

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FILIFE NASCIMENTO DE CARVALHO

**EFEITOS DA SOLDAGEM POR MULTIPASSES EM UMA JUNTA SOLDADA DE
AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX NA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO
INTERGRANULAR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2018

FILIFE NASCIMENTO DE CARVALHO

**EFEITOS DA SOLDAGEM POR MULTIPASSES EM UMA JUNTA SOLDADA DE
AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX NA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO
INTERGRANULAR**

Exame de qualificação do Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia de materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa

LONDRINA
2018



TERMO DE APROVAÇÃO

FILIPE NASCIMENTO DE CARVALHO

Efeitos da Soldagem Multipasses Em Uma Junta Soldada de Aço Inoxidável Duplex na Susceptibilidade À Corrosão Intergranular

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 14 de Novembro de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Amadeu Lombardi Neto
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica)

Prof. Dr. João Luiz do Vale
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

Dedico este trabalho aos meus irmãos Fernando Nascimento Ferreira e Ana Karoliny Nascimento de Carvalho, pela vontade de vencer e nunca desistir.

Ao meus pais, Vantuil Natalino de Carvalho e Claudete Nascimento de Carvalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família que esteve sempre perto e nunca desistiu de mim, sempre respeitando e apoiando minhas decisões.

Agradeço a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa, na qual contribuiu em todos os aspectos do conhecimento científico e pessoal.

Agradeço ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – *Campus* Londrina, pela disponibilidade e uso de seus laboratórios.

Agradeço ao técnico dos laboratórios do DAEMA, Filippe Bernardino de Carvalho, que me auxiliou em toda a parte experimental do trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Transformação de Fases, da Universidade de São Paulo (USP) – *Campus* II - São Carlos, pelo auxílio e disponibilidade de seus equipamentos.

Agradeço ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - São Carlos, pelo auxílio e disponibilidade de seus equipamentos.

Agradeço ao Aluno Ícaro Gabriel Rodrigues Santos pelo auxílio nas atividades experimentais.

Agradeço ao Prof. Dr. Amadeu Lombardi Neto pelas contribuições e orientação.

Agradeço ao Prof. Dr. João Luiz do Vale pelas contribuições e orientação.

RESUMO

CARVALHO, F. N. de. **Efeitos Da Soldagem Por Multipasses Em Uma Junta Soldada De Aço Inoxidável Duplex Na Susceptibilidade À Corrosão Intergranular**. 2018. 65f. Monografia (Exame de Qualificação de Conclusão de Curso), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são importantes materiais para a indústria de transformação devido as suas propriedades de resistência à corrosão e mecânica. A combinação benéfica destas propriedades é atribuída à presença de elementos como o cromo (Cr) e níquel (Ni) que estabilizam a fase ferrita e austenita, respectivamente. A junta soldada pelo processo SMAW por multipasses de aço inoxidável UNS S31803 é o objeto desse estudo. Esta junta soldada apresenta três regiões estudadas: metal de base (MB), zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS). Os ciclos térmicos do processo de soldagem por multipasses podem resultar em precipitações de fases deletérias na ZTA e no MS, que alteram a composição local e podem levar a perda de resistência à corrosão e ao aumento de dureza pelo refinamento microestrutural. A caracterização por contraste de imagem foi realizada para identificar os teores de fases em cada uma dessas regiões, onde para o MB há uma fração de 57/43 (δ/γ), 45/55 (δ/γ) para a raiz do MS, 42/57 (δ/γ) para o restante do MS e 59/41 (δ/γ) para a ZTA. A partir das medidas realizadas com ferritoscópio, foram obtidas frações de 54/46 (δ/γ) para o MB, 33/67 (δ/γ) para a raiz do MS, 35/65 (δ/γ) para as demais regiões do MS, e 49/51 (δ/γ) para a ZTA. A partir dos resultados foi possível observar o desbalanceamento das fases em cada uma das regiões da amostra. Um perfil de microdureza ao longo da junta soldada auxiliou na identificação das diferentes regiões da junta, sendo possível também relacionar os valores de dureza com a presença de fases precipitadas, assim como no refinamento da microestrutura. De acordo com os dados, a região da raiz de solda do MS contém maior microdureza, alcançando valores de 311,8 ($HV_{1,00}$), e o MB com menor microdureza. O teste de susceptibilidade à corrosão intergranular foi realizada na amostra da junta soldada. Todas as regiões da amostra apresentaram a presença de *ditches* medindo qualitativamente a sensitização por todo o material e de acordo com a ASTM A262 a junta soldada foi rejeitada. O mesmo material quando submetido ao ensaio para a verificação de fases intermetálicas foi aprovada de acordo com a ASTM A923, não apresentando sinais de precipitados de fases intermetálicas.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex. Junta soldada multipasses. Fases intermetálicas. Perfil de microdureza. Corrosão intergranular.

ABSTRACT

CARVALHO, F. N. de. **Effect of multipass welding on a welded joint stainless steel duplex in susceptibility to intergranular corrosion.** 2018. 65f. Monography (Qualification Exam for Completion of the Course), Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2018.

Duplex stainless steels (DSS) are important materials for the processing industry because of their corrosion and mechanical resistance properties. The beneficial combination of these properties is attributed to the presence of elements such as chromium (Cr) and nickel (Ni) that stabilize the ferrite and austenite phases, respectively. The welded joint by the SMAW process multipass of stainless steel UNS S31803 is the object of this study. This welded joint presents three regions studied: base metal (BM), thermally affected zone (TAZ) and weld metal (WM). The thermal cycles of the multipass welding process can result in deleterious phase precipitations in the TAZ and WS, which alter the local composition and can lead to loss of corrosion resistance and increase of hardness by microstructural refinement. The image contrast characterization was performed to identify the phase contents in each of these regions, where for the BM there is a fraction of 57/43 (δ / γ), 45/55 (δ / γ) for the MW root, 42/57 (δ / γ) for the remainder of the WM and 59/41 (δ / γ) for the TAZ. From the measurements performed with a ferritecope, fractions of 54/46 (δ / γ) were obtained for the MB, 33/67 (δ / γ) for the WM root, 35/65 (δ / γ) for the other regions of the WM, and 49/51 (δ / γ) for the TAZ. From the results it was possible to observe the unbalance of the phases in each one of the regions of the sample. A microhardness profile along the welded joint helped to identify the different regions of the joint, and it was also possible to relate the hardness values to the presence of precipitated phases, as well as the refinement of the microstructure. According to the data, the region of the solder root of the WM contains a higher microhardness, reaching values of 311.8 (HV_{1.00}), and MB with lower microhardness. The intergranular corrosion susceptibility test was performed on the weld joint sample. All regions of the sample showed presence of ditches qualitatively measuring the sensitization throughout the material and according to ASTM A262 the welded joint was rejected. The same material when tested for intermetallic phase verification was approved in accordance with ASTM A923, showing no signs of intermetallic phase precipitates.

Key-words: Duplex stainless steel. Welded joint multipass. Intermetallic phases. Microhardness profile. Intergranular corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.	13
Figura 02 – Microestrutura 3D dos aços inoxidáveis duplex fundidos.	14
Figura 03 – Diagrama de Schaeffler.	15
Figura 04 – Morfologia da austenita (fases claras).	15
Figura 05 – Diagrama pseudo-binário dos aços inoxidáveis duplex.	16
Figura 06 – Simulação de ciclos térmicos durante a soldagem por multipasses.	18
Figura 07 – a) Tenacidade vs temperatura para UNS S31803 soldado com eletrodo consumível, variando teores de ferrita, e; b) Energia de impacto vs temperatura para diversas soldas para o AID.	20
Figura 08 – a) Dureza Vickers nas fases constituintes ferrita e austenita no MS variando teores de Cr e, b) Perfil de dureza Vickers na região ao longo da junta soldada.	21
Figura 09 – Microdureza das fases austenita e ferrita com o tempo de sensitizerização a 675 °C.	22
Figura 10 – Depreciação de cromo no contorno de grão do aço inoxidável duplex.	23
Figura 11 – Fração de volume de austenita e ferrita nos AID durante o processo de sensitizerização.	25
Figura 12 – Diagrama TTT (Tempo, Temperatura e Transformação).	26
Figura 13 – Sensitizerização nos aços inoxidáveis duplex após processo de sensitizerização a 800 °C por 3hr e 10hr.	27
Figura 14 – Crescimento de fases nos contornos de grãos δ/γ	29
Figura 15 – Precipitação da fase sigma sobre a fase chi e ferrita após 9 horas de exposição a 830 °C.	30
Figura 16 – Diferentes morfologias de austenita no aço inoxidável duplex.	31
Figura 17 – Amostra da junta soldada de aço inoxidável duplex.	32
Figura 18 – Fluxograma de atividades realizadas.	33
Figura 19 – Esquema dos perfis de microdureza Vickers ao longo da junta soldada.	36
Figura 20 - Micrografia do MB em escala de cinza.	38
Figura 21 - Micrografias da região do MS - A com aumento de 100x (a) e 200x (b) respectivamente.	39
Figura 22 - Micrografias da região do MS - B com aumento de 100x (a) e 200x (b) respectivamente.	39
Figura 23 - Micrografias da região do MS - C com aumento de 100x (a) e 200x (b) respectivamente.	39
Figura 24 – Micrografia da região da ZTA com aumento de 100x.	40
Figura 25 - Perfil de microdureza das linhas A, B e C por distância da superfície (mm) da junta soldada.	44
Figura 26 - Perfil de Microdureza Vickers por distância da superfície (mm) ao longo da região ZTA do lado esquerdo, ZTA do lado direito da solda e avanço no MS ao longo da solda.	44
Figura 27 – a) MO do MB, e; b) MEV do MB, ambos com ataque eletrolítico de NaOH.	45
Figura 28 - Ataque eletrolítico com NaOH no MS da junta soldada; a) MO do MS (A), b) MO do MS (B) e, c) MO do MS (C).	46
Figura 29 - Ataque eletrolítico com NaOH no MS da junta soldada. a) MEV do MS (A), b) MEV do MS (B) e, c) MEV do MS (C).	47

Figura 30 - MEV da região do MB com ataque eletrolítico em oxálico.	48
Figura 31 - MO da região da ZTA com ataque eletrolítico em ácido oxálico com ampliação de 200x e 500x.....	48
Figura 32 – MO da região do MS (A) com ataque eletrolítico em oxálico com ampliação de 200 e 500x.....	49
Figura 33 – MEV da região do MS (A) com ataque eletrolítico em oxálico.	50
Figura 34 – MO da região do MS (B) com ataque eletrolítico oxálico com ampliação de 200x e 500x.....	50
Figura 35 - MEV da região do MS (B) com ataque eletrolítico em oxálico.	51
Figura 36 – MO da região do MS (C) com ataque eletrolítico em oxálico com ampliação de 200x e 500x.....	51
Figura 37 - MEV da região C do MS.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química em massa (%) do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803.....	13
Tabela 2 – Propriedades mecânicas para três tipos de aços inoxidáveis duplex.....	20
Tabela 3 – Composição de principais fases intermetálicas, carbonetos e nitretos....	26
Tabela 4 – Composição química do aço inoxidável duplex em % de peso.	32
Tabela 5 – Composição química do eletrodo consumível.	32
Tabela 6 – Parâmetros de soldagem da junta.....	33
Tabela 7 - Quantificação de Fases Presentes no MB, MS e ZTA.	40
Tabela 8 - Valores obtidos através da quantificação por ferritoscópio.	42
Tabela 9 - Valores máximos de microdureza dos perfis da junta soldada.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
Cr	Cromo
Ni	Níquel
MB	Metal de Base
ZTA	Zona Termicamente Afetada
MS	Metal de Solda
LF	Linha de Fusão
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
LE	Limite de Escoamento
LRT	Limite de Resistência à Tração
Elong	Elongamento
MO	Microscopia Óptica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
Fe	Ferro
N	Nitrogênio
Ti	Titânio
Al	Alumínio
S	Enxofre
Se	Selênio
FEA	Forno Arco Elétrico
SMAW	Shielded Metal Arc Welding
TTT	Tempo, Temperatura e Transformação
CALPHAD	Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
ACG	Austenita de Contorno de Grão
AW	Austenita de Widmanstätten
AIG	Austenita Intergranular
APT	Austenita Parcialmente Transformada
TIG	Tungsten Inert Gas
V	volts
gf	grama-força
BSE	Elétrons Retro-Espalhados
SE	Elétrons secundários

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Fase Ferrita Delta
α	Fase Ferrita
γ	Fase Austenita
σ	Fase Sigma
χ	Fase Chi
γ_2	Fase Austenita Secundária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVO	10
2.1	Objetivo geral	10
2.2	Objetivos específicos	10
3	JUSTIFICATIVA	11
4	REFERENCIAL TEÓRICO	12
4.1	Aço inoxidável duplex (AID)	12
4.1.1	Composição e microestrutura	12
4.1.2	Metalurgia de formação dos AID	15
4.2	Soldagem	16
4.2.1	SMAW por multipasses	16
4.2.2	Metalurgia de soldagem SMAW por multipasses	17
4.2.3	Microestrutura	18
4.2.4	Zona termicamente afetada (ZTA)	19
4.2.5	Metal de solda (MS)	19
4.3	Propriedades mecânicas	19
4.4	Resistência à corrosão	22
4.4.1	Corrosão intergranular	23
4.4.2	Sensitização	24
4.5	Precipitações nos aços inoxidáveis duplex	25
4.5.1	Carbonetos e nitretos de Cr	27
4.5.2	Fases intermetálicas	28
4.5.2.1	Fase sigma e chi	28
4.5.2.2	Austenita secundária	30
5	MATERIAIS E MÉTODOS	32
5.1	Material	32
5.2	Métodos	33
5.2.1	Identificação e caracterização por contraste de imagem	34
5.2.2	Caracterização magnética por ferritoscópio	35
5.2.3	Perfil de microdureza ao longo da junta soldada	35
5.2.4	Susceptibilidade à corrosão intergranular e sensitização	36
5.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1	Identificação e Caracterização Microestrutural	38
6.1.1	Caracterização por contraste de imagem	38
6.1.2	Caracterização por ferritoscópio	41
6.2	Ensaio Mecânico	42
6.3	Ensaio de Resistência À Corrosão	45
6.3.1	Fases intermetálicas	45
6.3.2	Susceptibilidade à corrosão e Sensitização	47
7	CONCLUSÕES	53
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) apresentam uma microestrutura constituída de duas fases estáveis, sendo elas a fase ferrita (δ) e a fase austenita (γ). A razão δ/γ propicia uma combinação benéfica de propriedades de resistência a corrosão e resistência mecânica. Entretanto, na prática essa razão pode variar de 40:60 a 60:40.

Os elementos de liga presentes nos AID são conhecidos como elementos alfa-gênicos ou gama-gênicos. Os alfa-gênicos são representados como cromo equivalente (Cr_{eq}), o principal elemento estabilizador da fase δ , enquanto que, os gama-gênicos são representados como níquel equivalente (Ni_{eq}), principal elemento estabilizador da γ .

A combinação de propriedades permite a utilização dos AID em ambientes agressivos, como na indústria química, petroquímica, nuclear, marítima, em estruturas de exploração offshore e onshore, tanques e tubulações para transporte de petróleo e gás.

Uma junta soldada por fusão apresenta três diferentes regiões denominadas de metal de base (MB), a região sem efeito térmico do processo de soldagem; zona termicamente afetada (ZTA), região afetada apenas pelo calor dos passes de solda e; metal de solda (MS), região em que ocorre a fusão e a adição do metal de adição, quando utilizado.

Quando os AID são expostos a elevadas temperaturas, como nos processos de soldagem, pode ocorrer a precipitação de fases deletérias, o que pode ser prejudicial à resistência a corrosão e à resistência mecânica. A precipitação destas fases ricas em Cr e Mo promove o empobrecimento das regiões adjacentes a essas, tornando-as susceptíveis a corrosão intergranular.

Neste trabalho, uma junta soldada de AID obtida por soldagem a soldagem por arco elétrico com eletrodo revestido, conhecido como SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*) por multipasses utilizada em tubulações de transporte de óleo e gás foi avaliada quanto ao efeito do processo de soldagem por multipasses na susceptibilidade à corrosão intergranular, devido à presença de fases deletérias e ocorrência da sensitização do material.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Avaliação dos efeitos da soldagem por multipasses da junta soldada de aço inoxidável duplex na susceptibilidade à corrosão intergranular por meio da sensitização e precipitação de fases intermetálicas.

2.2 Objetivos específicos

A partir do objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Identificar e caracterizar as diferentes regiões da junta soldada duplex por meio de técnicas de contraste de imagem, por medidas magnéticas e perfil de microdureza;
- Avaliar o efeito da técnica de soldagem por multipasses a partir da precipitação de fases deletérias e da variação microestrutural nas diferentes regiões da junta soldada;
- Avaliar a sensitização nos contornos de fase e contornos de grãos.

