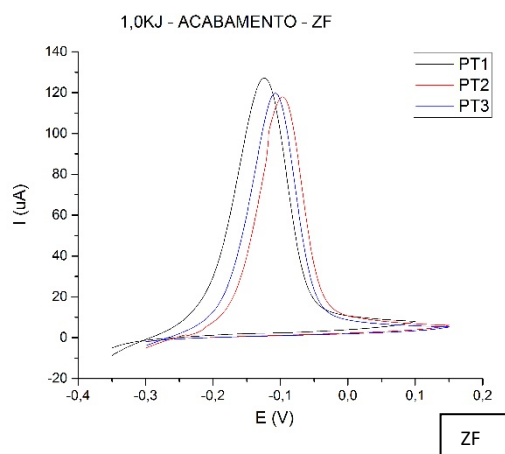
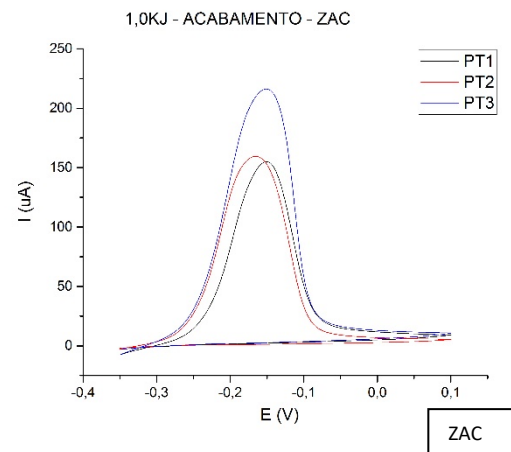
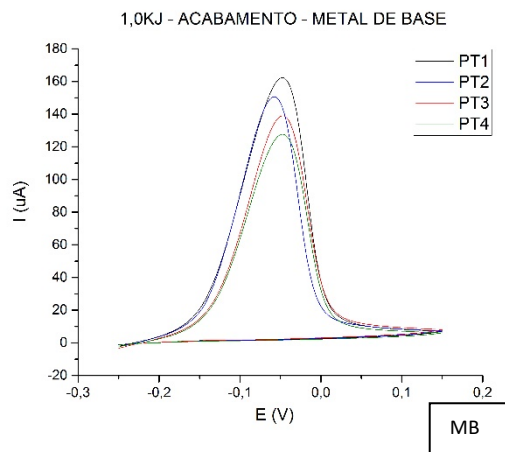
- **1,0kJ-enchimento**



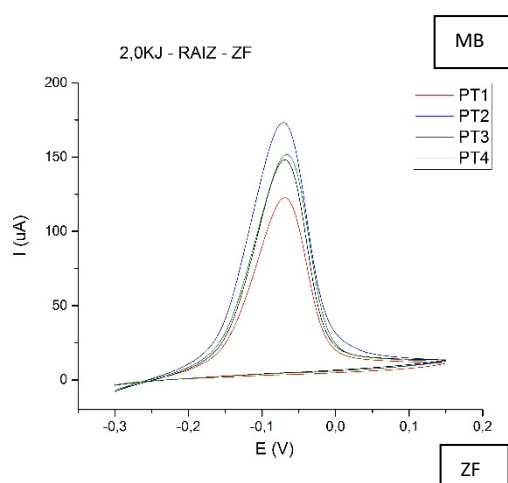
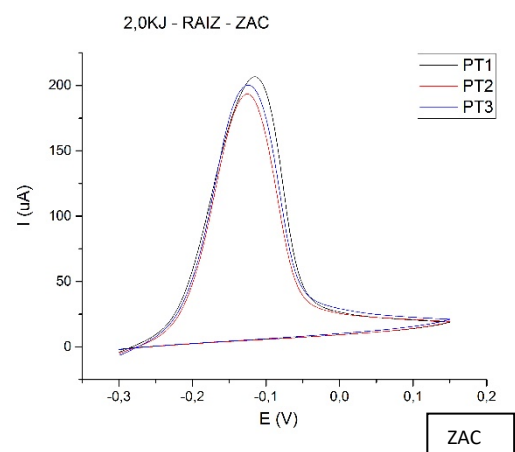
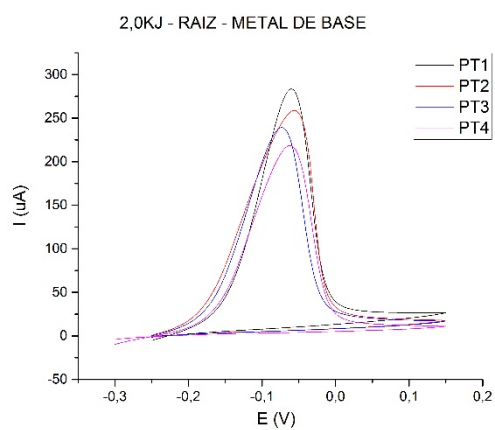




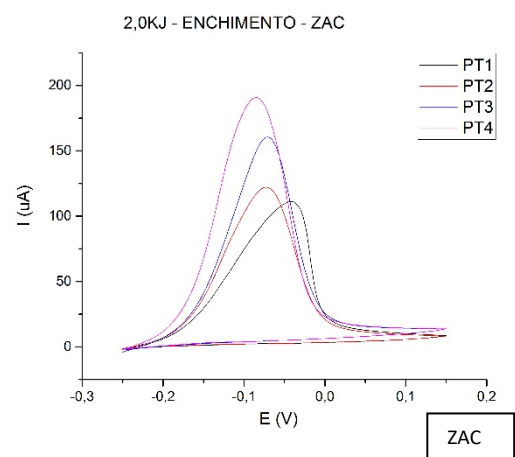
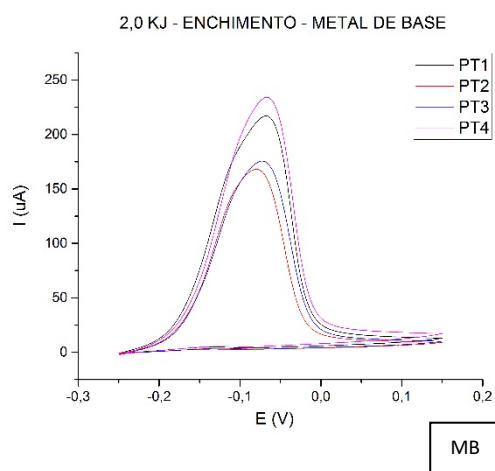
• **1,0kJ-acabamento**

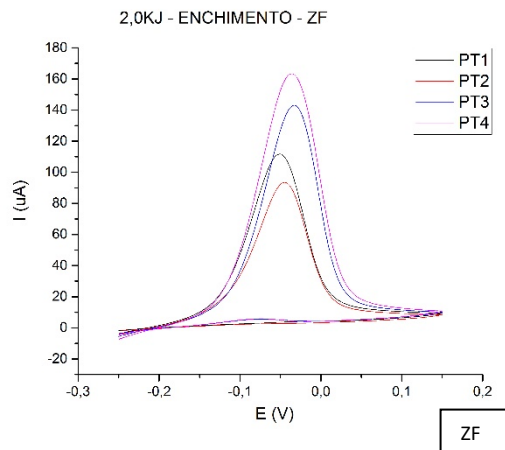


- **2,0kJ-raiz**

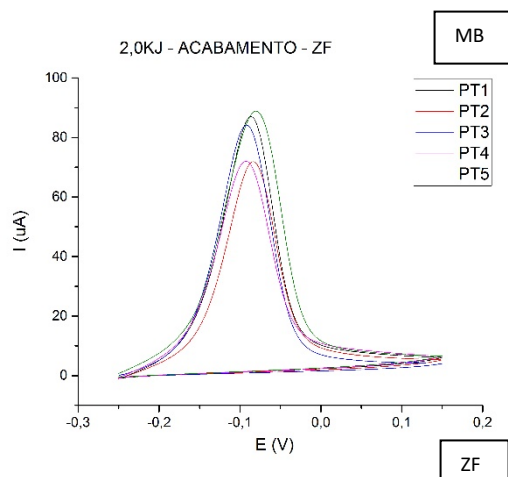
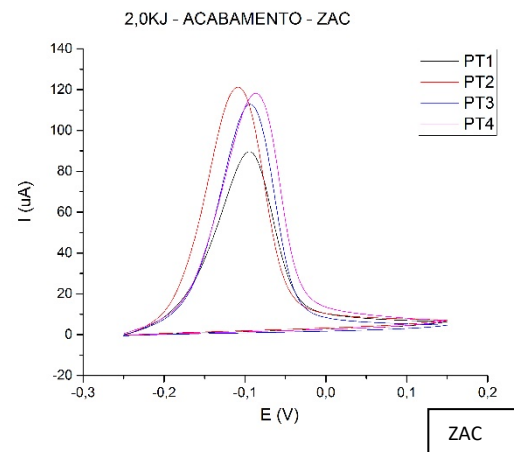
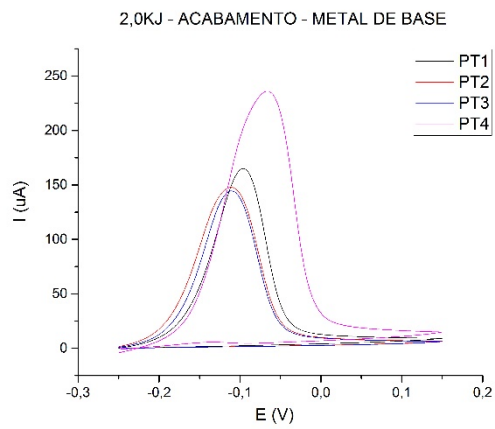


- **2,0kJ-enchimento**



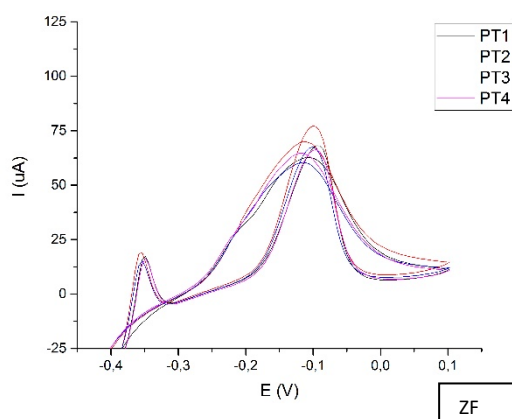
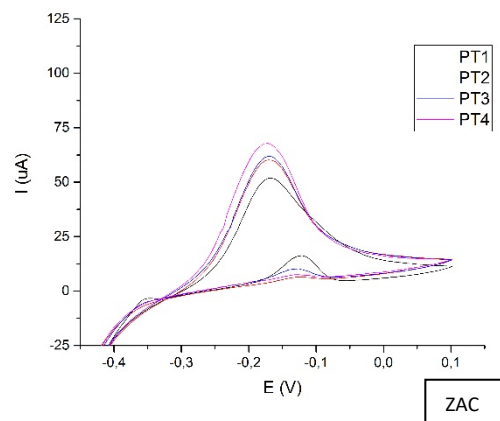
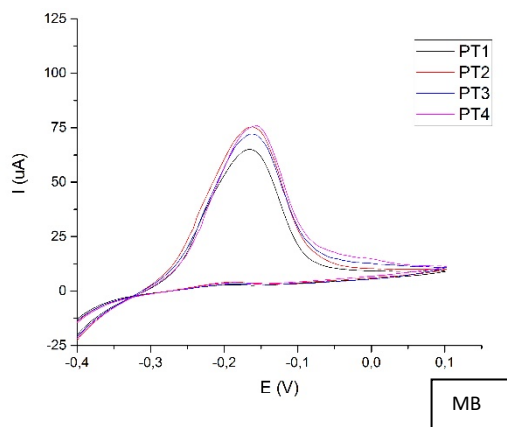


• **2,0kJ-acabamento**

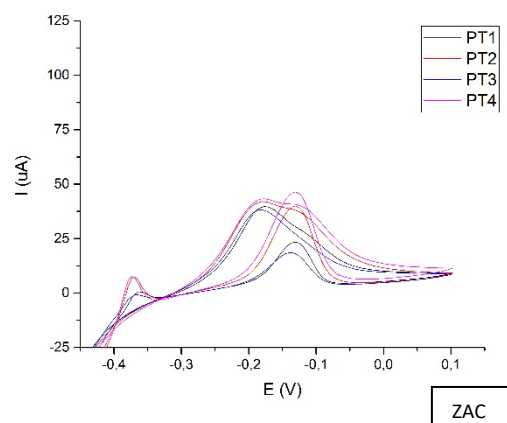
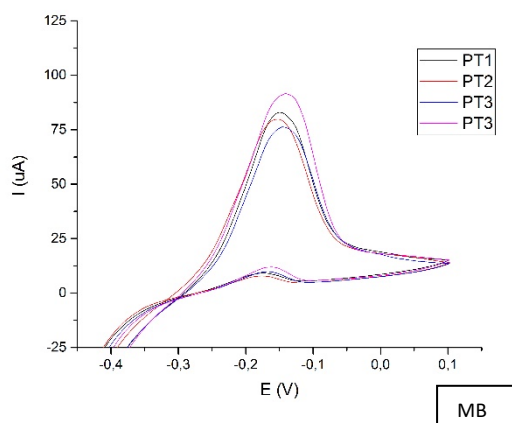


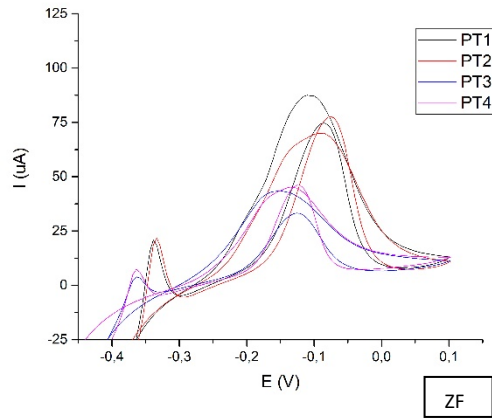
**APENDICE B: EPR-DL SOLDADOS E TRATADOS TERMICAMENTE****EPR-DL tratados termicamente por 100 Horas**

- 100 Horas - Energia de 0,5kJ – região da raiz

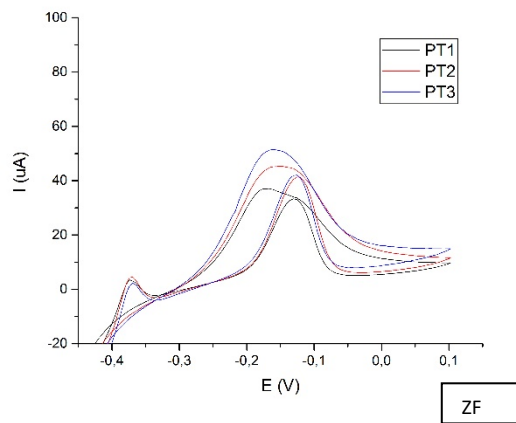
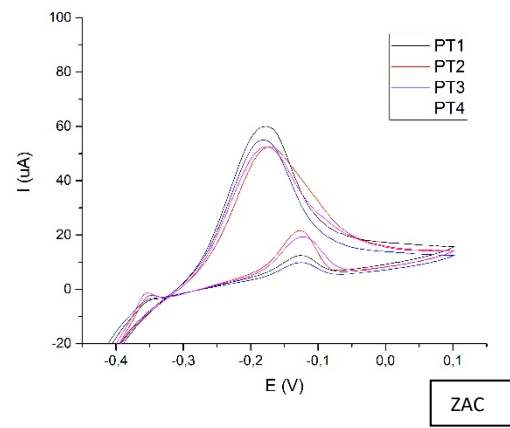
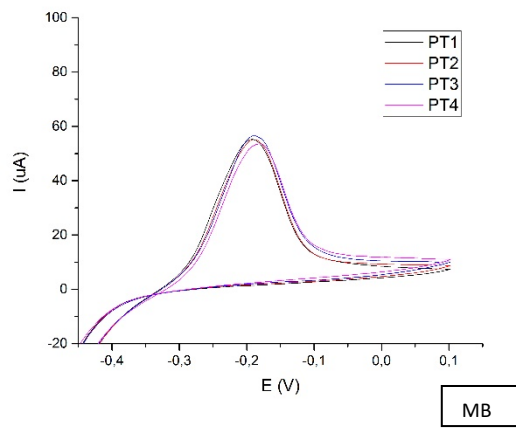