3 JUSTIFICATIVA

As tubulações de aços inoxidáveis duplex (AID) empregados no transporte de óleo e gás passam por processos de soldagem para obtenção da união das tubulações. Regiões como o MB e ZTA podem vir a apresentar variações de propriedade mecânica e perda de resistência à corrosão localizada quando submetidos a altas temperaturas por determinados períodos de tempo. Essas alterações são causadas pela precipitação de fases deletérias, carbonetos e nitretos nos contornos de grãos da matriz duplex.

Estas precipitações são ricas de elementos como o Cr e Mo, gerando regiões adjacentes aos precipitados empobrecidas destes elementos. A identificação de fases intermetálicas sigma (σ), chi (χ) e austenita secundária (γ_2), possivelmente precipitadas durante o processo de soldagem, prevê a susceptibilidade à corrosão intergranular do material analisado.

Desta forma, avaliar o efeito da soldagem por multipasses nos aços inoxidáveis duplex, considerando a precipitação de fases deletérias contribui para o entendimento da metalurgia desses materiais sendo possível estabelecer os parâmetros adequados do processo, assim como o controle das condições de trabalho e uso do material para o não comprometimento de suas propriedades e com isso, reduzir as paradas para manutenções ou mesmo, prevenir a falha do componente.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Aço inoxidável duplex (AID)

Os aços inoxidáveis duplex (AID) contêm uma quantidade mínima de 11% em peso de massa de cromo (Cr) em sua estrutura (SEDRIKS, 1996). São amplamente utilizados na indústria química, estrutura de exploração offshore e onshore, petroquímica, nuclear e marítima, como tanques e tubulações para transporte de petróleo e gás, trocadores de calor, recipientes de pressão, válvulas e eixos (ARMAS; MOREUIL, 2009). Nas aplicações dos AID, o ambiente é comumente com condições severas contendo soluções salinas, com altos teores de sulfetos, nitretos e cloretos (GUNN, 1997).

4.1.1 Composição e microestrutura

Os AID apresentam uma microestrutura bifásica, constituída teoricamente em uma razão 50:50 em proporções de ferrita (δ) / austenita (γ). O AID tem como limite as razões 40:60 e 60:40 das estruturas na matriz, sendo que a fase austenítica permanece precipitada sobre a matriz de fase δ (KNYAZEVA; POHL, 2013a; MUTHUPANDI et al., 2003).

A fase γ contém maior quantidade de níquel (Ni) e elementos que auxiliam na estabilização da fase gama (austenitizantes), e a δ apresenta maior quantidade de Cr e elementos que estabilizantes da fase alfa (ferritizantes) (ESCRIBA et al., 2009; LLORCA-ISERN et al., 2016).

Os elementos de liga ferritizantes são expressos usualmente por Cr equivalente - Cr_{eq} , e elementos de liga austenitizantes, expressos por Ni equivalente - Ni_{eq} , de acordo com as equações 1 e 2 (GUNN, 1997; SEDRIKS, 1996). Na Tabela 1 é mostrada a composição típica do AID UNS S31803.

$$\% Cr \text{ equivalente} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(Nb) + 1,5(Ti) + 0,75(W) \quad (1)$$

$$\% Ni \text{ equivalente} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu) \quad (2)$$

Tabela 1 – Composição química em massa (%) do AID UNS S31803.

Elementos	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
Composição em peso	21 - 23	5,5 – 8,5	2,5 – 3,5	2,0	0,08 – 0,2	0,03	1,0	0,15	Bal.

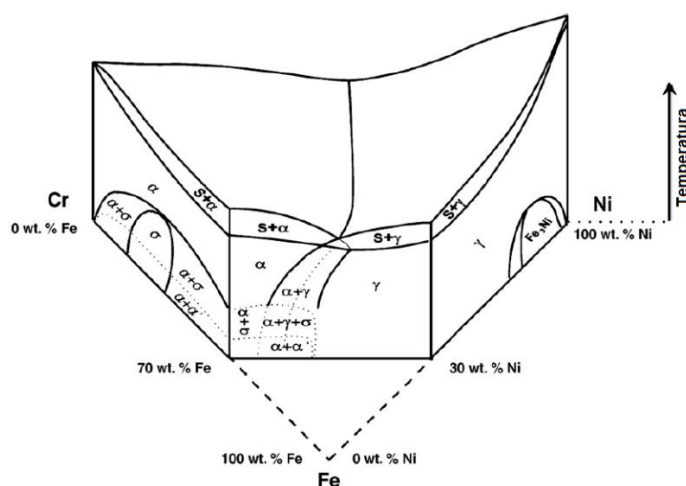
Fonte: Sedriks, 1996.

O teor de Cr e Ni é elevado dentro da matriz dos duplex, como visto na Tabela 1. O diagrama ternário Fe-Cr-Ni que representa o diagrama de fase dos AID é mostrado na Figura 1. Neste diagrama pode-se visualizar três tipos de diagramas pseudo-binários, variando as composição em Cr e Ni em relação à quantidade de ferro (Fe) e as fases presentes (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007; SEDRIKS, 1996).

Além destes dois elementos, quantidades de outros elementos são encontrados, para o melhor desempenho de determinadas propriedades, como o C, molibdênio (Mo), nitrogênio (N), titânio (Ti), e alumínio (Al), que são adicionados para aumentar a resistência dos AID, e, enxofre (S) e selênio (Se) para usinabilidade (SEDRIKS, 1996).

As duas fases encontradas nos AID fornecem um aumento benéfico em suas propriedades. A formação e predominância de uma destas fases dependerá da composição de elementos e do processo de solidificação (GUNN, 1997). Uma razão 50:50 (δ/γ) destas fases apresentam propriedades maximizadas para o AID. Dentro desta razão, a fase γ permanece precipitada sobre a matriz de fase δ em todos os casos (MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006).

Figura 01 – Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.

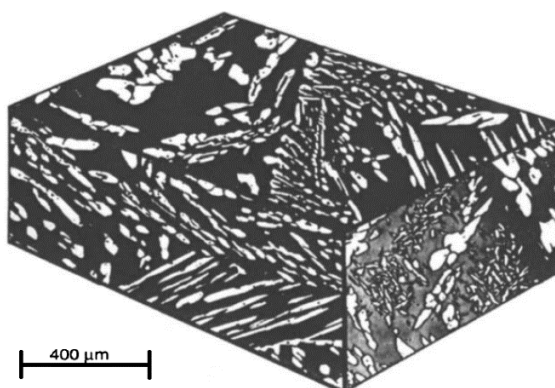


Fonte: Pohl; Storz; Glogowski, 2007.

O comportamento magnético dos AID e a resposta magnética do material é atribuída à fase δ , responsável por produzir respostas magnéticas, por ser uma fase ferromagnética. A ausência de respostas magnéticas é dado pela fase γ , que é uma fase paramagnética dentro da matriz dos AID (TAVARES et al., 2010).

Na Figura 2, tem-se a representação da formação da microestrutura dos AID fundidos. A matriz dos AID é a região contínua e escura que representa a fase δ , e, as ilhas sobre a matriz em coloração clara representa a fase γ (GUNN, 1997). O balanço das fases na microestrutura dos AID não depende apenas das quantidades de elementos de liga adicionados, pois uma vez que formação de precipitados e conseqüente variação da razão δ/γ durante os processos de fabricação e manufatura alteram o comportamento do material (KNYAZEVA; POHL, 2013a).

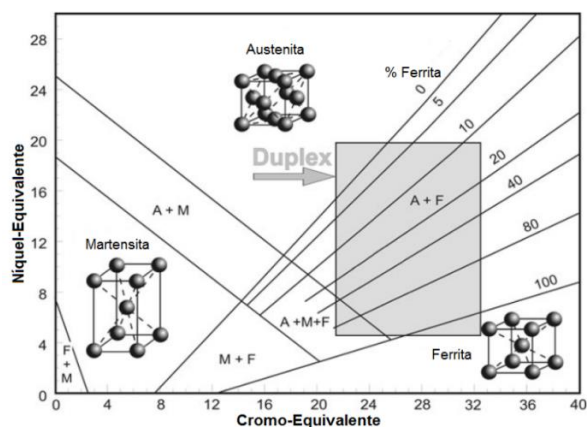
Figura 02 – Microestrutura 3D dos aços inoxidáveis duplex fundidos.



Fonte: Gunn, 1997.

O diagrama de Schaeffler, Figura 3, prediz as fases encontradas inicialmente para estruturas soldadas (KNYAZEVA; POHL, 2013a). O diagrama permite uma avaliação de fases presentes no material solidificado em função da composição do aço, porém sem levar em consideração as diferentes taxas de resfriamentos de processos e possíveis envelhecimentos provocados por tratamentos térmicos (ARMAS; MOREUIL, 2009).

Figura 03 – Diagrama de Schaeffler.



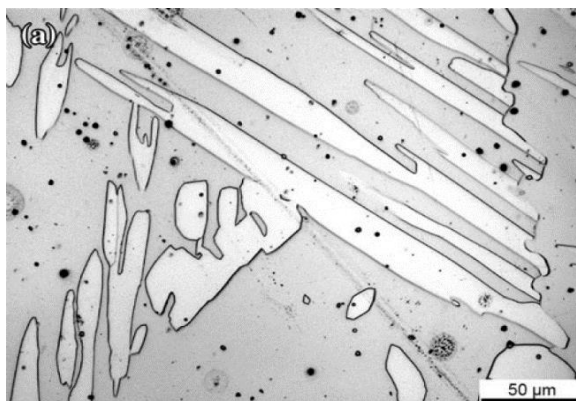
Fonte: Knyazeva; Pohl, 2013a.

4.1.2 Metalurgia de formação dos AID

A produção de um AID fundido de alta qualidade pode ser realizada por meio de matérias-primas em fornos de indução convencional, ou pelo uso de sucata de alta liga em um forno de arco elétrico (FEA) seguido de conversores na diminuição de carbono abaixo de 0,03% em peso, sem oxidação do Cr (GUNN, 1997).

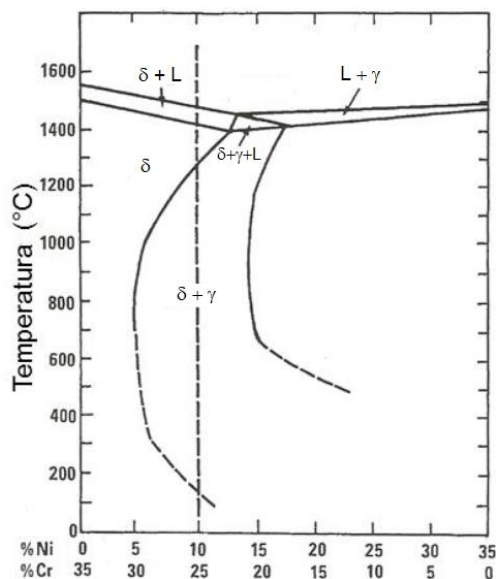
Se a porcentagem de formadores de δ , visualizada em $Cr_{(eq)}$ for alta, o material se solidificará na região rica em Cr, formando a fase δ . No resfriamento, a difusão no estado de solução sólido $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ resulta em precipitações inter e intragranular da fase γ (KNYAZEVA; POHL, 2013a). Na Figura 4 se vê a morfologia das fases precipitadas em um AID. Uma das possíveis composições químicas e o processo de solidificação de um AID ocorre como no diagrama pseudo-binário de Fe-Cr-Ni com 65% de Fe (SEDRICKS, 1996), visto na Figura 5.

Figura 04 – Morfologia da austenita (fases claras).



Fonte: Knyazeva; Pohl, 2013a.

Figura 05 – Diagrama pseudo-binário dos aços inoxidáveis duplex.



Fonte: Sedriks, 1996.

4.2 Soldagem

Todos os processos de soldagem comuns são aplicados aos AID com diferentes graus de sucesso (GUNN, 1997). A soldabilidade dessa liga é muito satisfatória desde que haja uma formulação correta da composição química com alta pureza das matérias-primas, dos parâmetros e do controle de soldagem (FOLKHARD et al., 1998).

Uma junta soldada por fusão é constituída pelo MB; MS, o qual é o material adicionado ao MB sendo o responsável por realização a união das duas peças dos MB em processos com eletrodos consumíveis, e; ZTA, região que no estado sólido é afetada pelo calor proveniente do processo de soldagem (WAINER; BRANDI; MELLO, 2004). Nos processos de soldagem dos AID que são utilizados metais de adição para o preenchimento da solda, o MS é geralmente enriquecido em Ni em comparação com a composição do MB (FOLKHARD et al., 1998; GUNN, 1997; RAMÍREZ, 1997).

4.2.1 SMAW por multipasses

Em tubulações de AID, a soldagem por arco elétrico com eletrodo revestido, conhecido como SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*) por multipasses, é um dos

processos mais utilizados para o preenchimento da solda, pois possibilita o controle da composição na região da zona fundida com proteção à oxidação do material (HIGA, 2016).

A técnica de soldagem multipasses visa a manutenção da microestrutura bifásica nos AID ao longo da junta soldada. Por consequência deste controle, é desejável manter ou até mesmo aumentar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, envolvendo mudanças da composição química nas regiões do MS e ZTA, assim como o controle dos ciclos térmicos durante o preenchimento da solda (HIGA, 2016; RAMÍREZ, 1997).

4.2.2 Metalurgia de soldagem SMAW por multipasses

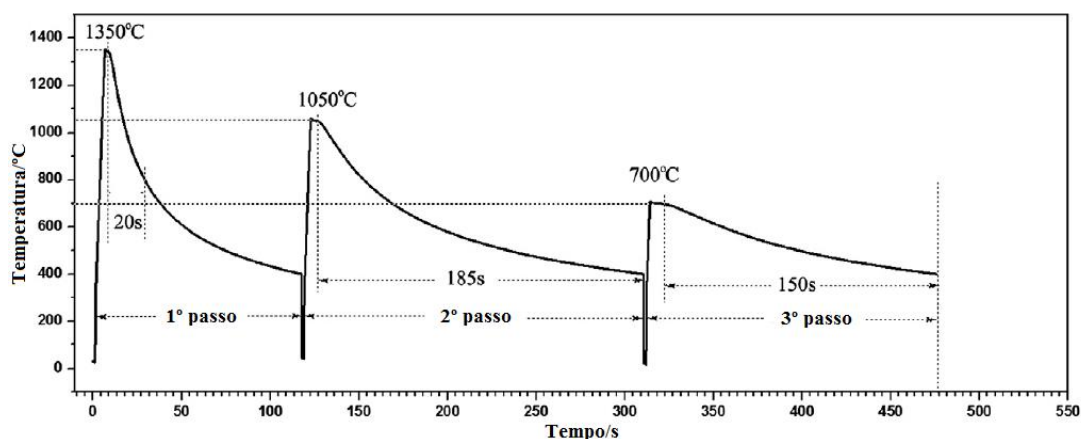
Durante o processo metalúrgico na soldagem SMAW por multipasses, a junta passa por vários ciclos térmicos a altas temperaturas de aquecimento e resfriamentos, onde a ZTA e o MS fundido passam por aquecimento e resfriamento consecutivos de baixo controle (ARMAS; MOREUIL, 2009; NUNES et al., 2012).

Os ciclos térmicos são promovidos a cada passe de solda para obtenção da junta soldada, onde cada cordão de solda tem o seu próprio tempo de resfriamento. Porém, na prática, este tempo não é esperado para que o cordão se resfrie totalmente para se iniciar outro passe de solda (RAMÍREZ, 1997).

Desta forma, cada passe de solda realizado sofre a ação da temperatura de outro passe posterior a este (TAN et al., 2012). Portanto, o passe de solda superior ocasiona um reaquecimento comparável a um tratamento térmico no cordão de solda anterior, produzindo estruturas refinadas nos primeiros passes quando comparadas ao MB (RAMÍREZ, 1997, 2001).

Os ciclos térmicos propiciam a precipitação das fases sigma (σ), chi (χ), carbonetos e nitretos, além da γ_2 nas regiões da solda e demais regiões afetadas pelo calor gerado da fusão das peças (ARMAS; MOREUIL, 2009; TAN et al., 2012). Uma simulação dos ciclos térmicos realizada por Tan et al (2012) para um processo de soldagem multipasses pode ser visto na Figura 6, com as temperaturas de aquecimento, reaquecimento e resfriamento relacionados com o tempo.

Figura 06 – Simulação de ciclos térmicos durante a soldagem por multipasses.



Fonte: Tan et al., 2012.

4.2.3 Microestrutura

Durante o processo de soldagem multipasses, com o avanço dos passes de soldagem, a microestrutura do MS e da ZTA podem ser muito diferentes do MB em função da composição química e refinamento de grãos. Estas variações estão relacionadas à dissolução da δ em γ não estável e precipitados, que consequentemente provocam a variação da razão entre δ/γ nos AID (ARMAS; MOREUIL, 2009).

As taxas de aquecimento e resfriamento provocam mudanças morfológicas nas diferentes regiões da junta soldada. No MS geralmente ocorre o refinamento dos grãos, ao contrário da ZTA onde se tem o aumento dos grãos da α , assim como a precipitação preferencial de intermetálicos, carbonetos e nitretos, modificando assim a composição química local e adjacente a estes precipitados (PARDAL et al., 2009; RAMÍREZ, 2001).