- 100 Horas - Energia de 0,5kJ – região do enchimento

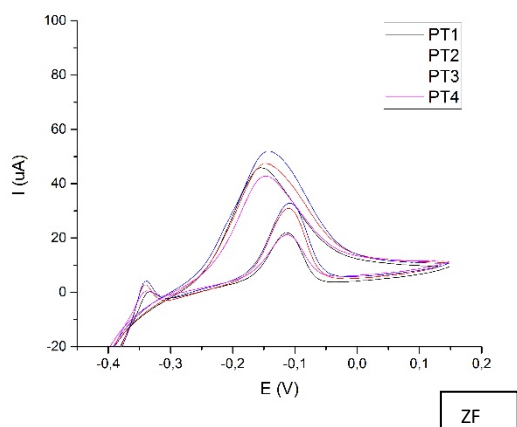
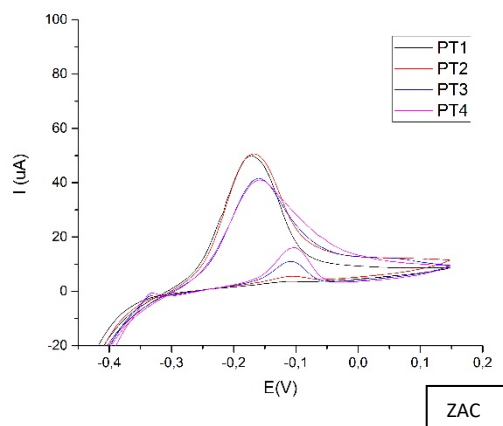
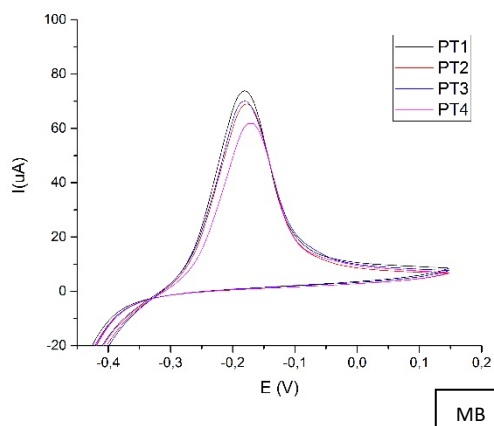




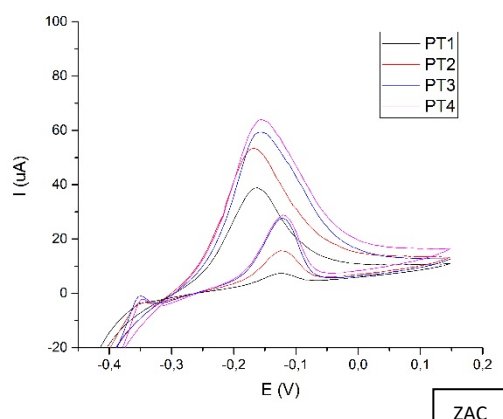
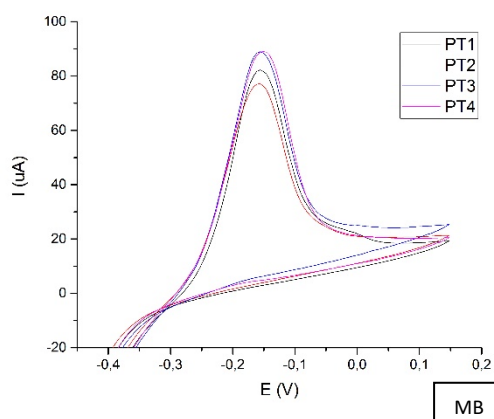
- 100 Horas - Energia de 0,5kJ – região do acabamento

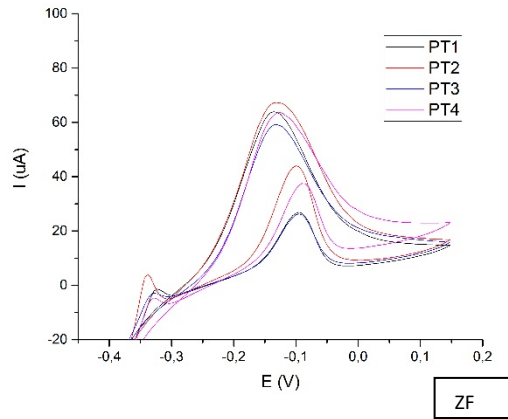


- 100 Horas - Energia de 1,0 kJ – região da raiz

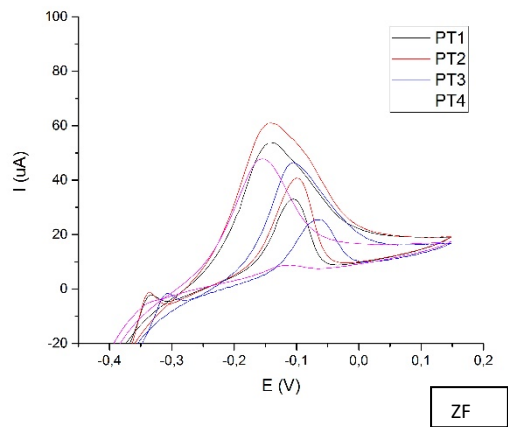
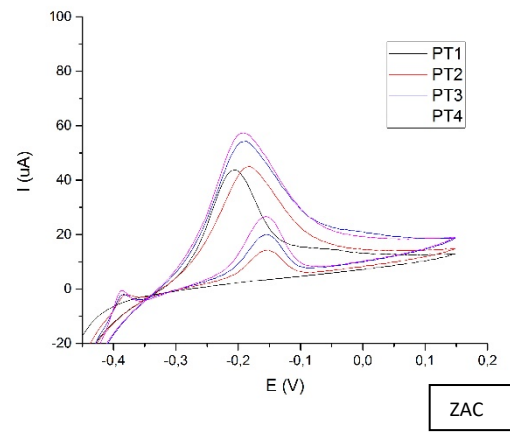
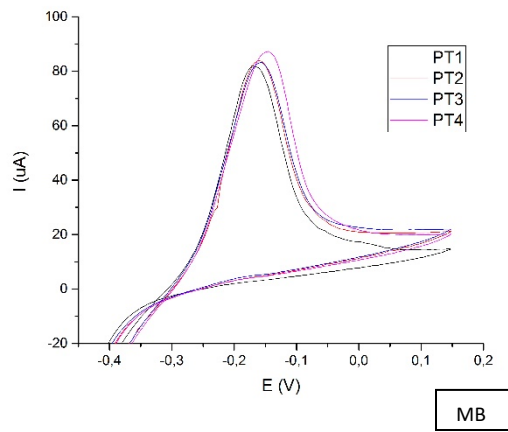


- 100 Horas - Energia de 1,0 kJ – região do enchimento

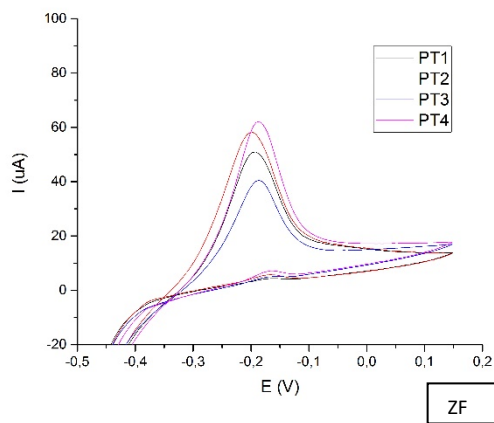
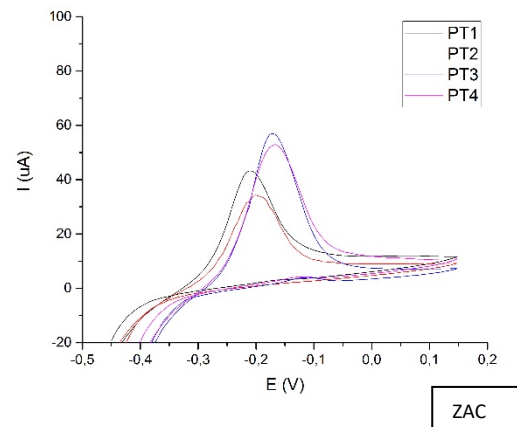
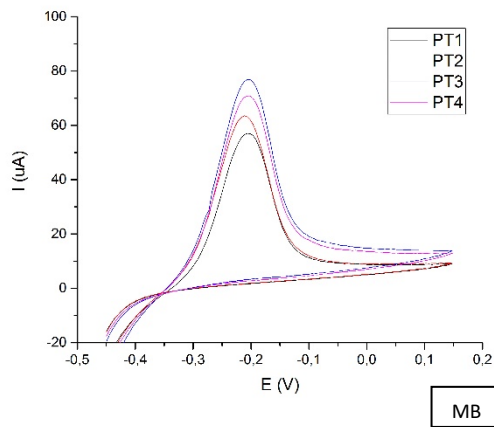