A quantidade de δ e γ , além da presença de precipitados dependerá do aporte térmico da soldagem e da taxa de resfriamento, sendo este ligado diretamente ao material e às condições de soldagem como as propriedades térmicas dos AID, temperatura de pré-aquecimento e espessura da junta soldada (ARMAS; MOREUIL, 2009; VERMA; TAIWADE, 2017).

Para baixos aportes térmicos, ou seja, baixo calor de entrada e resfriamento rápido, maiores serão as frações volumétricas da δ e maior a probabilidade de formação de nitretos de Cr. Para elevados aportes térmicos e resfriamento lento, maior fração volumétrica da fase γ será precipitada sobre os grãos da δ , além da precipitação

de fases intermetálicas (KANG; LEE, 2013). Regiões que passam por um rápido resfriamento perto da temperatura de dissolução da δ , geram a tendência de maior formação da fase δ no MS e ZTA (KANG; LEE, 2012).

4.2.4 Zona termicamente afetada (ZTA)

A exposição térmica da ZTA durante a soldagem por multipasses resulta na evolução da microestrutura mais complexa sendo controlada apenas pelos ciclos térmicos de cada passe de solda (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; TAN et al., 2012). Alterações na microestrutura podem ocorrer, como a redução da γ e aumento da quantidade de δ , com grãos grosseiros, além da presença de precipitados que promovem a degradação da resistência à corrosão e comprometimento da resistência mecânica (LACERDA; CÂNDIDO; GODEFROID, 2015). A largura da ZTA é o resultado do aporte térmico e da taxa de resfriamento sofrido pelo material. Quanto maior a temperatura e mais lento o resfriamento, maior será a largura da ZTA (WANG et al., 2012).

4.2.5 Metal de solda (MS)

No caso da soldagem SMAW, os metais de adição são selecionados especificamente para criar o equilíbrio de fase adequado na região do MS, proporcionando resistência à corrosão de mesma magnitude que ao MB. Uma vez que as variações das fases δ e γ acontece por processos difusionais, a taxa de resfriamento no MS tem influência no produto final da composição química. A partir de resfriamentos lentos, as composições serão diferentes enquanto que em resfriamentos mais rápidos, a razão δ/γ será mais próxima (HIGA, 2016).

4.3 Propriedades mecânicas

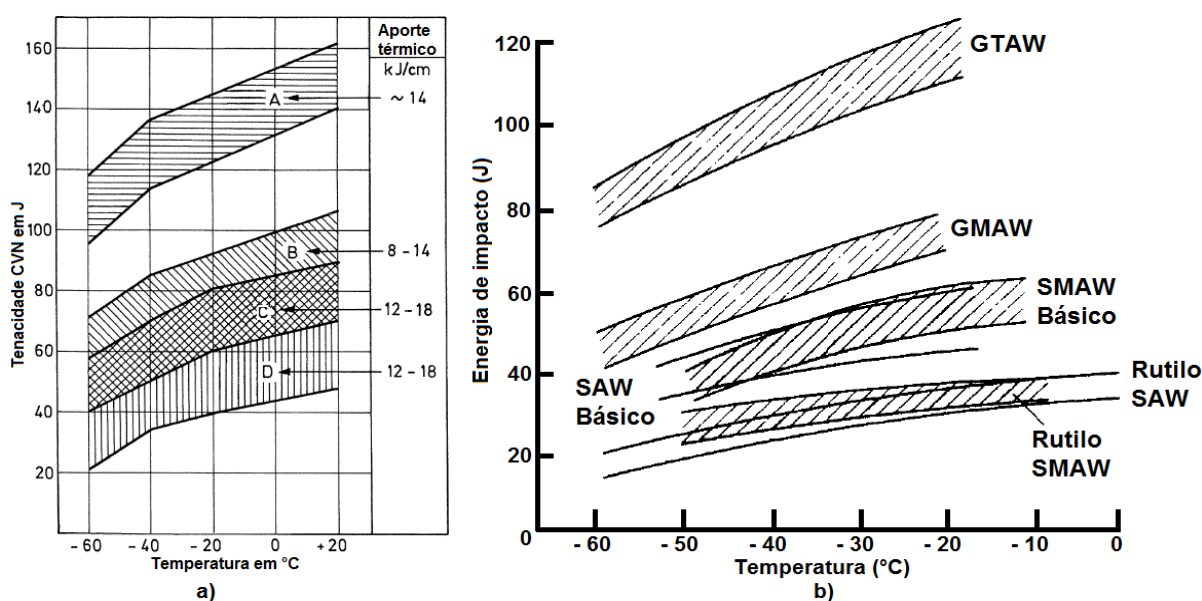
Comparavelmente aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos que apresentam apenas uma fase em sua microestrutura, os AID apresentam como vantagens em termos de propriedades mecânica, maior resistência a tração do que

aços austeníticos e maiores valores de tenacidade que os aços ferríticos; (KNYAZEVA; POHL, 2013a).

As propriedades mecânicas dos AID variam em relação à quantidade de fase δ dentro da microestrutura. Valores de tenacidade podem variar, dependendo da aporte térmico inserido e da técnica de soldagem realizado nas tubulações de AID, como é visto na Figura 7 (FOLKHARD et al., 1998; GUNN, 1997).

As diferenças encontradas nas propriedades mecânicas, visualizadas na Tabela 2 de acordo com as diferentes técnicas de soldagens, segundo Folkhard et al. (1998), se explica pela quantidade de oxigênio que pode penetrar a matriz, e assim, diminuir valores de tenacidade.

Figura 07 – a) Tenacidade vs temperatura para UNS S31803 soldado com eletrodo consumível, variando teores de ferrita, e; b) Energia de impacto vs temperatura para diversas soldas para o AID.



Fonte: a) Folkhard et al., 1998; b) Gunn, 1997.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas para três tipos de aços inoxidáveis duplex.

Material	LE (N/mm ²)	LRT (N/mm ²)	Elong. (%)	Dureza (HRC)
UNS S31200	450	690-900	25	31
UNS S31803	450	620	25	31
UNS S32550	550	760	15	32

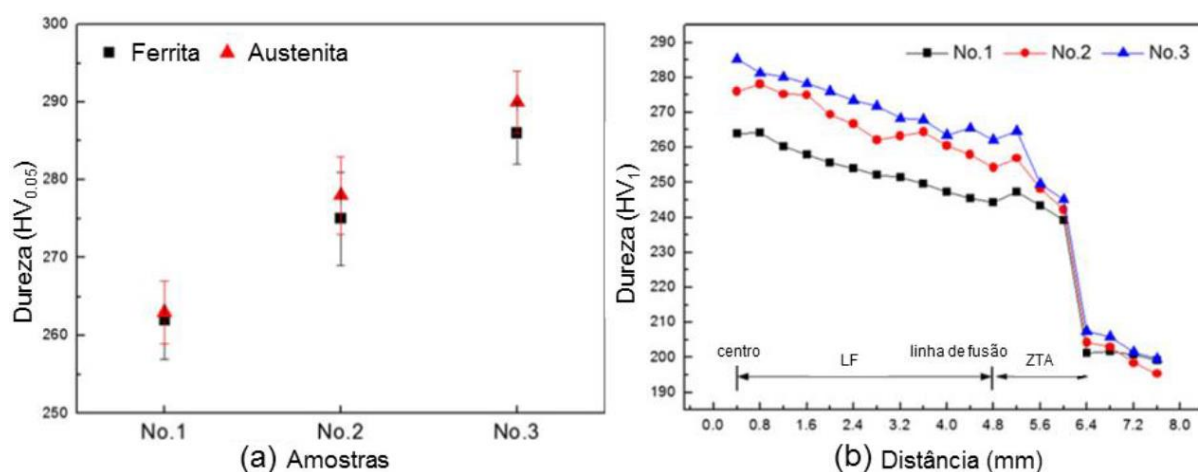
Fonte: Folkhard et al., 1998; Gunn, 1997.

A técnica de soldagem SMAW resulta em regiões com menores quantidades de δ e maior tamanho de grão como na ZTA, reduzindo assim, valores de tenacidade nesta região. No MS, com a redução da δ , maiores valores de dureza e resistência

mecânica são encontrados, devido ao refinamento microestrutural nesta região (MOOJEN et al., 2015).

As adições de Cr resultam em variações na dureza e na tenacidade dos AID. O aumento do teor de Cr ocasiona uma maior quantidade de δ aliado à formação de carbonetos e nitretos de Cr, que se precipitam pela baixa solubilidade na fase γ , gerando maiores valores de dureza. Estes precipitados levam a redução do movimento das discordâncias, aumentando os valores de dureza no MS, como visto na Figura 8 (HIGA, 2016; KANG; LEE, 2012).

Figura 08 – a) Dureza Vickers nas fases constituintes ferrita e austenita no MS variando teores de Cr e, b) Perfil de dureza Vickers na região ao longo da junta soldada.

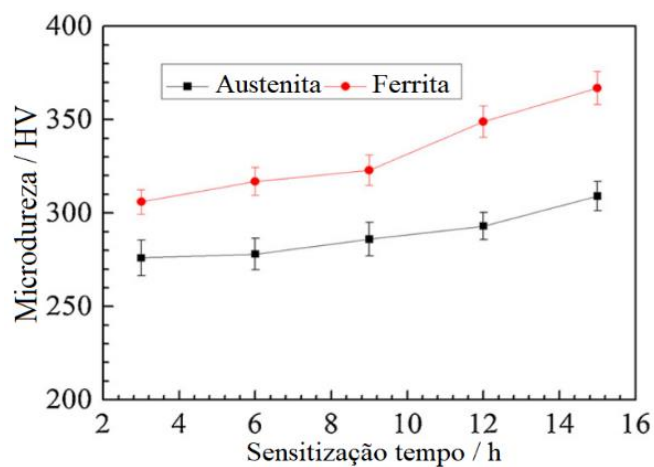


Fonte: Kang; Lee, 2012.

No perfil de dureza ao longo de uma junta soldada, valores nos dois lados de uma linha horizontal imaginária da junta são semelhantes existindo uma relação direta entre o teor de fase δ com a dureza na ZTA (RAHMANI; EGHLEMI; SHAMANIAN, 2014). Nesta região, o aumento da dureza está relacionado ao aumento da fase δ com maiores percentuais de Cr e Mo, com a presença de fases enriquecidas destes elementos (KANG; LEE, 2012; ZOU; UEJI; FUJII, 2014).

Este comportamento é semelhante à dureza do material quando sensibilizado, já que a fase δ contém maior solubilidade de Cr e Mo do que na fase γ . Desta forma, o acréscimo de dureza na fase δ é maior do que o acréscimo na fase γ (JINLONG et al., 2016), como visto na Figura 9.

Figura 09 – Microdureza das fases austenita e ferrita com o tempo de sensibilização a 675 °C.



Fonte: Jinlong et al., 2016.

4.4 Resistência à corrosão

Os AID apresentam vantagens em termos de resistência à corrosão em muitos ambientes agressivos como: ácido sulfúrico, ácido hidrocloreídrico ou ácido nítrico (GUNN, 1997). Comparavelmente aos aços inoxidáveis que apresentam apenas uma fase em sua microestrutura, os AID ainda apresentam uma maior resistência a corrosão generalizada, intergranular, pite, frestas e corrosão sob tensão, e; maior resistência à fragilização por hidrogênio (KNYAZEVA; POHL, 2013a).

O aumento destas propriedades são devido a presença da fase δ (MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006). Em termos de corrosão localizada, o que torna o AID um material resistência a este tipo de corrosão é a capacidade de passivar, formando um filme contínuo e aderente de óxidos capaz de impedir a penetração de oxigênio no metal (NUNES et al., 2012).

O filme passivo tem uma espessura de 2,5 a 4 nm sobre a superfície do material (OH et al., 2014). A formação e o crescimento da espessura do filme passivo dependerá do ambiente no qual o AID estará exposto (OLSSON; LANDOLT, 2003). Os principais elementos responsáveis pela formação da camada passiva são o Cr com auxílio do Mo e Ni. Conseqüentemente à formação do filme passivo, há o aumento das propriedades de resistência à corrosão (NUNES et al., 2012 apud BERNHARDSSON, 1991).

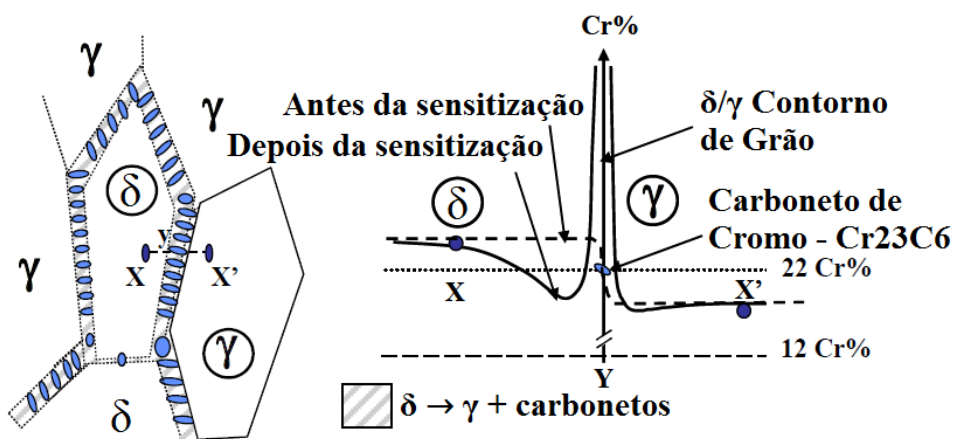
4.4.1 Corrosão intergranular

A forma mais comum de corrosão intergranular é a partir da sensitização dos contornos de grãos com a precipitação de carbonetos, como no caso dos AID. No entanto, nitretos e fases intermetálicas podem propiciar a corrosão intergranular (SEDRIKS, 1996).

A susceptibilidade à corrosão intergranular é um problema dos AID quando expostos a períodos prolongados a altas temperaturas (MOHAMMED et al., 2017). A perda da resistência à corrosão do material pode ser explicada pelo empobrecimento e esgotamento de elementos que conferem a resistência à corrosão (TAKEI; YABE; WEI, 2017).

A corrosão intergranular ocorre na região de depreciação de elementos deixados pelos precipitados. Com o teor de Cr reduzido localmente, regiões adjacentes a precipitados perdem a sua capacidade de resistir aos meios corrosivos presentes, e a corrosão começa a se propagar ao longo dos limites dos grãos (ARMAS; MOREUIL, 2009), como visto na Figura 10.

Figura 10 – Depreciação de cromo no contorno de grão do aço inoxidável duplex.



Fonte: Armas; Moreuil, 2009.

Nos AID, a resistência à corrosão intergranular é maior quando comparada à outros aços inoxidáveis como o austenítico (SEDRIKS, 1996). Segundo Armas e Moreuil (2009), as causas que levam o AID a obter maior resistência à corrosão são uma série de fatores, como:

- Microestrutura bifásica com tamanhos de grãos pequenos, aumentando assim a superfície do contorno de grão por unidade de volume;

- Precipitação de carbonetos e nitretos na interface do contorno de grão entre δ/γ , reduzindo as precipitações por unidade de superfície;
- Precipitação de carbonetos de cromo por meio de reações eutetóide, tornando estas precipitações descontínuas no contorno de grão, limitando a sua movimentação;
- Quantidade de Cr fornecida pela região de δ enriquecida deste elemento para a região adjacente a precipitação reduz o esgotamento de Cr na γ por meio da difusão;
- Difusão do Cr para a região adjacente a precipitação no contorno de grão.

4.4.2 Sensitização

Os AID possuem como uma das características, a resistência à sensitização. A sensitização, assim como a corrosão intergranular é reduzida nos AID devido ao baixo teor de carbono, desejando que este teor esteja com menos de 0,03% em peso em todo o material (ARMAS; MOREUIL, 2009; MOHAMMED et al., 2017).

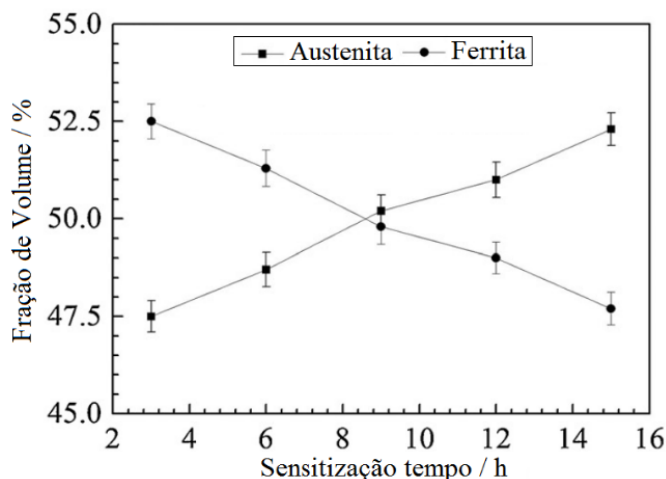
A ocorrência da sensitização nas duas microestruturas dos AID pode ser compreendida a partir da Figura 10 da seção anterior. Os carbonetos precipitados com composição $M_{23}C_6$ são formados nos contornos de grãos da interface δ/γ . Devido à alta solubilidade e difusividade do Cr na fase δ , a sensitização ocupa uma região grande e rasa na fase δ , e uma região profunda e estreita na fase γ , ambas adjacentes à interface de contorno de grão (ARMAS; MOREUIL, 2009; SEDRIKS, 1996).