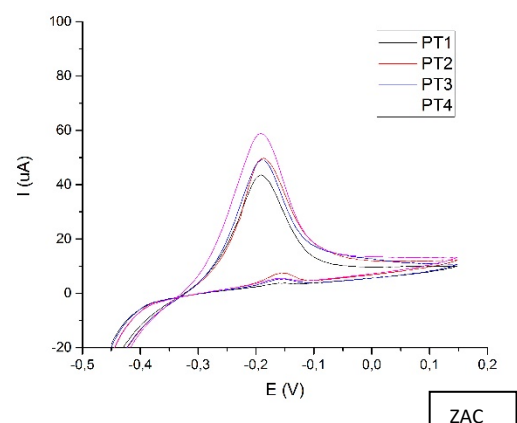
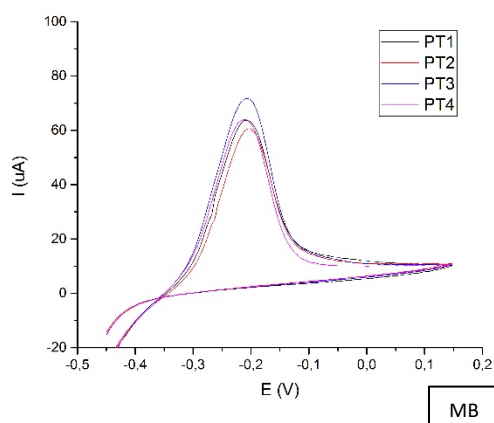
- 100 Horas - Energia de 1,0 kJ – região do acabamento



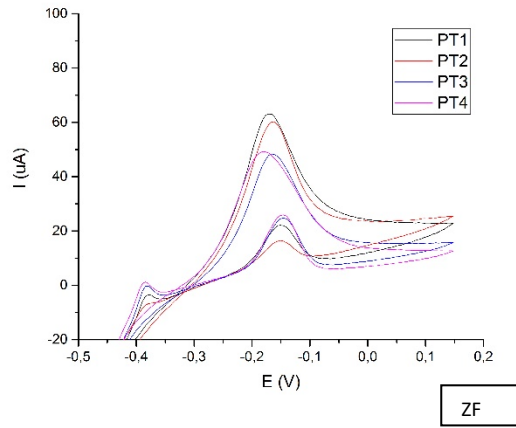
- 100 Horas - Energia de 2,0 kJ – região da raiz



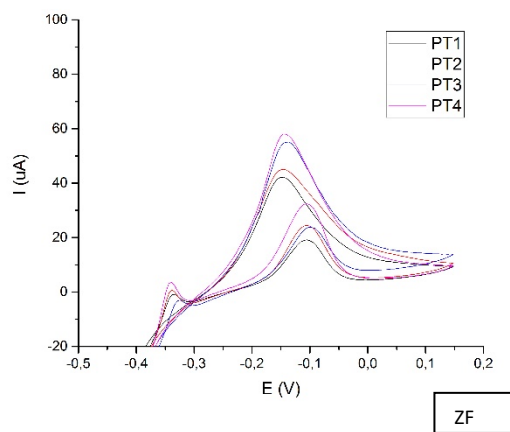
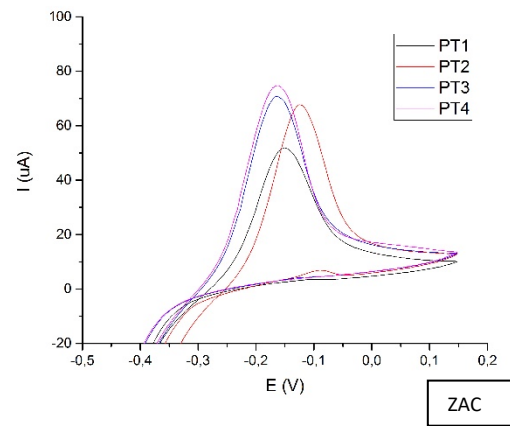
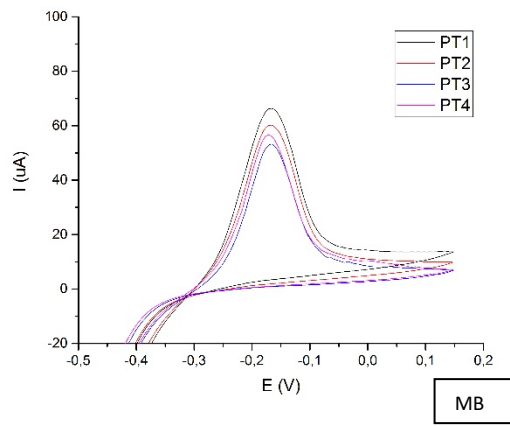
- 100 Horas - Energia de 2,0 kJ – região do enchimento





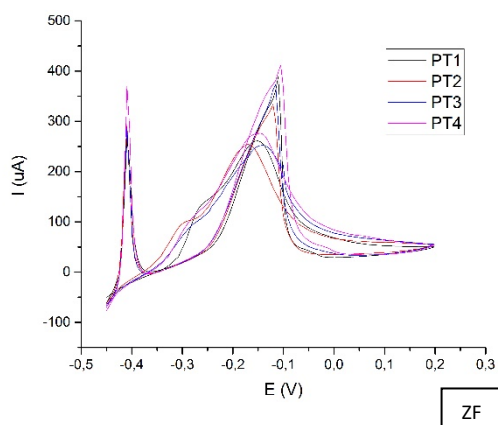
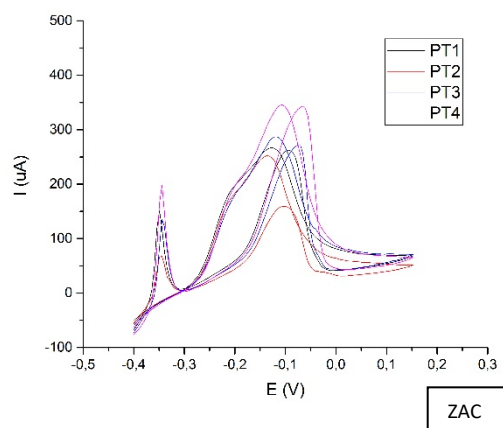
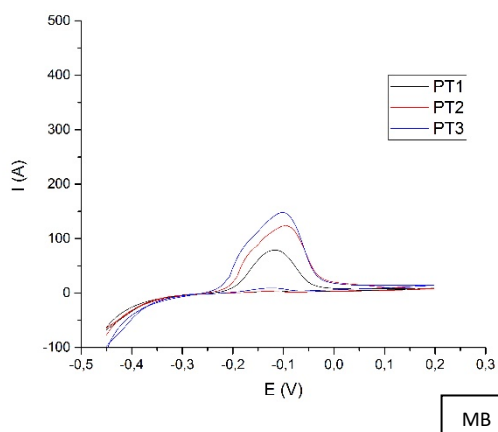


- 100 Horas - Energia de 2,0 kJ – região do acabamento

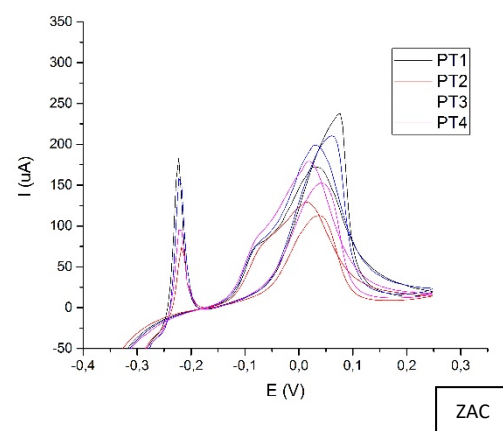
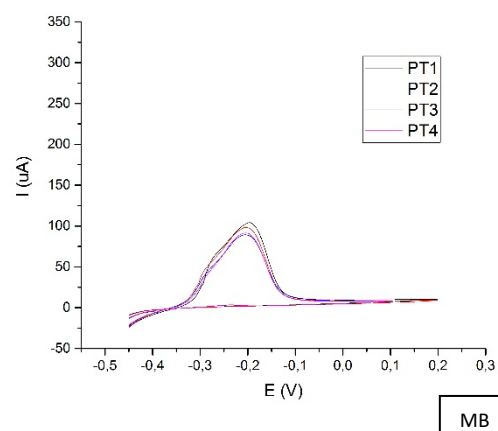


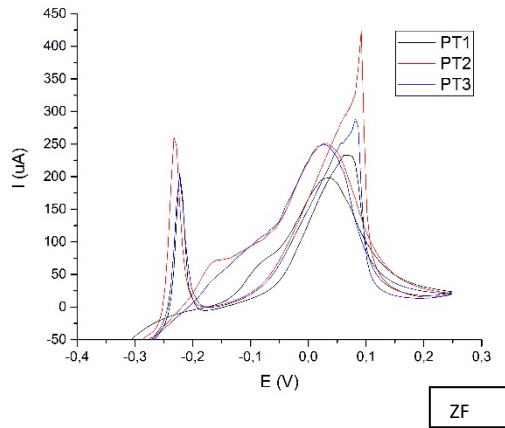
### EPR-DL tratados termicamente por 200 Horas