Este comportamento se dá pelas quantidades de Cr em cada uma das fases, onde na fase γ ocorre o esgotamento de Cr e na fase δ o reabastecimento de Cr na interface (MOHAMMED et al., 2017). Devido a este comportamento diante a sensitização, a quantidade de Cr na região da interface do lado da δ inibe o processo de corrosão intergranular, não tendo quantidades suficientes para provocar a perda de resistência à corrosão, o que não é visto no lado da interface da γ , e em contornos de grãos γ/γ , sendo uma região propícia à corrosão intergranular (SEDRIKS, 1996).

A sensitização pode ser provocada à temperatura de 675 °C por determinados intervalos de tempo. Como resultado, vê-se na Figura 11, a mudança no volume da fração da fase γ , aumentando-a com o tempo de exposição a esta temperatura, e o

volume da fração da δ por sua vez, diminuindo com o tempo de exposição. Esta mudança e transformação de fase se deve as variações de composição durante o processo de sensitização, como a precipitação dos carbonetos na matriz ferrítica, além da variação do tamanho de grão da fase δ (JINLONG et al., 2016).

Figura 11 – Fração de volume de austenita e ferrita nos AID durante o processo de sensitização.



Fonte: Jinlong et al., 2016.

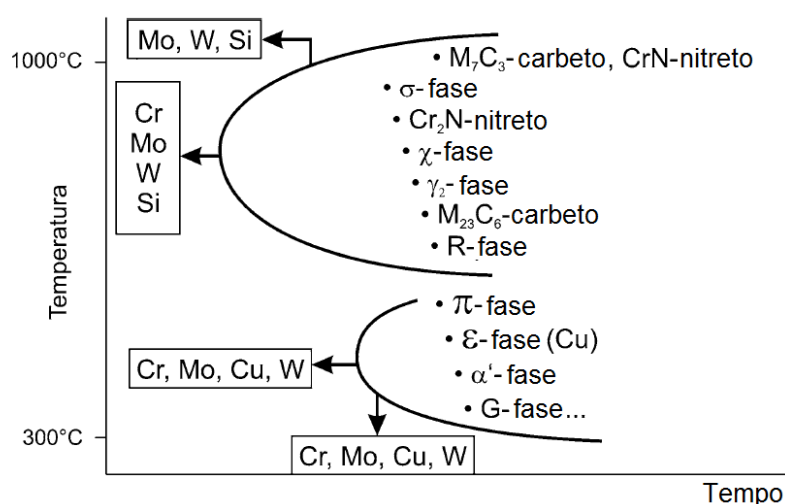
4.5 Precipitações nos aços inoxidáveis duplex

Numerosas mudanças estruturais podem ocorrer nos AID durante a exposição de temperaturas nas faixas entre 300 a 1000 °C (ARMAS; MOREUIL, 2009; GUNN, 1997). Entre as temperaturas superiores de 650 a 1000 °C, precipitações de fases intermetálicas podem ocorrer, como o aparecimento da fase σ e χ , além de carbonetos e nitretos. (KNYAZEVA; POHL, 2013b; LLORCA-ISERN et al., 2016), como visto no diagrama de tempo, temperatura e transformação (TTT) para o AID, na Figura 12. As σ , χ , γ_2 e os carbonetos de cromo apresentam comportamentos paramagnéticos, reduzindo assim a propriedade magnética dos AID (TAVARES et al., 2010).

Estas transformações são formadas a partir da fase δ , uma vez que a taxa de difusão de elementos como o Cr é aproximadamente 100 vezes mais rápida do que na γ , devido a estrutura cristalina da δ . Além desta difusão, a elevada quantidade de elementos de liga adicionados aos AID, torna o sistema termodinamicamente instável, provocando a precipitação das fases deletérias (KNYAZEVA; POHL, 2013a).

Elementos como o Cr e Mo contêm alta solubilidade na fase δ . Estes elementos são os principais metais contidos nos precipitados. A solubilidade destes elementos decaem com a diminuição da temperatura, gerando a tendência de formação de precipitados enriquecidos de Cr e Mo durante um resfriamento não controlado (GUNN, 1997).

Figura 12 – Diagrama TTT (Tempo, Temperatura e Transformação).



Fonte: Knyazeva; Pohl, 2013b.

A maioria dos precipitados crescem em direção ao centro do grão da fase δ , buscando elementos como o Cr e Mo, observado na Tabela 4, onde a composição das fases intermetálicas, carbonetos e nitretos, são ricos destes elementos. Tais precipitações são favorecidas com aumento da temperatura, onde em cada fase a ser precipitada, existe uma temperatura na qual se alcança as melhores condições térmicas e conseqüentemente a sua precipitação, podendo chegar a consumir toda a fase primária (ESCRIBA et al., 2009; KNYAZEVA; POHL, 2013b).

Tabela 3 – Composição de principais fases intermetálicas, carbonetos e nitretos.

Fase	Composição
Sigma (σ)	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$
Chi (χ)	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$; $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$
Lavez (η)	Fe_2Mo ; Fe_2Nb ; Fe_2Ta ; Fe_2Ti ; Fe_2W
$M_{23}C_6$	$(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$; $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$
M_6C	$(Fe, Mo, Nb,Cr)_6C$
M_7C_3	$(Cr,Fe)_7C_3$
MN	CrN, ZrN; TiN; NbN; VN
M_2N	$(Cr,Fe)_2N$

Fonte: Armas; Moreuil, 2009.

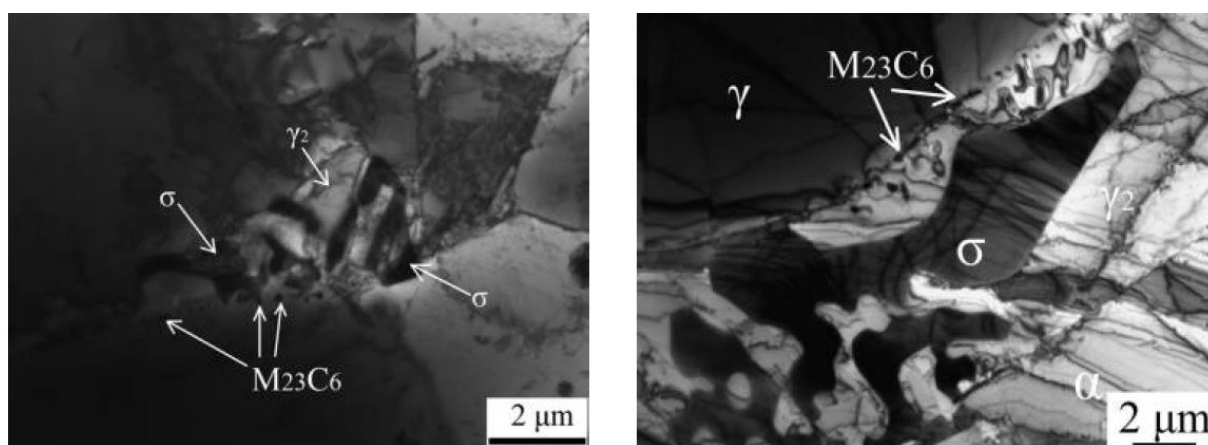
4.5.1 Carbonetos e nitretos de Cr

Nos AID, a quantidade de C é geralmente inferior a 0,03 % em peso. Apesar da pequena quantidade, este elemento contém alta mobilidade dentro da microestrutura e carbonetos de Cr podem ser formados facilmente em até 0,5% em volume (HIGA, 2016).

A precipitação dos carbonetos de Cr é preferencial na interface δ/γ . Depois da nucleação na interface δ/γ , os carbonetos crescem na δ pela reação espinodal, $\delta \rightarrow \gamma_2 + M_{23}C_6$, gerando γ_2 que contém baixa concentração de Cr ao lado dos precipitados de carbonetos de Cr (GARZÓN; RAMIREZ, 2006; KNYAZEVA; POHL, 2013b).

A solubilização dos carbonetos de Cr na matriz dos grãos pode ser realizada por meio de temperaturas acima da faixa de sensibilização, evitando assim a precipitação dos carbonetos (MOHAMMED et al., 2017 apud MIRSHEKARI et al., 2014). Em pesquisas recentes, o Cálculo de Diagrama de Fases (*CALPHAD - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*) indica que a fase de carboneto $M_{23}C_6$ é uma fase termodinamicamente estável em condições operacionais com aquecimento e resfriamento nos intervalos de temperatura de 250 a 450 °C e 1200 a 1600 °C e (BYUN et al., 2016). Na Figura 13, vê-se a precipitação de carbonetos de Cr ($M_{23}C_6$) presente nos contornos de grãos do AID ao lado das fases δ e γ com precipitação de γ_2 e fase σ .

Figura 13 – Sensibilização nos aços inoxidáveis duplex após processo de sensibilização a 800 °C por 3hr e 10hr.



Fonte: Lo et al., 2015.

Os nitretos precipitam em pequenas quantidades nas mesmas faixas de temperatura dos carbonetos de Cr. A sua precipitação ocasiona a redução das propriedades de resistência a corrosão e perda de propriedades mecânicas na junta soldada (ARMAS; MOREUIL, 2009). O N é adicionado para a estabilização da fase γ , onde tem maior solubilidade à temperatura ambiente nesta fase do que na fase δ . A temperaturas elevadas, a fração volumétrica da fase δ é aumentada e a solubilidade do N também é aumentada na mesma fase. Com o rápido resfriamento a solubilidade diminui drasticamente e a δ se torna supersaturada de N, resultando em precipitações intergranulares de Cr_2N (GUNN, 1997).

Os nitretos de Cr nucleiam na interface δ/δ , δ/γ e na interface de três grãos $\delta/\delta/\delta$ e precipitam entre os contornos de grão da δ , antes da fase σ e χ , auxiliando-as na nucleação e precipitação dessas (LLORCA-ISERN et al., 2016). A microestrutura precipitada é composta de uma γ do tipo Widmanstätten e intergranular, com a presença de nitretos localizados nas interfaces (LIOU; HSIEH; TSAI, 2002).

4.5.2 Fases intermetálicas

4.5.2.1 Fase sigma e chi

A fase σ apresenta a estrutura tetragonal na interface δ/γ e sua precipitação nos contornos de grãos da δ (ARMAS; MOREUIL, 2009; ESCRIBA et al., 2009). A dissolução da δ acontece por uma reação espinodal, gerando a austenita secundária e fase sigma: $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ (ARMAS; MOREUIL, 2009; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006). A reação pode ser totalmente consumida em fase σ , deixando de existir a δ (ESCRIBA et al., 2009).

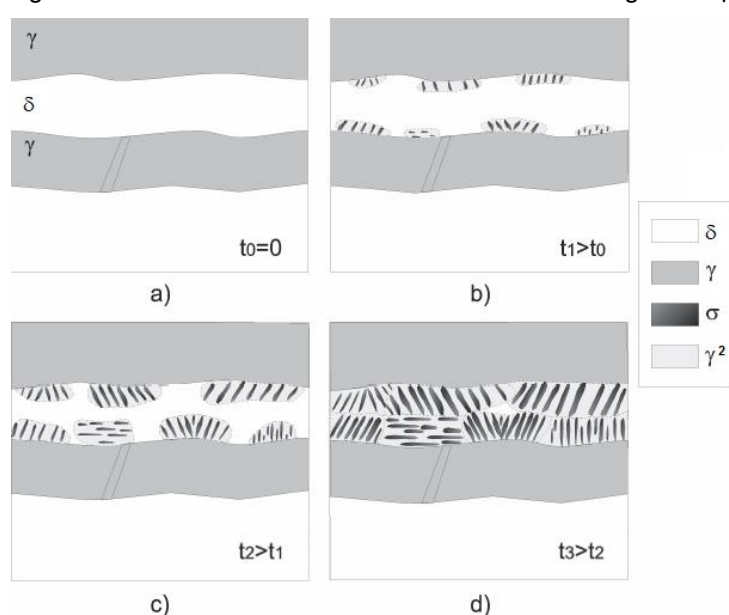
A reação é explicada por meio da solubilidade de elementos, como Cr e Mo que estão presentes na matriz da δ . A solubilidade do elemento Ni é alta na γ , promovendo assim, a formação da γ_2 adjacente à δ , devido à depreciação deixada na matriz duplex pela fase σ (BAE; LEE, 2014; ESCRIBA et al., 2009; LLORCA-ISERN et al., 2016).

A precipitação da fase σ acontece entre as faixas de temperaturas de 600 a 900 °C (MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006), porém, entre a faixa de temperatura de 850 a 900 °C, sua precipitação é mais pronunciada. A morfologia da fase σ é indefinida e

pode variar dependendo das condições de precipitação (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007), onde sua nucleação com 1% de fração em volume de fase inicia-se em até 2 minutos (ESCRIBA et al., 2009).

A fase σ , cuja composição é mostrada na Tabela 4, tem seu crescimento direcionado para dentro dos grãos da δ , buscando elementos como Cr e Mo (ARMAS; MOREUIL, 2009), como visto na Figura 14, gerando o empobrecimento das regiões adjacentes à precipitação.

Figura 14 – Crescimento de fases nos contornos de grãos δ/γ .



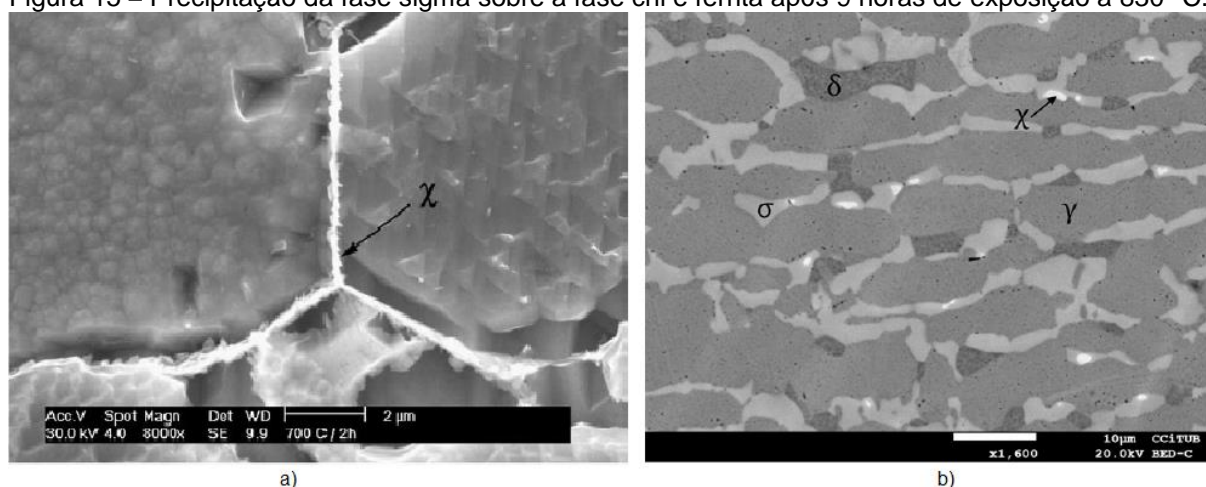
Fonte: Armas; Moreuil, 2009.

A fase χ precipita se entre as temperaturas de 700 a 900 °C em pequenas quantidades e ocorre antecipadamente e simultaneamente com as transformações da fase σ . O princípio de nucleação e propagação é como na fase σ , nucleando em interfaces da δ/γ (LLORCA-ISERN et al., 2016), como visto na Figura 15a. Estudos demonstram que após 9 horas de exposição a 830 °C a fase σ se expande praticamente por toda a fase δ e a fase χ permanece apenas com alguns pontos de precipitação, como visto na Figura 15b (LLORCA-ISERN et al., 2016).

A precipitação da fase χ pode iniciar-se em Cr_2N que atuam como locais favoráveis para a nucleação da fase χ nos contornos de grãos, favorecendo a formação posterior da fase σ . Porém, com o aumento da fase σ , a fase χ diminui, sendo consumida totalmente com tempo e temperatura (LLORCA-ISERN et al., 2016).

Como consequência da precipitação da fase σ e χ , a perda de elementos como Cr e Mo para estas fases podem levar a deficiência na resistência mecânica e resistência à corrosão de regiões adjacentes, tornando a região enfraquecida em relação à matriz sem precipitados. Ainda, estudos demonstram que a quantidade de fase σ e χ abaixo da linha de um passe de solda é 2,5 % maior que a quantidade acima da linha de passe (BAE; LEE, 2014).

Figura 15 – Precipitação da fase sigma sobre a fase chi e ferrita após 9 horas de exposição a 830 °C.



Fonte: a) Escriba et al., 2009; b) Llorca-Isern et al., 2016.

4.5.2.2 Austenita secundária

Quando o AID sofre um processo de reaquecimento durante o processo de soldagem ou durante o seu uso, a γ_2 se precipitará a partir da δ (RAMÍREZ, 2001). Esta precipitação poderá ocorrer com morfologias distintas, dependentes da energia empregada, composição química e tamanho de grão formado (NUNES et al., 2012).

Na transformação de fases, é possível encontrar as morfologias de austenita alotriomórfica ou de contorno de grão (ACG), austenita de Widmanstätten (AW) e austenita intergranular (AIG). A ACG é formada a partir de altas temperaturas, nucleando rapidamente nos contornos de grãos da δ durante o resfriamento. Esta formação está interligada a transformação difusional. Posteriormente, a AW nucleia nos contornos de grãos da δ ou da ACG pré-existente e cresce ao longo de planos específicos da matriz como placas paralelas (UREÑA et al., 2007).

A AIG tem sua nucleação nos contornos de grãos da δ , formada à baixas temperaturas pela supersaturação da matriz ferrítica (NUNES et al., 2011 apud

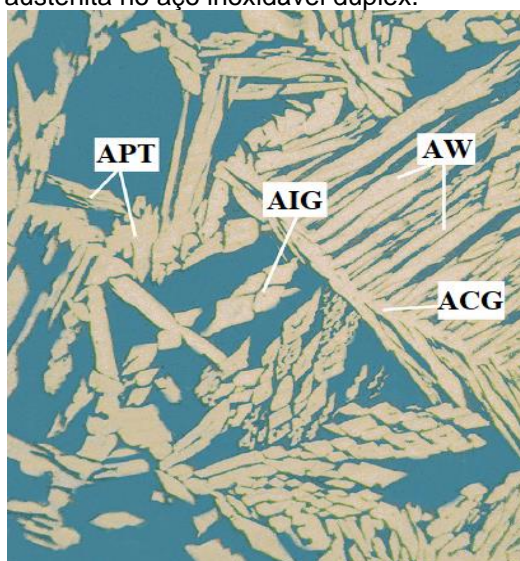
ATAMERT; KING, 1991). Ainda há uma quarta γ que se forma na raiz da solda pela deposição da segunda passagem de passe de solda chamada de austenita parcialmente transformada (APT). A APT é considerada benéfica por que pode inibir o crescimento de grãos. Sua formação vem da dissolução γ das transformações de dissolução de δ em γ no estado sólido (RAHMANI; EGHLIMI; SHAMANIAN, 2014). As morfologias da γ podem ser vistas na Figura 16.

Nos AID, em especial nos soldados, na região do MS são distinguidos dois tipos de γ_2 . Uma delas é formada a partir da interface δ/γ , na faixa de temperatura de 800 a 900 °C, sendo um crescimento de partículas preexistentes de γ , porém apresentando diferença na composição química. Outro tipo é formado no interior da δ na forma de finas partículas aciculares entre as temperaturas de 800 a 1000 °C (RAMÍREZ, 2001 apud NILSSON; KARLSSON; ANDERSSON, 1994).

Na ZTA de juntas soldadas por multipasses, a formação de γ_2 está interligada a precipitados de Cr_2N . O N é liberado da dissolução de Cr_2N na faixa de temperatura de 1000 a 1200 °C, atuando como estabilizador da γ promovendo assim a formação da γ_2 (RAMÍREZ, 2001 apud BRANDI; LIPPOLD; LIN, 1997).

Teores de Cr, Mo e N na γ_2 formada no MS são menores aos da γ_1 , sendo que a precipitação de nitretos retira estes elementos da matriz ferrítica e posteriormente precipita-os em forma de γ_2 . Desta forma, a γ_2 promove a diminuição na resistência à corrosão localizada (NILSSON; WILSON, 1993).

Figura 16 – Diferentes morfologias de austenita no aço inoxidável duplex.



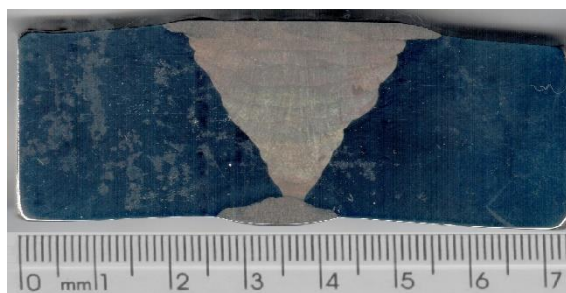
Fonte: Rahmani; Eghlimi; Shamanian, 2014.

MATERIAIS E MÉTODOS

4.6 Material

O material utilizado estudado é uma junta soldada de AID UNS S31803 (composição química na Tabela 4), ilustrada na Figura 17 utilizada em tubulação de transporte de óleo e gás, sem tratamento térmico após o processo de soldagem. O processo de soldagem realizado na raiz é TIG (*Tungsten Inert Gas*) e o preenchimento realizado por soldagem SMAW por multipasses.

Figura 17 – Amostra da junta soldada de aço inoxidável duplex.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Composição química do aço inoxidável duplex em % de peso.

Porcentagem (%) em peso										
C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P	N	Cu	W
0,03	25,6	6,06	0,79	0,75	1,70	0,01	0,03	0,15	0,10	0,04

Fonte: Higa, 2016.

A amostra da junta soldada tem um comprimento de 73 mm e 28 mm de altura. A solda realizada na amostra chanfrada é do tipo em V. O eletrodo consumível utilizado foi o Bohler FOX 26/10 ϕ 4mm, com composição apresentada na Tabela 5. Os parâmetros do processo de soldagem realizado, como o aporte térmico, a corrente e a tensão são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 – Composição química do eletrodo consumível.

Porcentagem (%) em peso						
C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	N
0,03	25,00	10,00	0,90	0,80	3,20	0,20

Fonte: Higa, 2016.

Tabela 6 – Parâmetros de soldagem da junta.

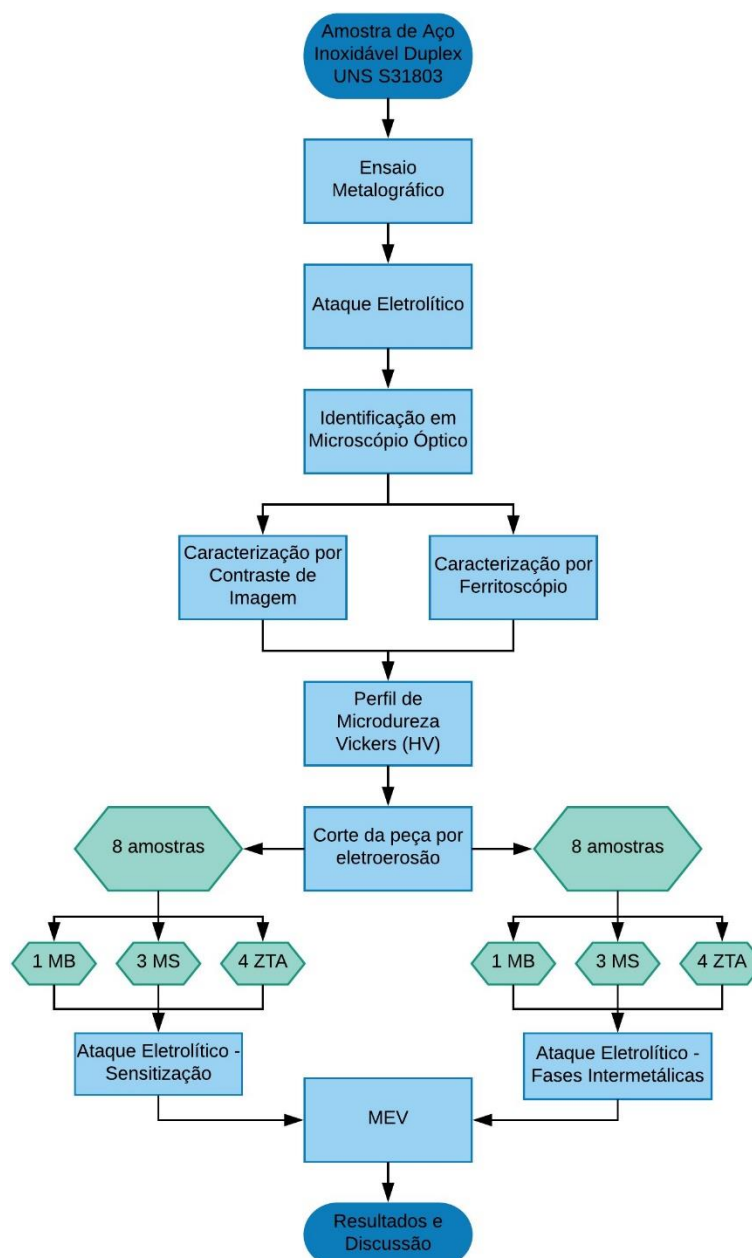
Variável	Aporte Térmico	Corrente	Voltagem
Valor	708 J/mm	140 A	24 V

Fonte: Higa, 2016.

4.7 Métodos

As técnicas e ensaios que foram adotados para o desenvolvimento do trabalho são apresentados por meio de um fluxograma na Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma de atividades realizadas.



Fonte: Autoria própria.

As atividades realizadas foram: identificação e caracterização das fases constituintes por contraste de imagem de regiões do MB, MS e ZTA da junta soldada; caracterização magnética com o uso do ferritoscópio das regiões do MB, MS e da ZTA; perfil de microdureza ao longo da junta soldada; verificação da presença de sensitização e identificação de fases intermetálicas; análise da superfície por meio do Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A caracterização magnética foi realizada no Laboratório de Transformações de Fases da USP – São Carlos, Campus II. A análise por MEV foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar – São Carlos, e as demais atividades foram realizadas no Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA) da UTFPR – Londrina.

4.7.1 Identificação e caracterização por contraste de imagem

A identificação e a caracterização por contraste de imagem têm por finalidade quantificar uma determinada fase em termos de porcentagem de área. Na junta soldada AID, esse método foi usado para quantificar a fase δ no MB, no MS em três regiões diferentes sendo a raiz, meio e topo de solda, e seis regiões da ZTA, sendo a raiz, meio e topo de cada lado da solda.

A preparação da superfície da amostra foi feita a partir de lixas d'água de granulometria 280, 400, 600, 1200 e 1500, seguido de polimento em suspensão de alumina de 1,0 e 0,3 μm . Após o polimento, um ataque eletrolítico realizado segundo a norma ASTM E407 – 07^{ε1} com a solução de 10% de hidróxido de potássio (KOH), a uma tensão de 3 volts (V) e corrente independente sobre intervalos de 45 segundos (s). Após o tempo de ataque, a amostra foi lavada em água corrente, seguida de limpeza com acetona e secagem com ar quente (ASTM, 2015).

As imagens de cada região são obtidas por meio de um microscópio óptico em aumento 100x para a quantificação de fases por contraste de 30 imagens segundo a norma ASTM E562 – 11 para a região do MB e ZTA. Na região do MS, foi utilizado aumento de 100x para a identificação das fases e de 200x para a quantificação, adaptando a norma ASTM E562 – 11 para as três regiões analisadas (ASTM, 2011).

Em seguida, as imagens foram tratadas com auxílio do software ImageJ, o qual analisa a quantidade de pixels escuros presentes na imagem. A partir dos

resultados de pixels escuros fornecidos pelo software em fração de área, o tratamento dos dados coletados permitiu concluir a quantidade em porcentagem (%) de área da fase δ . A diferença para o alcance de 100% da área, corresponde aos valores de porcentagem de área da fase γ .

4.7.2 Caracterização magnética por ferritoscópio

A fase δ apresenta comportamento ferromagnético, enquanto que, fases como γ , γ_2 , σ , χ , carbonetos e nitretos apresentam o comportamento paramagnético (TAVARES et al., 2010). Medidas realizadas no ferritoscópio possibilitaram a quantificação de fases com comportamento ferromagnético a partir da resposta magnética, podendo-se deduzir a razão δ/γ (FORGAS; OTUBO; MAGNABOSCO, 2016).

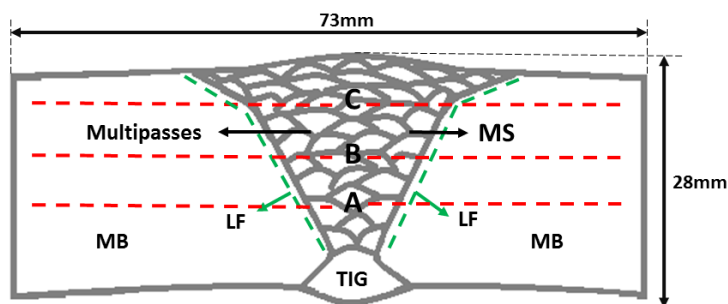
A determinação e quantificação das fases com um ferritoscópio trata-se de um método não destrutivo, indireto, simples e de fácil execução (FISCHER). Esta técnica quantifica as porcentagens de respostas magnéticas na região onde a ponteira magnética do equipamento é inserida. O equipamento ferritoscópio funciona por meio do método da indução magnética, no qual um campo magnético é gerado por uma bobina interagindo assim com as fases magnéticas da amostra. Estes campos gerados induzem uma tensão proporcional ao conteúdo das fases que são ferromagnéticas em uma segunda bobina (SILVA, 2011).

Como as fases intermetálicas, carbonetos e nitretos se precipitam e têm seu crescimento para dentro da δ , respostas magnéticas geradas a partir da δ devem apresentar sinal de leitura magnética diminuída (SILVA, 2011). A fração de fases ferromagnéticas foram determinadas através do ferritoscópio da marca FISHER pela média aritmética de 10 medidas em cada região da junta.

4.7.3 Perfil de microdureza ao longo da junta soldada

Para a avaliação dos efeitos do processo de soldagem na dureza ao longo da junta soldada, perfis de microdureza Vickers foram realizados ao longo da junta soldada em regiões de interesse, como a raiz, meio e topo de solda, na ZTA (ao lado da linha de fusão – LF) e no MS, conforme a Figura 19.

Figura 19 – Esquema dos perfis de microdureza Vickers ao longo da junta soldada.



Fonte: Autoria própria.

Os perfis foram construídos das seguintes maneiras: as indentações realizadas em três linhas horizontais da junta, duas linhas de indentações ao longo da ZTA e uma linha de baixo para cima no avanço do MS. As linhas são propostas para uma análise do efeito de multipasses do processo de soldagem na microestrutura e propriedades da junta soldada.

4.7.4 Susceptibilidade à corrosão intergranular e sensitização.

A susceptibilidade à corrosão intergranular do MS e da ZTA foi avaliada por meio da análise da microestrutura do corpo de prova por Microscópio Óptico (MO) após ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), conforme a norma ASTM A262 - 15 (2014), prática A, sendo as amostras previamente lixadas e polidas.

A amostra ensaiada para esta técnica apresentou comportamento muito sensível ao ataque eletrolítico, não podendo ser estabelecidos padrões de ensaios (tensão e corrente) para todas as regiões de análise. Durante o ensaio, tempos de ataque foram selecionados para cada região, pois, a complexidade e grande variação de microestrutural da junta soldada em cada amostra dificultou a padronização em relação ao tempo do ataque eletrolítico, no qual, o mesmo não é especificado em norma.

Após a realização do ataque eletrolítico, as amostras então observadas no MO com aumento de 250x e 500x foram analisadas quanto à presença de *ditches* (precipitados envolvendo todo o contorno de grão), (ASTM A262, 2014). A presença de fases intermetálicas pode ser avaliada segundo a ASTM A923 - 08 (2003), por meio do ataque eletrolítico com hidróxido de sódio (NaOH). Esta prática é utilizada para a

aceitação do material, e não sua rejeição, classificando as regiões livres de fases intermetálicas.

A preparação da amostra passou pelo lixamento em lixas d'água de granulometria de 220 a 1500 seguido de polimento com suspensão em alumina 0,1 μm . O ataque eletrolítico foi realizado com uma solução 40% de hidróxido de sódio, com 15 a 20 V e a corrente 0 a 30 A. A amostra foi enxaguada em água quente e em acetona ou álcool, seguido da secagem ao ar. Posteriormente, a amostra foi levada ao MO para análise da superfície em aumento de 400 a 500x (ASTM A923, 2003).

4.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi possível visualizar através do método BSE (elétrons retro-espalhados), a diferença de fases a partir de tons de cinza de cada uma das regiões analisadas na junta soldada. A técnica a partir de BSE é eficiente para as AID, pois as fases intermetálicas apresentam diferentes tons, sendo que a fase χ apresenta-se como uma fase mais clara do que a fase sigma devido ao seu maior peso atômico, consequência de uma concentração de Mo maior (MORAIS; SANTOS; MAGNABOSCO, 2015).