- 200 Horas - Energia de 0,5kJ – região da raiz

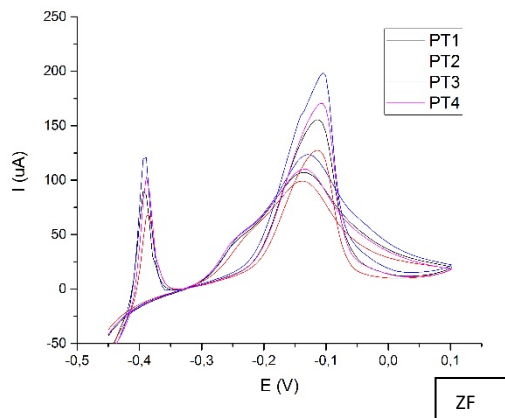
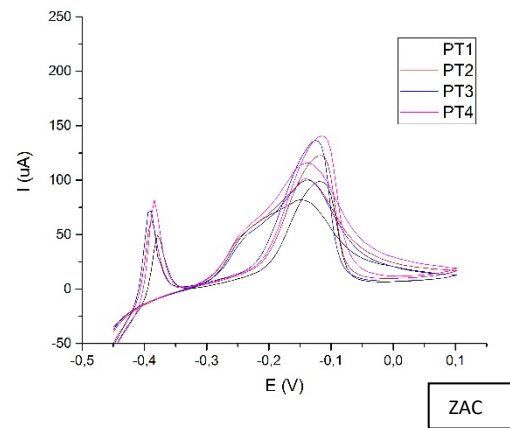
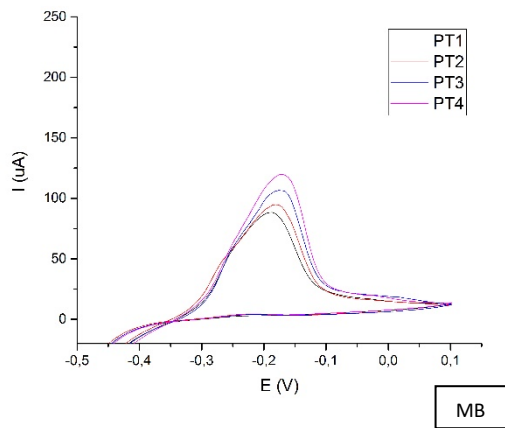


- 200 Horas -Energia de 0,5kJ – região do enchimento

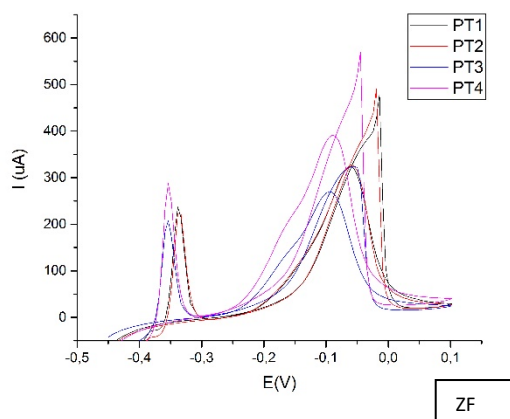
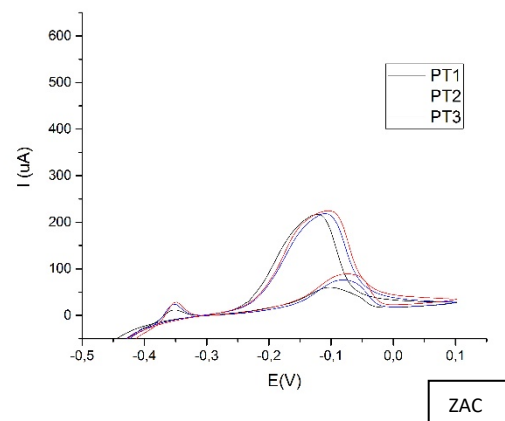
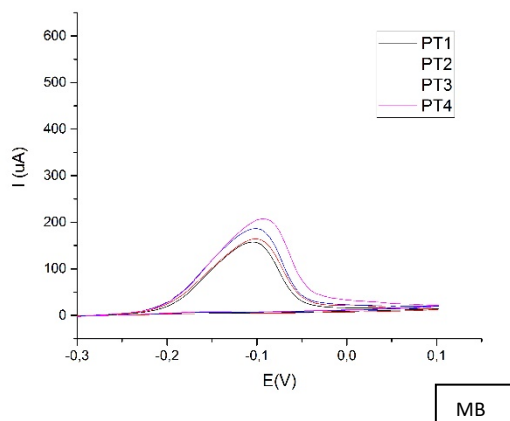




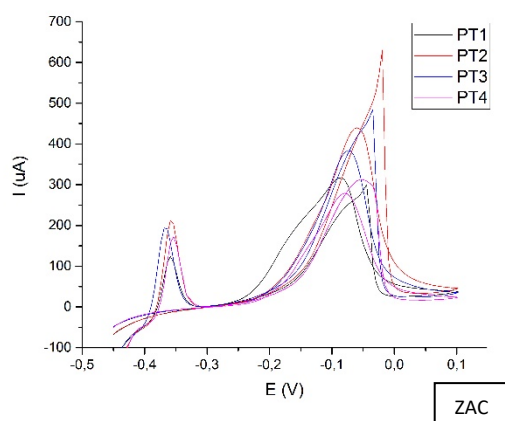
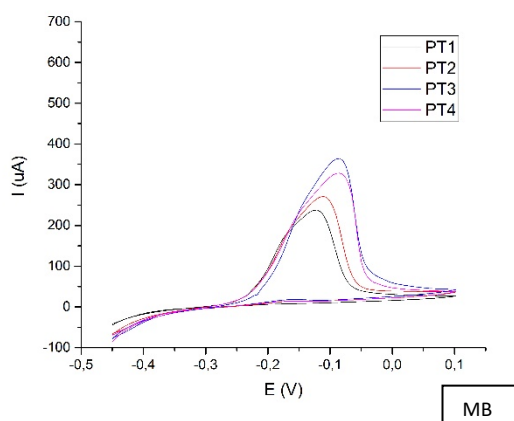
- 200 Horas -Energia de 0,5kJ – região do acabamento

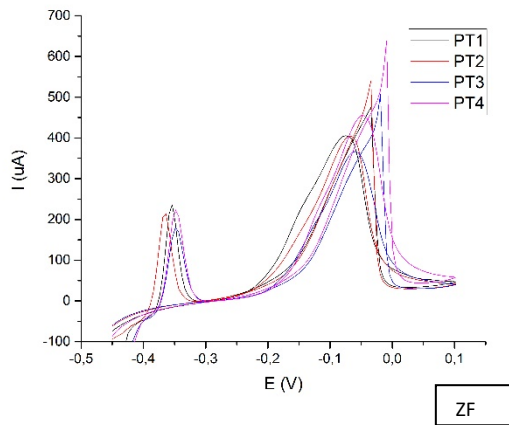


- 200 Horas -Energia de 1,0kJ – região da raiz

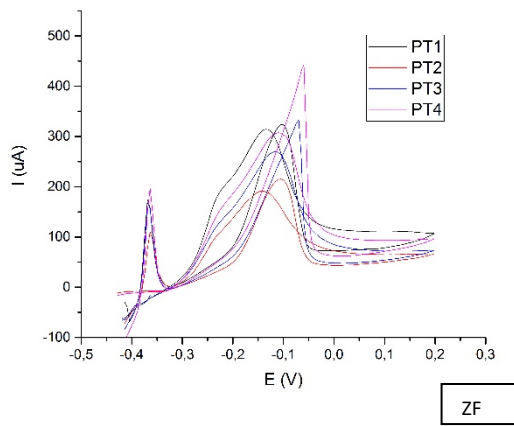
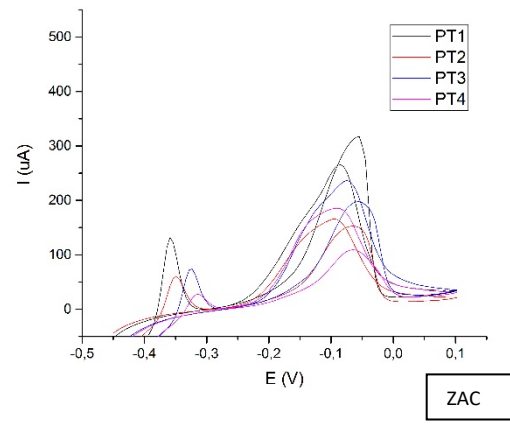
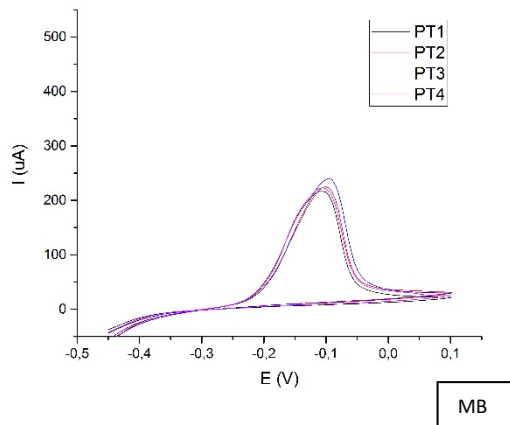