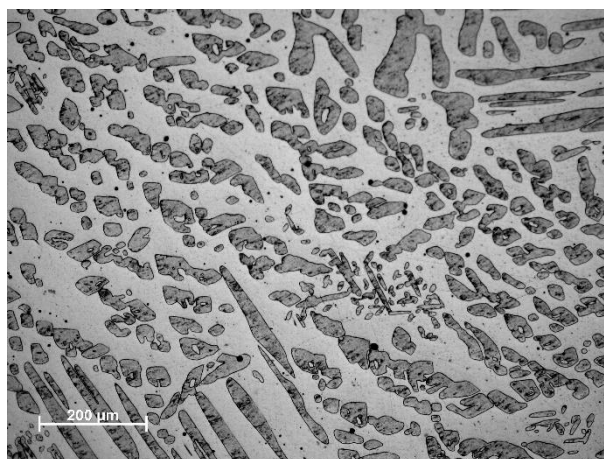
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Identificação e Caracterização Microestrutural

5.1.1 Caracterização por contraste de imagem

Nas imagens obtidas do MB, MS e da ZTA por meio do MO após o ataque eletrolítico realizado é possível observar as fases γ e α do duplex de forma bem definida, possibilitando com isso, a quantificação de fases por contraste de imagem. Verifica-se que por toda a fração da amostra analisada, que a fase γ destacada por este ataque constitui-se de uma matriz (região contínua) nos AID com coloração clara e a fase α , precipitada sobre a matriz como ilhas de coloração escuras, como é o caso do MB. A Figura 20 apresenta uma micrografia do MB com magnificação de 100x, na qual apresenta uma região contínua de coloração cinza clara corresponde a matriz ferrítica e as lamelas, em cinza escuro, à fase austenítica.

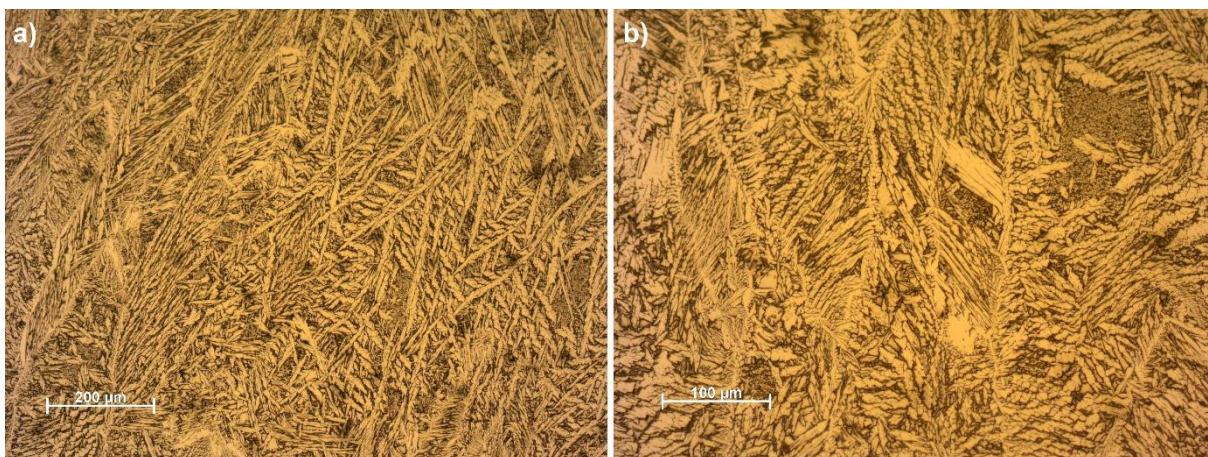
Figura 20 - Micrografia do MB em escala de cinza.



Fonte: Autoria própria.

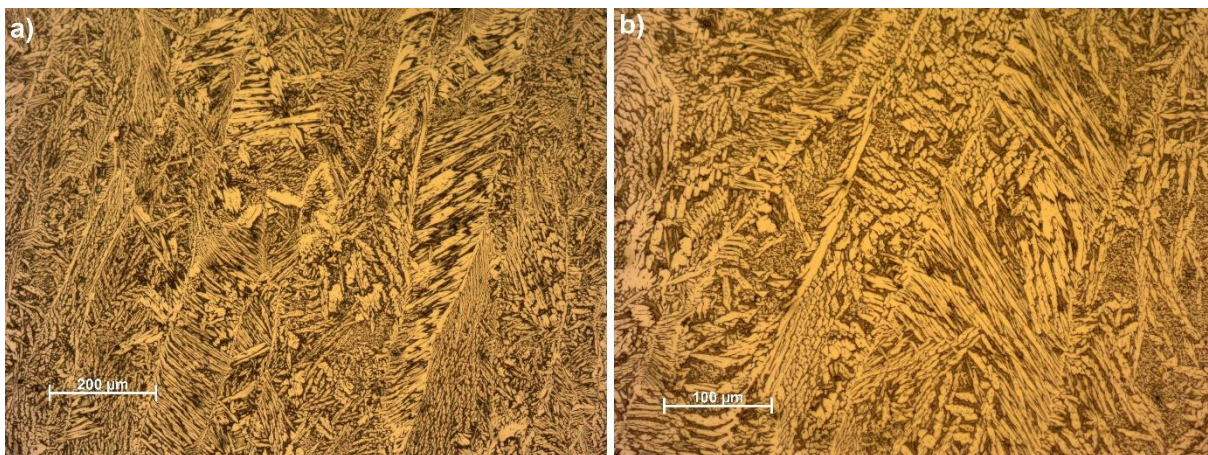
As imagens coletadas para a caracterização da amostra por contraste de imagem sofreram alterações devido ao ajuste do microscópio óptico. Neste caso, há uma inversão quanto à coloração das fases nas imagens, sendo a α uma região escura e a γ , uma região clara. As imagens, apresentadas pelas Figuras 21 a 24 são imagens utilizadas para a quantificação.

Figura 21 - Micrografias da região do MS - A com aumento de 100x (a) e 200x (b) respectivamente.



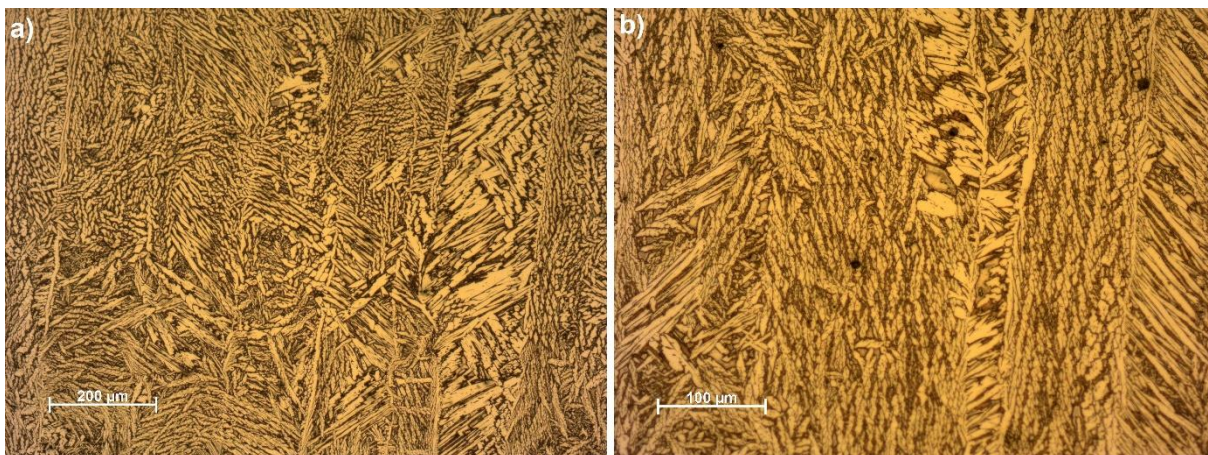
Fonte: Autoria própria.

Figura 22 - Micrografias da região do MS - B com aumento de 100x (a) e 200x (b) respectivamente.



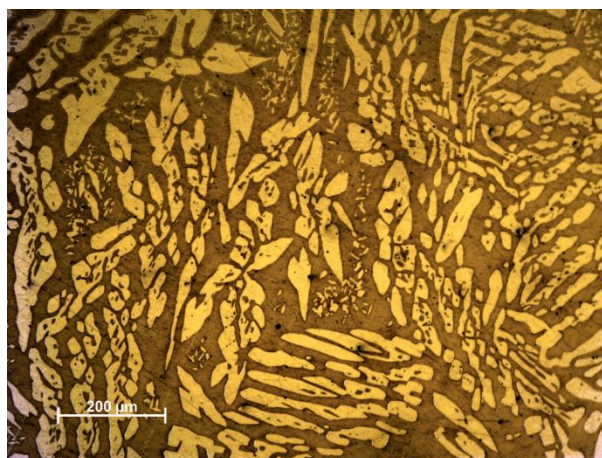
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Micrografias da região do MS - C com aumento de 100x (a) e 200x (b) respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Micrografia da região da ZTA com aumento de 100x.



Fonte: Autoria própria.

Foi possível através desta técnica obter percentuais de fases para as regiões do MB e para as três regiões do MS de interesse, vistos na Tabela 7. Para a região da ZTA, o material se comportou de forma distinta, possivelmente devido à sua alteração microestrutural local, não sendo possível a análise por toda a extensão desta região. Neste caso, a quantificação microestrutural por contraste de fase foi realizada coletando imagens de todas as regiões da ZTA ao longo da junta soldada.

Tabela 7 - Quantificação de Fases Presentes no MB, MS e ZTA.

Região analisada	δ / γ (%) por contraste de imagem
MB	57,07 (\pm 0,97) / 42,93
MS – A	45,39 (\pm 2,96) / 54,61
MS – B	42,27 (\pm 1,58) / 57,73
MS – C	42,17 (\pm 1,12) / 57,83
ZTA	58,86 (\pm 1,47) / 41,14

Fonte: Autoria própria.

O complemento da fração analisada dos dados nos infere na quantidade de γ presente na quantificação. Esta análise revelou a proporção das fases α e γ nas regiões do MB, MS nas regiões A, B e C, e ZTA, com seus respectivos desvios padrões.

Analisando o MB, estes valores demonstram que nesta região há uma quantidade superior da fase α em relação a γ , o que está de acordo com a composição típica de um duplex (SEDRIKS, 1996). Os resultados obtidos para o MS indicam uma inversão na razão α/γ . Esta inversão é devida aos ciclos térmicos induzidos ao material, com auxílio da composição do metal de adição, no caso, um aço inoxidável

superduplex (AISD) com teor de Ni superior ao MB, propiciando a formação da fase γ durante o processo de soldagem (HIGA, 2016; NUNES et al., 2012).

No MS, na região A, próxima à raiz da solda, a dissipação de calor no processo de soldagem é maior por conter os primeiros passes do processo de soldagem, gerando um possível refinamento na microestrutura final e precipitação das fases (NUNES et al., 2012). Na técnica de quantificação de fases por contraste de imagem, apenas regiões onde a α está presente é analisada, excluindo assim, a detecção e medidas de intermetálicos nos grãos da α .

Na região B do MS, a dissipação térmica não é tão efetiva, gerando grãos maiores de α . Essa perda de efetividade na dissipação de calor decorre do fato de haver uma região que está sobre a influência de temperatura por conta dos passes de solda anteriores (RAMÍREZ, 1997, 2001). Durante o preenchimento da região B, a região anterior é a (A), no qual não está totalmente resfriada, gera calor à região recém preenchida (B).

Na região C do MS, encontra-se o comportamento semelhante a região B do MS, aproximadamente com a mesma microestrutura. Este calor retido a região B e C, favorece a reação de transformação de fase, nucleando a fase γ sobre a fase α . Este resultado é evidente nas Figuras 21 a 23, e na Tabela 7, onde há a redução da α e aumento da γ na matriz.

5.1.2 Caracterização por ferritoscópio

Os resultados das medidas obtidas a partir do ferritoscópio nas diferentes regiões da junta são mostradas na Tabela 8. Através das medidas coletadas para o MB, os valores encontrados estão coerentes e dentro dos limites dos desvios padrões em comparação às duas técnicas de quantificação.

Os valores obtidos com o ferritoscópio para o MS nas regiões A, B e C, demonstram uma inversão dos percentuais de fases α/γ observadas, porém, verifica-se uma queda em seus valores em comparação as duas técnicas, demonstrando que os percentuais de α encontrados presentes por toda esta região, são menores do que visto anteriormente (KANG; LEE, 2013).

Este comportamento pode ser atribuído parte à precipitação das fases deletérias inseridas na matriz ferrítica, mas principalmente pela confiabilidade dos

resultados por respostas magnéticas, nas quais a técnica de quantificação por contraste de imagem pode falhar por fatores de qualidade de ataque eletrolítico e efetivação da análise.

Tabela 8 - Valores obtidos através da quantificação por ferritoscópio.

Região analisada	δ / γ (%) por ferritoscópio
MB	54,1 ($\pm 1,5$) / 45,9
MS – A	32,6 ($\pm 1,4$) / 67,4
MS – B	34,8 ($\pm 1,1$) / 65,2
MS – C	34,7 ($\pm 1,6$) / 65,3
ZTA	49,2 ($\pm 1,1$) / 51,8

Fonte: Autoria própria.

Na região A do MS, os valores percentuais de α refundida são menores do que do MS das regiões B e C. Na quantificação de fases por contraste de imagem, estes valores se invertem, (Tabela 8), contendo mais δ fundida na raiz. Já no MS - B, onde a dissipação não é tão efetiva, gera grãos maiores de α , com menor refinamento na microestrutura quando comparado a região A.

No MS da região C, encontra-se o comportamento semelhante a região B do MS, com o mesmo refinamento na microestrutura. Tanto na região B quanto na C, a possibilidade de gerar maiores quantidades de γ_2 se torna maior devido aos ciclos térmicos menos duradouros. Os precipitados formados nesta região têm baixas porcentagens de fração de fase devido ao baixo tempo de exposição à altas temperaturas.

Na ZTA, vê-se novamente o decréscimo dos resultados em comparação a quantificação por contraste de imagem. Nesta região, o efeito dos ciclos térmicos é mais pronunciado, influenciando diretamente o tamanho de grãos da α . Assim, o crescimento do grão da α e a precipitação de fases pode ocorrer, formando maiores quantidades de precipitados em comparação ao MS, devido ao maior tempo de aquecimento em temperaturas críticas.

5.2 Ensaio Mecânico

A partir dos perfis de microdureza, vistos nas Figuras 25 e 27, verifica-se que os valores de microdureza do MB e do MS são semelhantes quando analisados em cada região, comparando-se as posições das linhas A, B e C entre si da Figura 19,

fato evidenciado por estas regiões conterem aproximadamente a mesma microestrutura e percentuais aproximadas de fases.

Entretanto, nota-se um comportamento distinto entre as fases sobre uma mesma linha. Quando este perfil avança da região do MB para a região do MS, os valores da microdureza aumentam a partir da região da ZTA (ASTM, 2011), encontrando os maiores valores de microdureza na região do MS. Os valores máximos encontrados em cada região podem ser vistos na Tabela 9.

De acordo com a Tabela 7, maiores porcentagens de α estão presentes na região A do MS, além do maior refinamento microestrutural por ser a região com maior dissipação de calor no processo de soldagem. Na região da ZTA, o comportamento das regiões que formam uma simetria na junta soldada contém valores semelhantes em uma mesma linha horizontal.

Tabela 9 - Valores máximos de microdureza dos perfis da junta soldada.

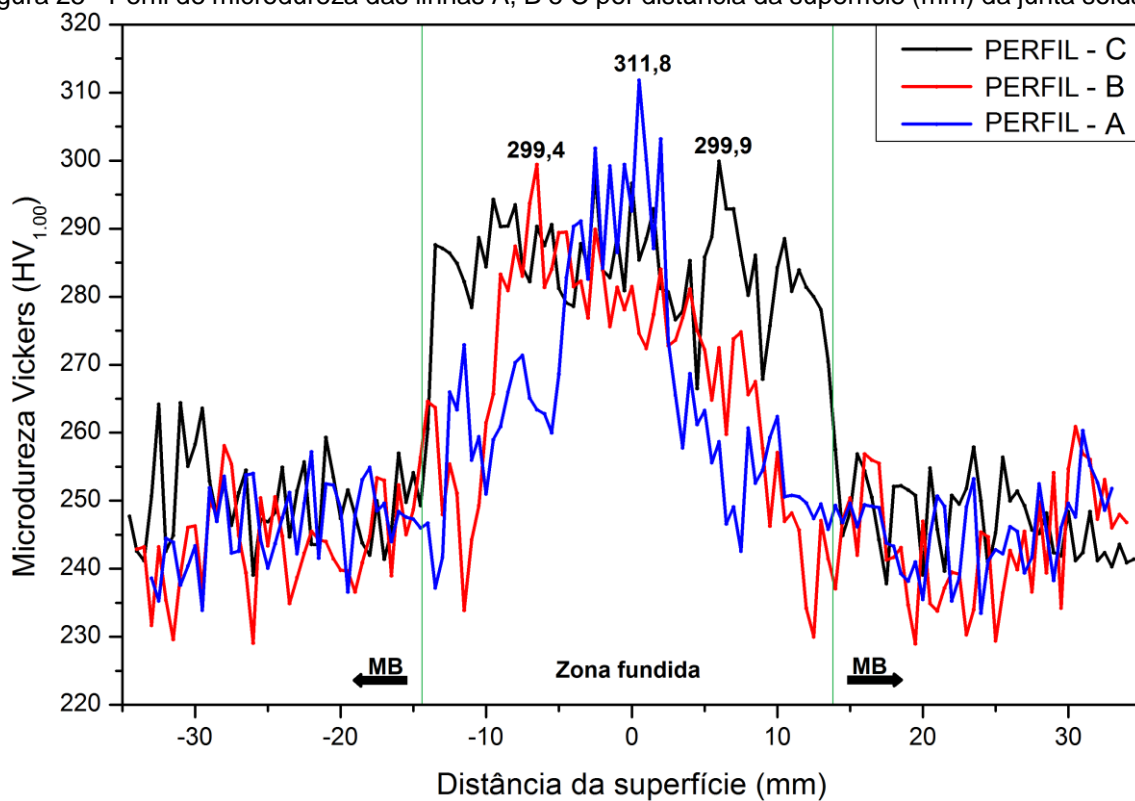
Região analisada	(HV_{1,00})
MS – A	311,8
MS – B	299,4
MS – C	299,9
ZTA – Esquerda	283,5
ZTA – Direita	281,2
MS – Avanço	305,8

Fonte: Autoria Própria.

Na ZTA a quantidade de α presente é maior, sendo esta uma fase mais dura do que a γ . Contribui para os resultados a formação de precipitados devido ao tempo e temperatura de exposição prolongados, sendo que estes precipitados têm como características serem duros e frágeis (PARDAL et al., 2009).

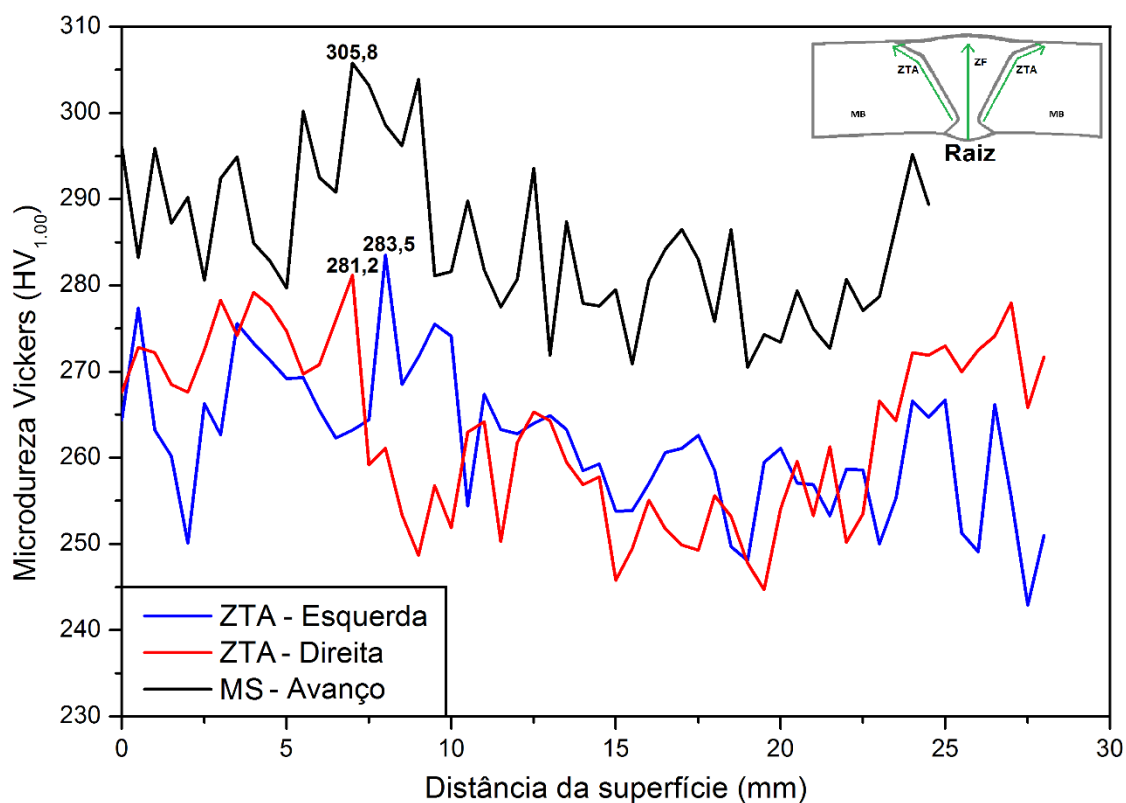
Avaliando somente o avanço da microestrutura do MS da raiz ao topo da solda, como na Figura 26, vemos que os valores decaem, fato que pode ser explicado pela maior proporção de γ na região do topo de solda (NUNES et al., 2012). Analisando o MS como um todo, os altos valores de dureza são devidos principalmente ao refinamento da microestrutura nesta região (ZOU; UEJI; FUJII, 2014).

Figura 25 - Perfil de microdureza das linhas A, B e C por distância da superfície (mm) da junta soldada.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 26 - Perfil de Microdureza Vickers por distância da superfície (mm) ao longo da região ZTA do lado esquerdo, ZTA do lado direito da solda e avanço no MS ao longo da solda.



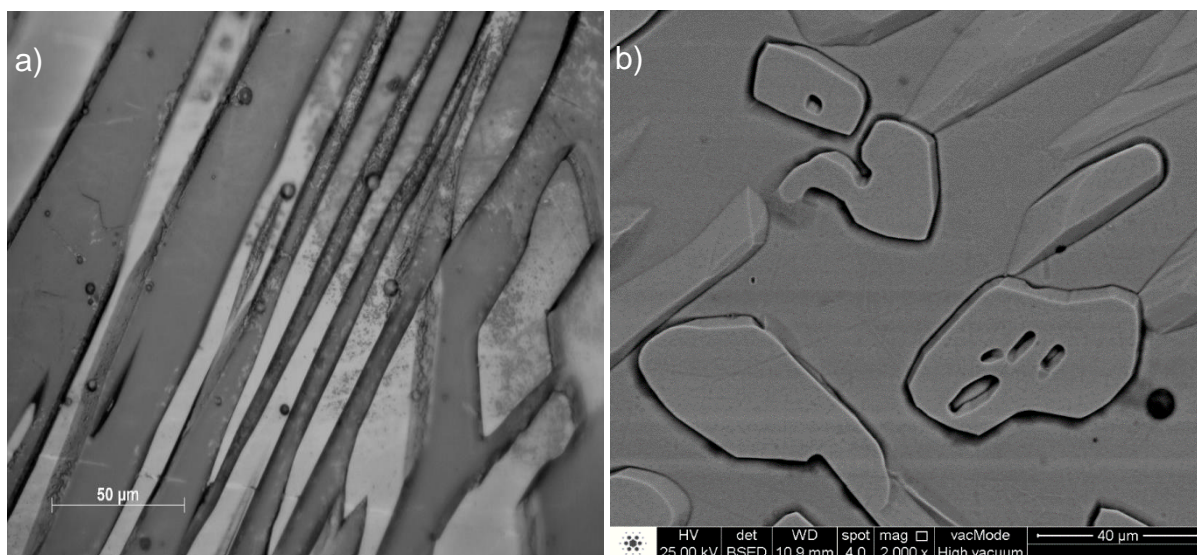
Fonte: Autoria Própria.

5.3 Ensaios de Resistência À Corrosão

5.3.1 Fases intermetálicas

Após ataque eletrolítico as imagens obtidas a partir do MO e MEV das regiões do MB, MS e ZTA foram analisadas e não foram observados precipitados entre os passes de solda. A Figura 27 é referente à microestrutura do MB, na qual é possível notar que não há indícios de fases intermetálicas (Fig. 15a) e (Fig. 15b) após ataque de 15 segundos (ASTM A923, 2003). Entretanto, nota-se um destacamento da fase γ sobre a fase α , sendo a interface entre as duas fases atacada pontualmente. A região escura que se vê na imagem é a sombra da região γ sobre a região da α .

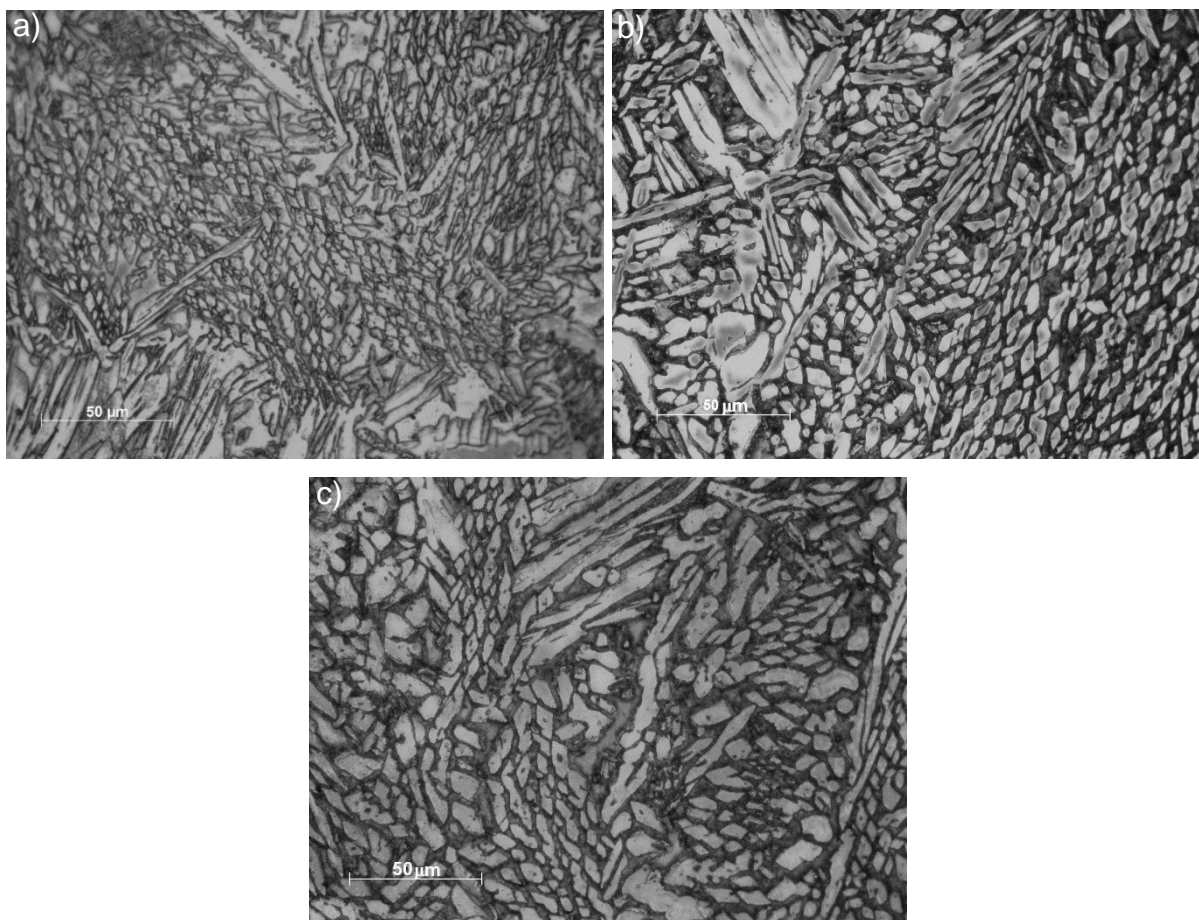
Figura 27 – a) MO do MB, e; b) MEV do MB, ambos com ataque eletrolítico de NaOH.



Fonte: Autoria própria.

Nas regiões A, B e C do MS, Figura 28 (a), (b) e (c), respectivamente, após ataque eletrolítico de 10 segundos não se observou a presença de fases intermetálicas por MO (ASTM A923, 2003). Por meio das imagens obtidas por esta análise, pode-se apenas constatar-se o refinamento da microestrutura presente com magnificação de 500x.

Figura 28 - Ataque eletrolítico com NaOH no MS da junta soldada; a) MO do MS (A), b) MO do MS (B) e, c) MO do MS (C).

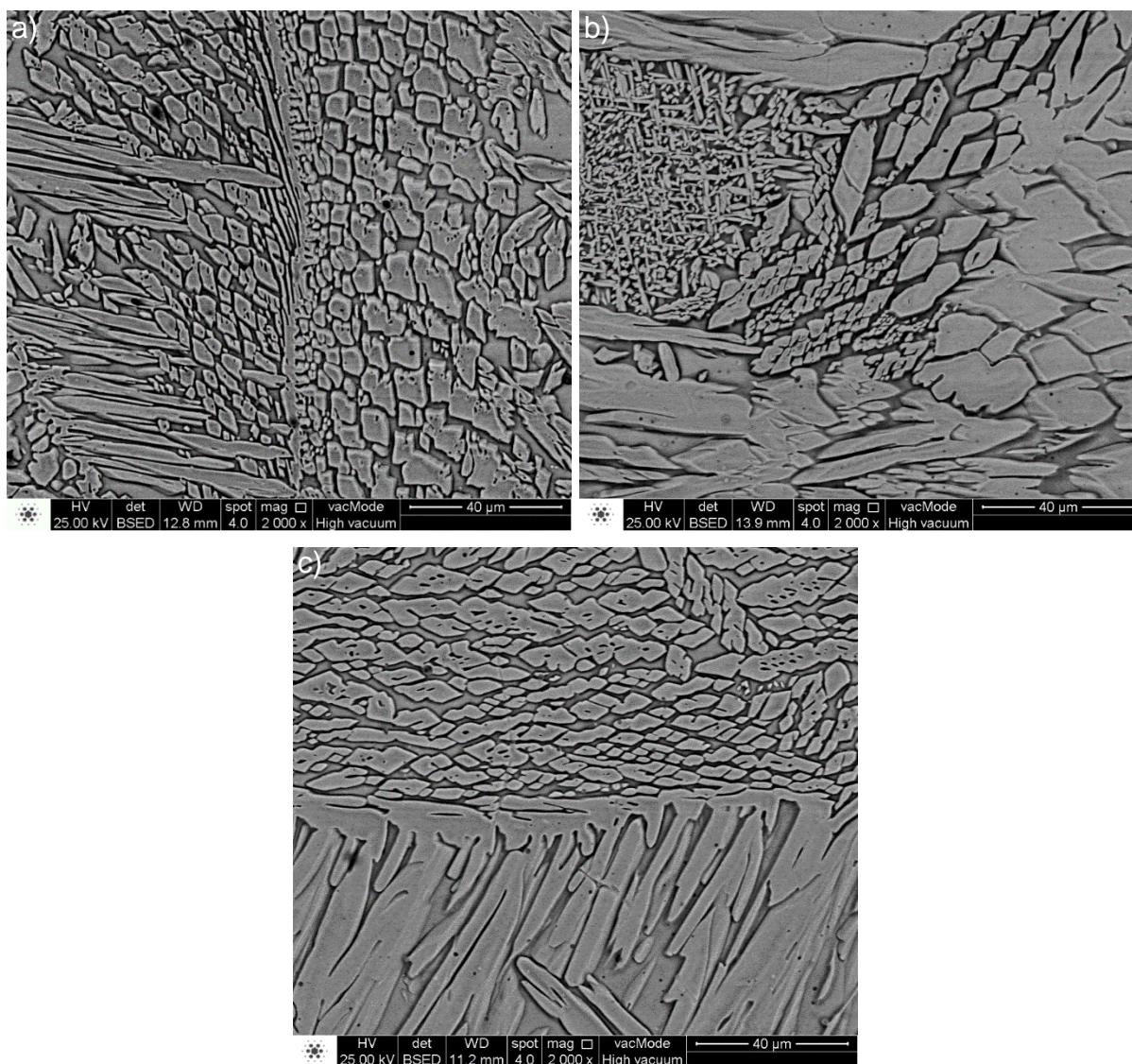


Fonte: Autoria própria.

Estas amostras foram analisadas no MEV para verificação da presença de fases intermetálicas. Toda a região do MS, desde a raiz ao topo de solda não apresenta visualmente a presença de fases intermetálicas ou precipitados, segundo a ASTM A923 – 08 (2003). O comportamento do MS é semelhante ao do MB, onde pode ser notado apenas um relevo da fase γ em relação a fase α . Ainda, é possível visualizar um degrau na interface das fases, assim como foi visto no MB. As imagens do MEV das regiões A, B e C do MS podem ser vistas nas Figuras 29.

As presenças de fases intermetálicas são dificilmente vistas apenas com ataques eletrolíticos seguidos pela análise em MEV devido aos baixos percentuais de precipitados em uma amostra cuja a solda realizada é controlada. A precipitação das fases intermetálicas, ainda que em pequenas frações, pode provocar a perda parcial da resistência a corrosão (SEDRIKS, 1996).

Figura 29 - Ataque eletrolítico com NaOH no MS da junta soldada. a) MEV do MS (A), b) MEV do MS (B) e, c) MEV do MS (C).