- 200 Horas -Energia de 1,0kJ – região do enchimento

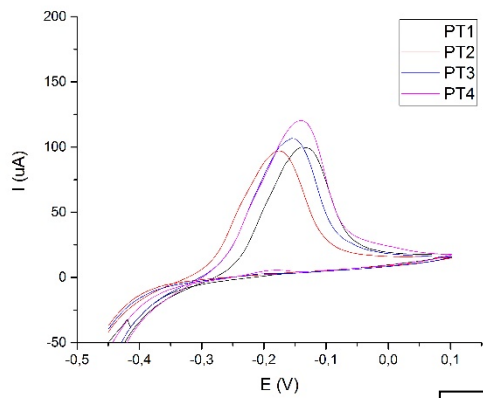




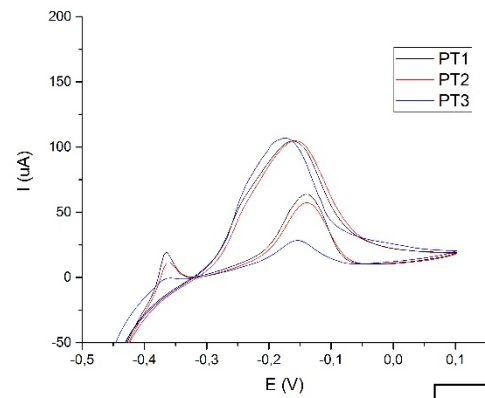
- 200 Horas -Energia de 1,0kJ – região do acabamento



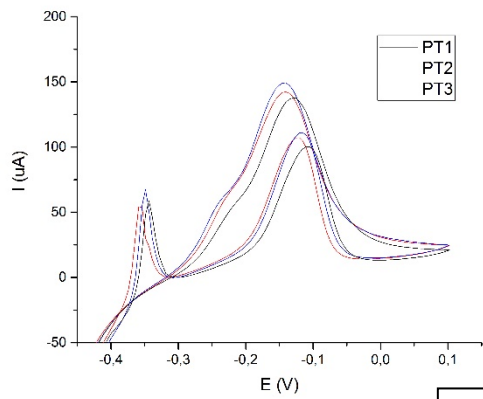
- 200 Horas -Energia de 2,0kJ – região da raiz



MB

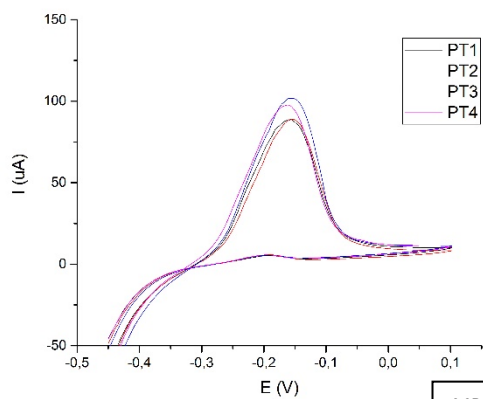


ZAC

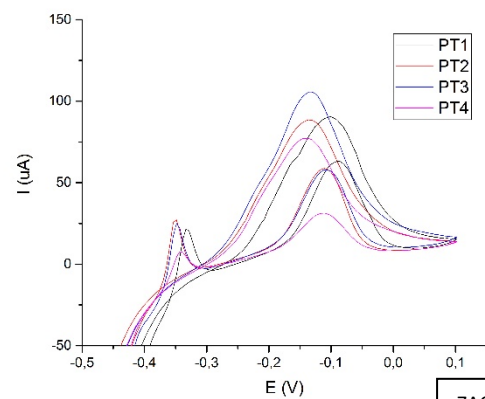


ZF

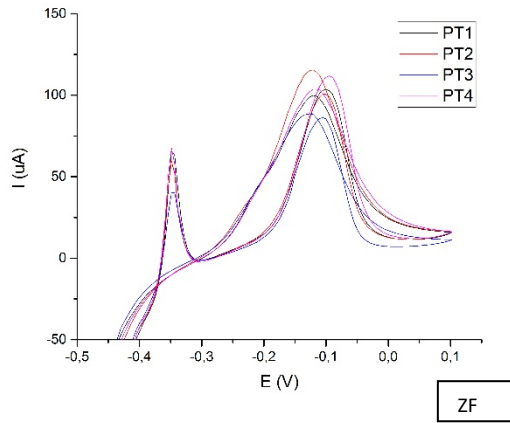
- 200 Horas -Energia de 2,0kJ – região do enchimento



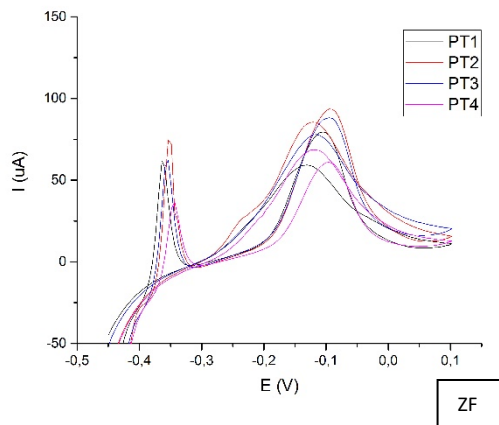
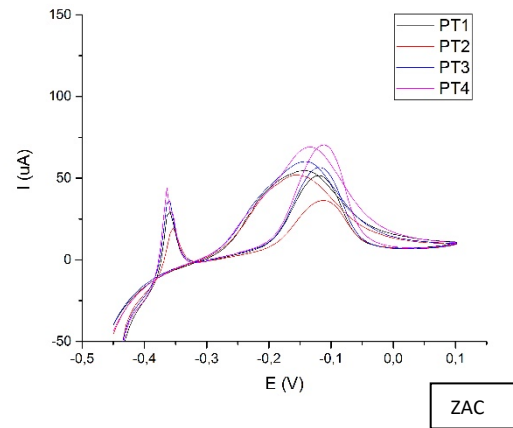
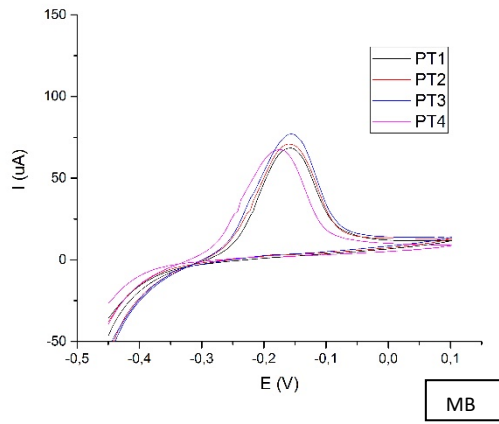
MB



ZAC

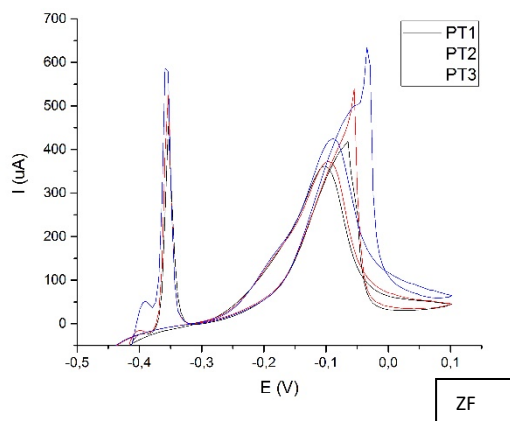
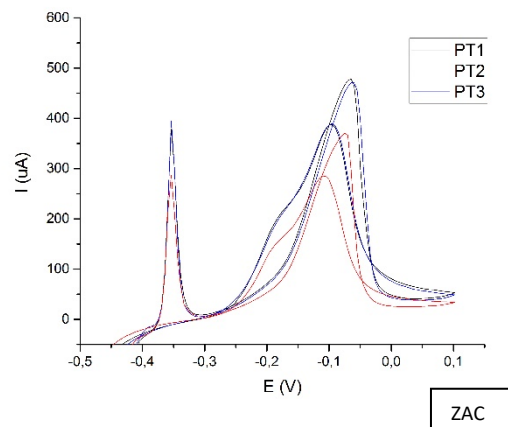
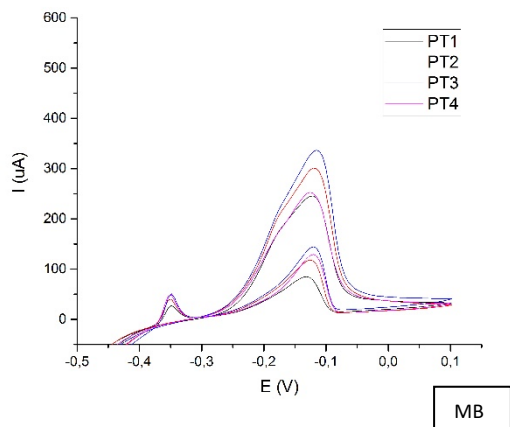


- 200 Horas -Energia de 2,0kJ – região do acabamento

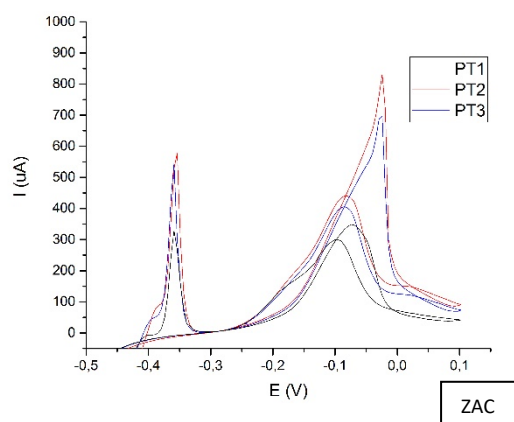
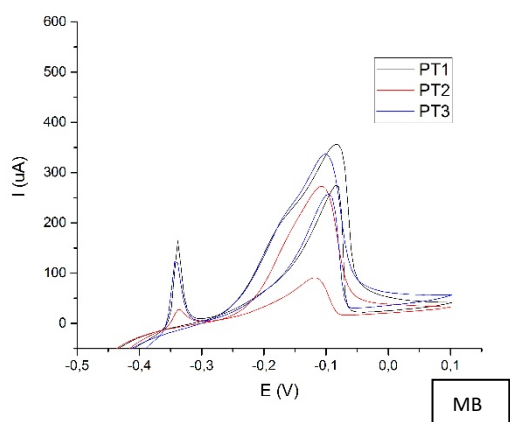


### EPR-DL tratados termicamente por 500 Horas

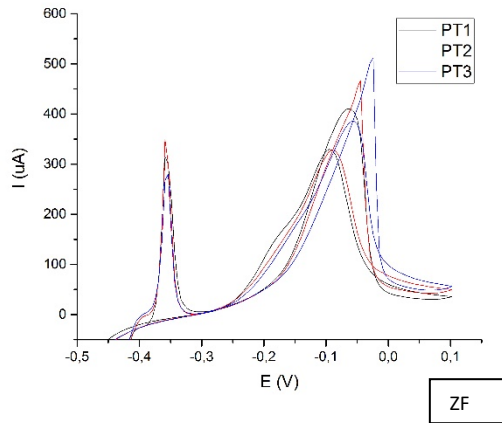
- 500 Horas Energia de 0,5kJ – região da raiz



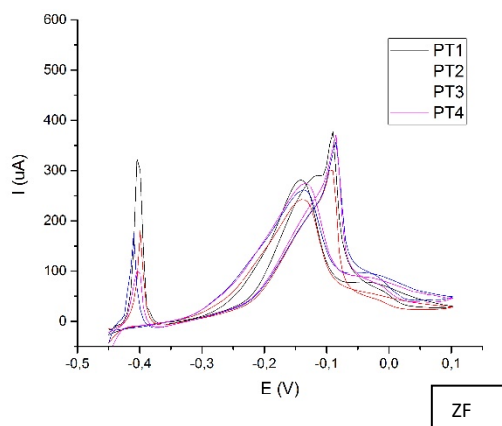
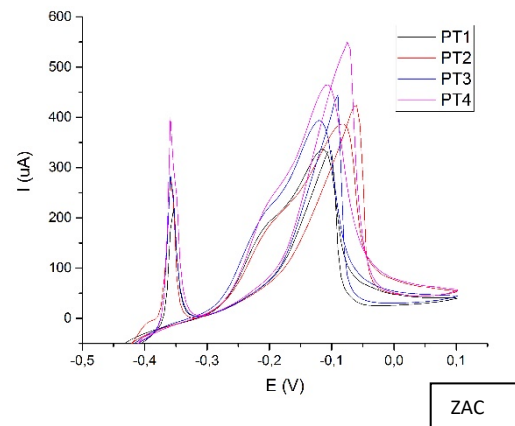
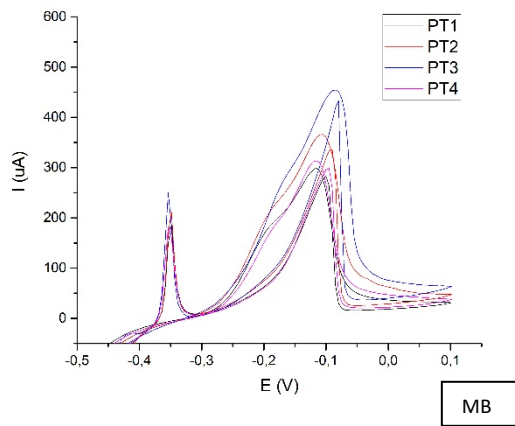
- 500 Horas Energia de 0,5kJ – região do enchimento



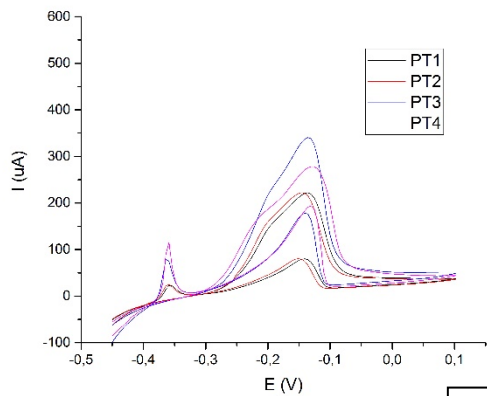




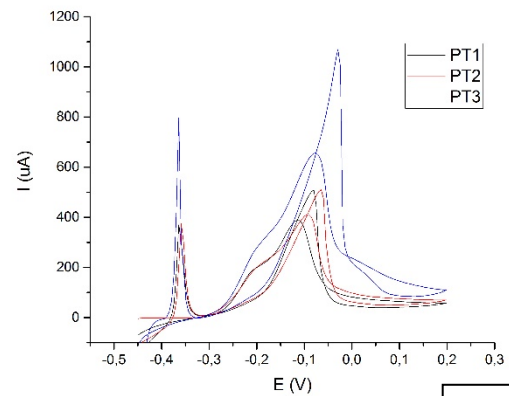
- 500 Horas Energia de 0,5kJ – região do acabamento



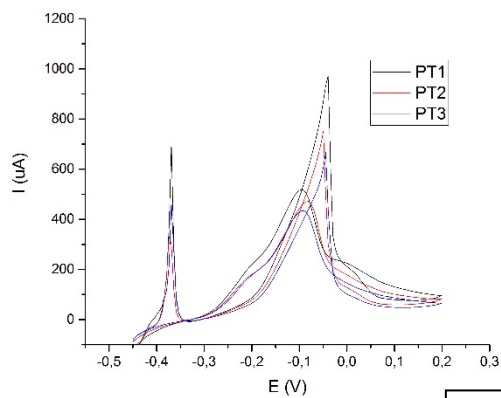
- 500 Horas Energia de 1,0kJ – região da raiz



MB

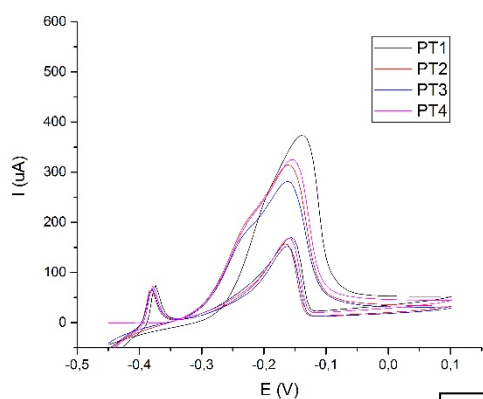


ZAC

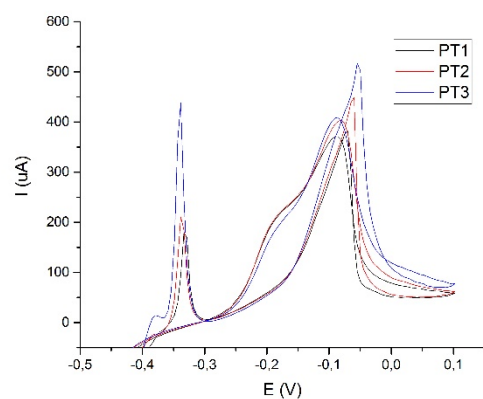


ZF

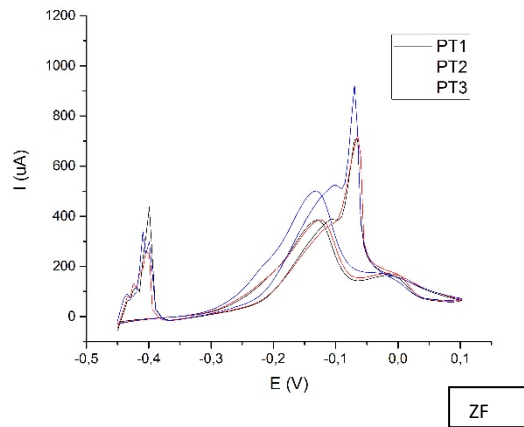
- 500 Horas Energia de 1,0kJ – região do enchimento



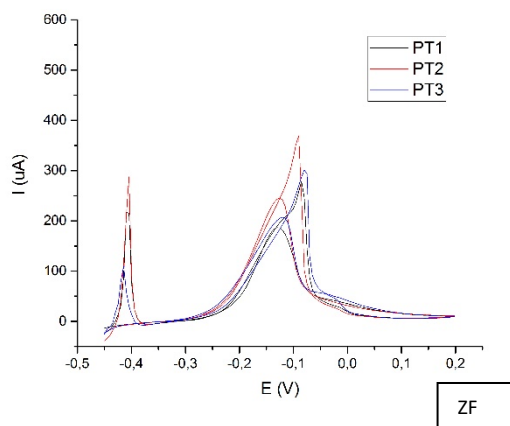
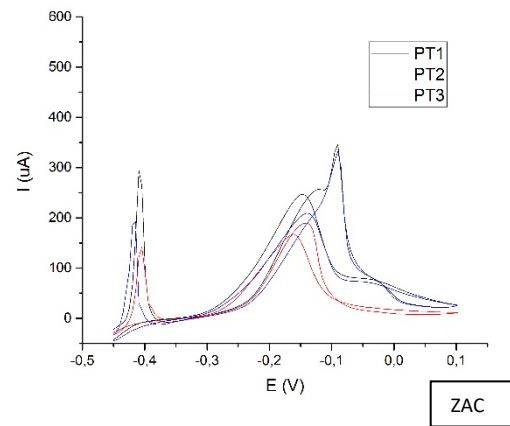
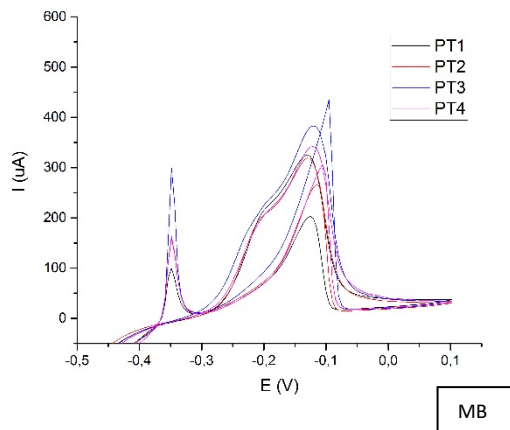
MB



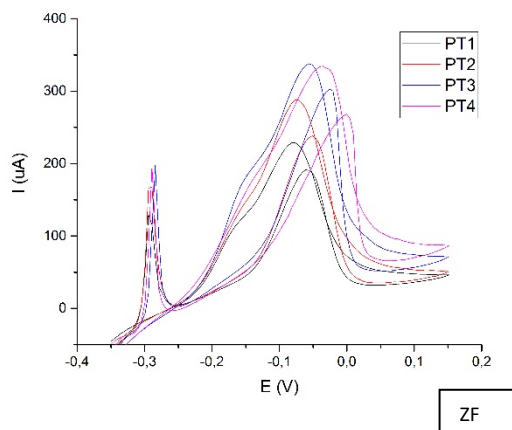
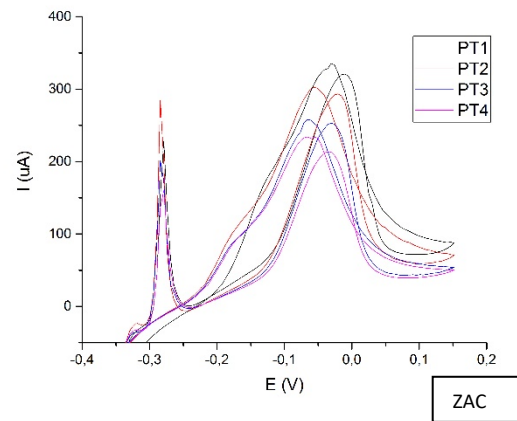
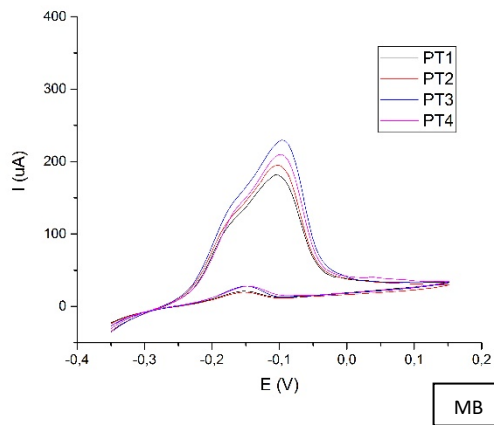
ZAC



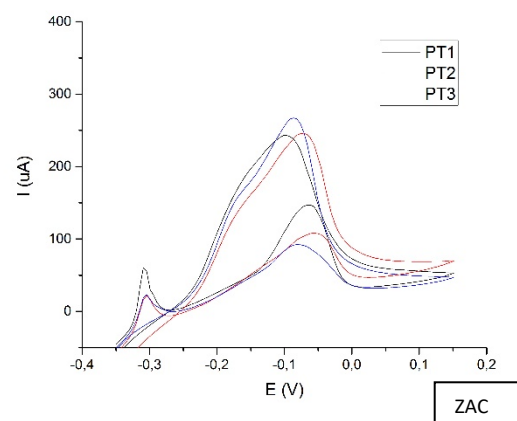
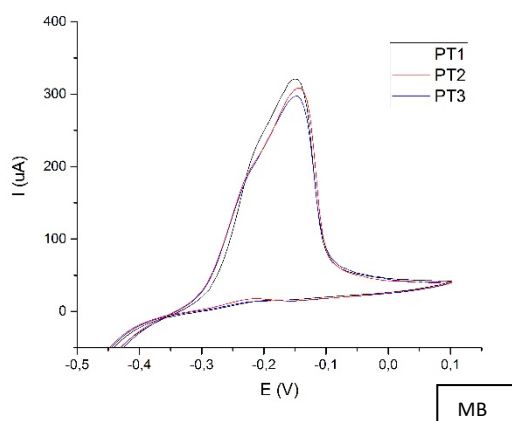
- 500 Horas Energia de 1,0kJ – região do acabamento

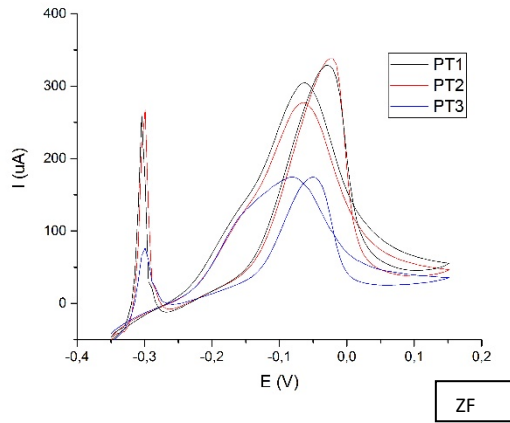


- 500 Horas -Energia de 2,0 kJ – região da raiz



- 500 Horas Energia de 2,0 kJ – região do enchimento





- 500 Horas Energia de 2,0 kJ – região do acabamento