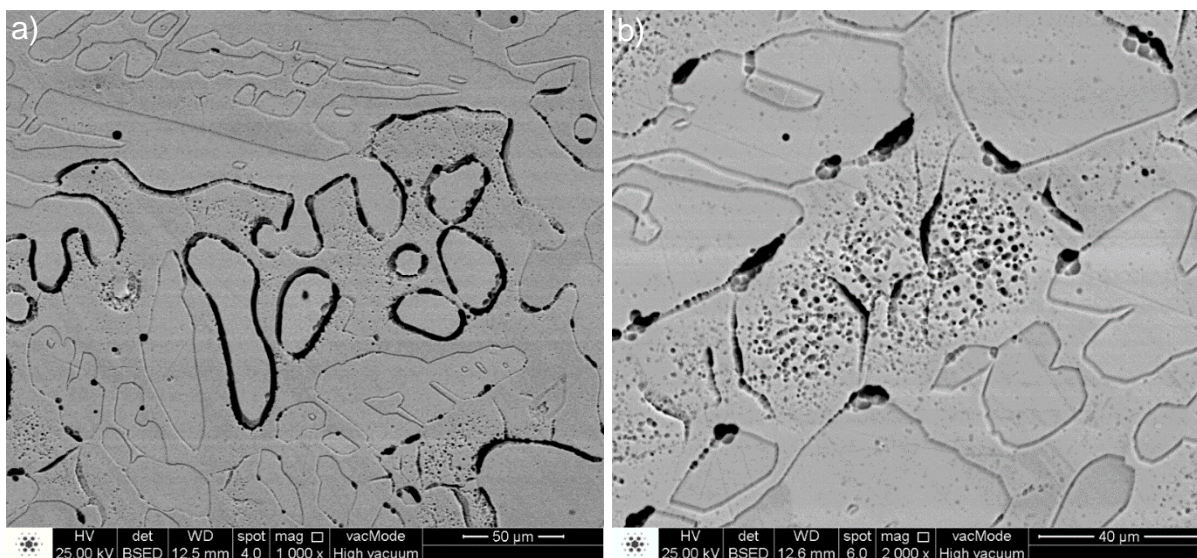
Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Susceptibilidade à corrosão e Sensitização

As imagens do MB foram coletadas após 30 segundos de ataque eletrolítico. É possível notar um ataque (região escura) ao redor dos grãos de γ , sinalizando o ataque nos contornos de fases em direção à fase α .

Quando a microestrutura do MB é analisada por meio do MEV é possível notar a ocorrência de corrosão pontual em alguns contornos de fase. Por toda a microestrutura é visto a sensitização dos contornos de grãos pela presença de *ditches*, segundo a norma ASTM A262 (2014), como visto na Figura 30.

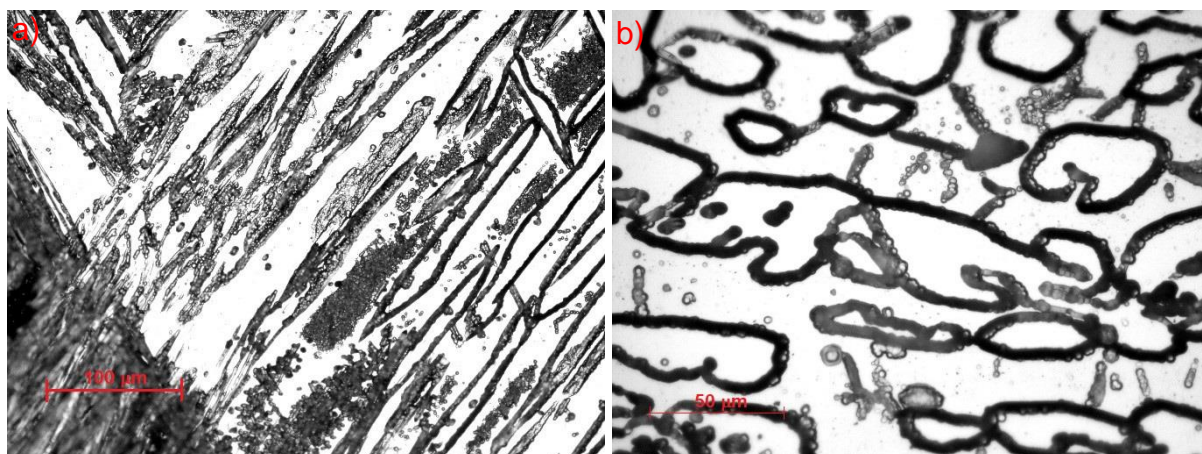
Figura 30 - MEV da região do MB com ataque eletrolítico em oxálico.



Fonte: Autoria própria.

NA ZTA, o ataque eletrolítico com o tempo de 30 segundos revelou uma microestrutura com diferentes tamanhos de grãos. Nas imagens com aumento de 200x não é possível a visualização e constatação da corrosão pontual nos contornos de fase e de grão. Com o aumento de 500x, nota-se uma interface dos contornos de fases com coloração escura, além do ataque nos grãos da ferrita, onde a sensitização percorre todo o grão da α , visto na Figura 31.

Figura 31 - MO da região da ZTA com ataque eletrolítico em ácido oxálico com ampliação de 200x e 500x.



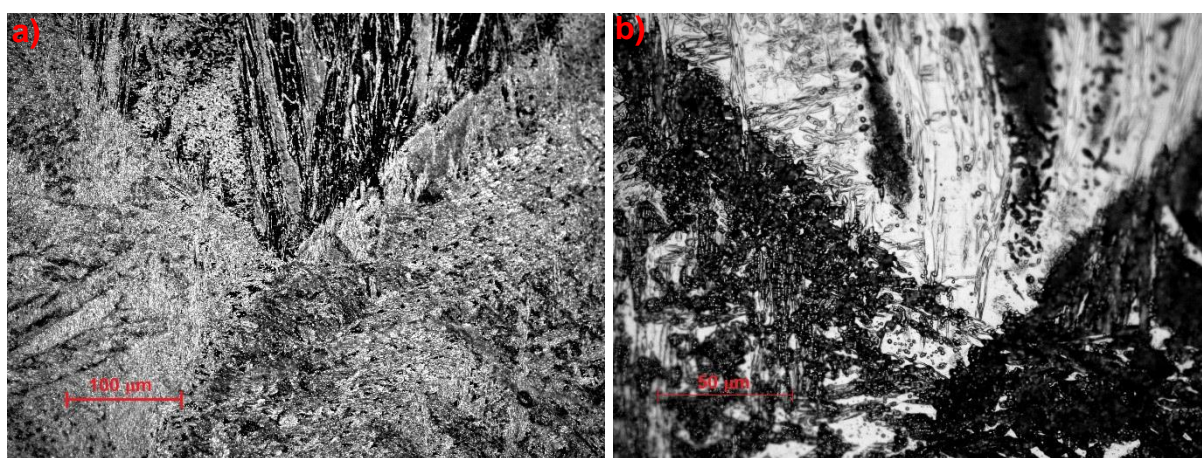
Fonte: Autoria própria.

A ZTA é uma região onde encontram-se as maiores quantidades de α do material. Devido a influência dos ciclos térmicos do processo de soldagem a

microestrutura desta região é alterada contendo grãos maiores em relação ao MB (TAN et al., 2012). Em relação à sua resistência à corrosão, a sensitização por toda a microrregião envolvendo contornos de grãos da α é pronunciada.

Para a região A do MS não se obteve resultados com o ataque eletrolítico 10 segundos. Esta região contém microestruturas diferentes, nas quais são: MB, ZTA e MS. Na Figura 33, podemos ver as 3 regiões, destacadas com tons de preto e branco diferentes.

Figura 32 – MO da região do MS (A) com ataque eletrolítico em oxálico com ampliação de 200 e 500x.

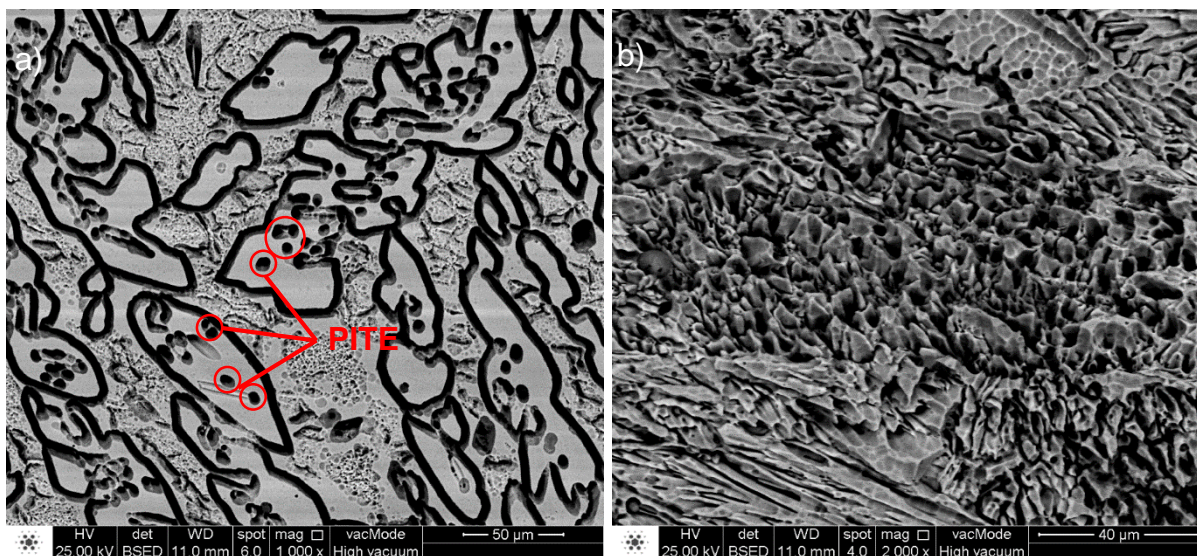


Fonte: Autoria própria.

Com a realização do MEV na amostra da região A do MS a região apresenta diferentes microestruturas. Na Figura 34, pode-se ver uma região menos atacada e uma região mais atacada com o ataque eletrolítico. Estas regiões revelam a presença de *ditches* na sua microestrutura nos contornos de fase e nos contornos de grãos da α , assim como a presença de pite espalhados por todo o material analisado nesta amostra.

Esta região é a primeira a ser soldada, na qual passa por mais ciclos térmicos quando comparado à uma região de topo de solda. O refinamento microestrutural e formação da microestrutura é fator de dificuldade da análise. Assim como visto na Figura 2, os grãos são precipitados aleatoriamente no material considerando uma região em três dimensões, o mesmo pode ser visto na Figura 34.

Figura 33 – MEV da região do MS (A) com ataque eletrolítico em oxálico.

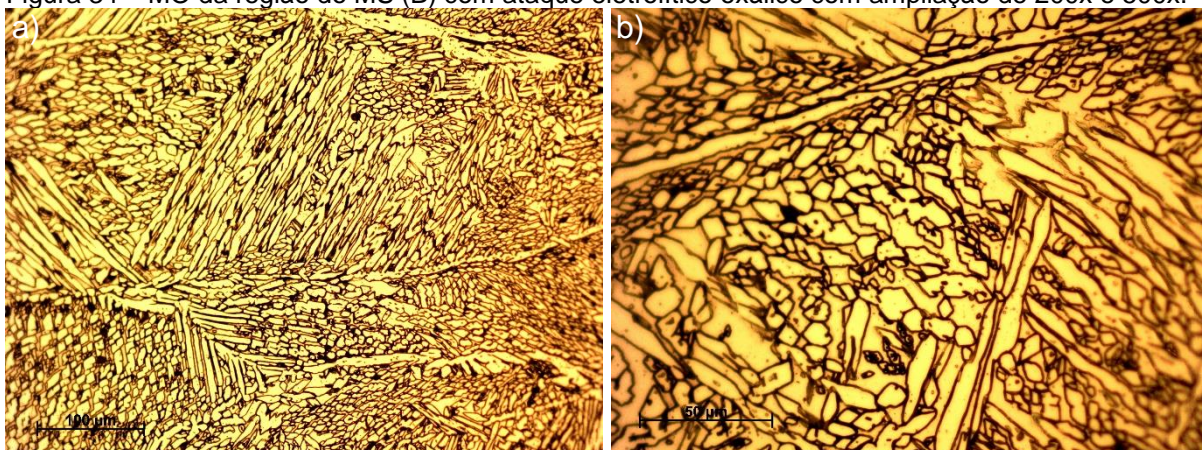


Fonte: Autoria própria.

Na região B do MS, visto na Figura 35, nota-se a sensitização de acordo com a norma ASTM A262 (2014), a partir de 10 segundos de ataque. Nos contornos de fases e de grão da α há um escurecimento da região onde há o ataque. Nas imagens obtidas por MEV observa-se *ditches* por toda a superfície desta amostra, como visto na Figura 36.

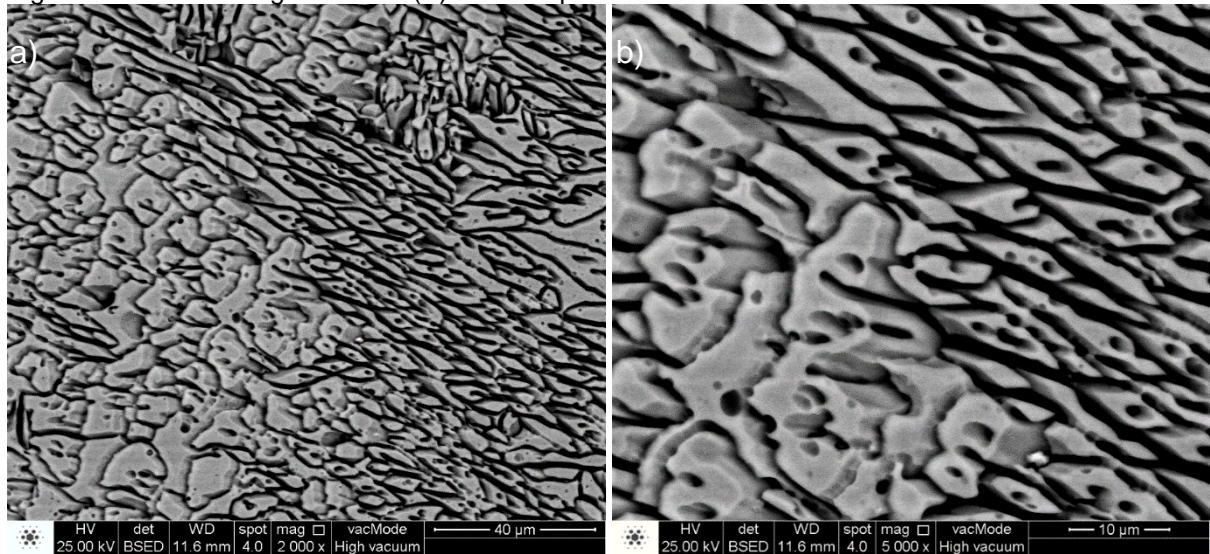
O mesmo comportamento da região B do MS é observado para a região C, visto na Figura 37, com o tempo de ataque eletrolítico de 10 segundos. Em comparação às duas regiões, a região C do MS contém tamanho de grãos da fase γ maiores quanto aos grãos da γ da região B. Isto é devido ao processo de soldagem, na qual a região C não passa por reaquecimento de sua microestrutura.

Figura 34 – MO da região do MS (B) com ataque eletrolítico oxálico com ampliação de 200x e 500x.



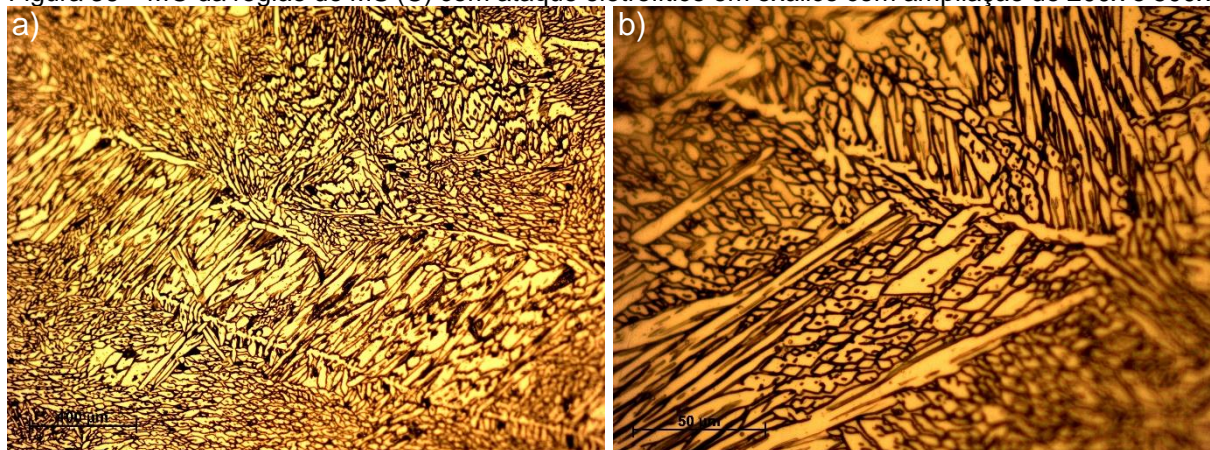
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - MEV da região do MS (B) com ataque eletrolítico em oxálico.



Fonte: Autoria própria.

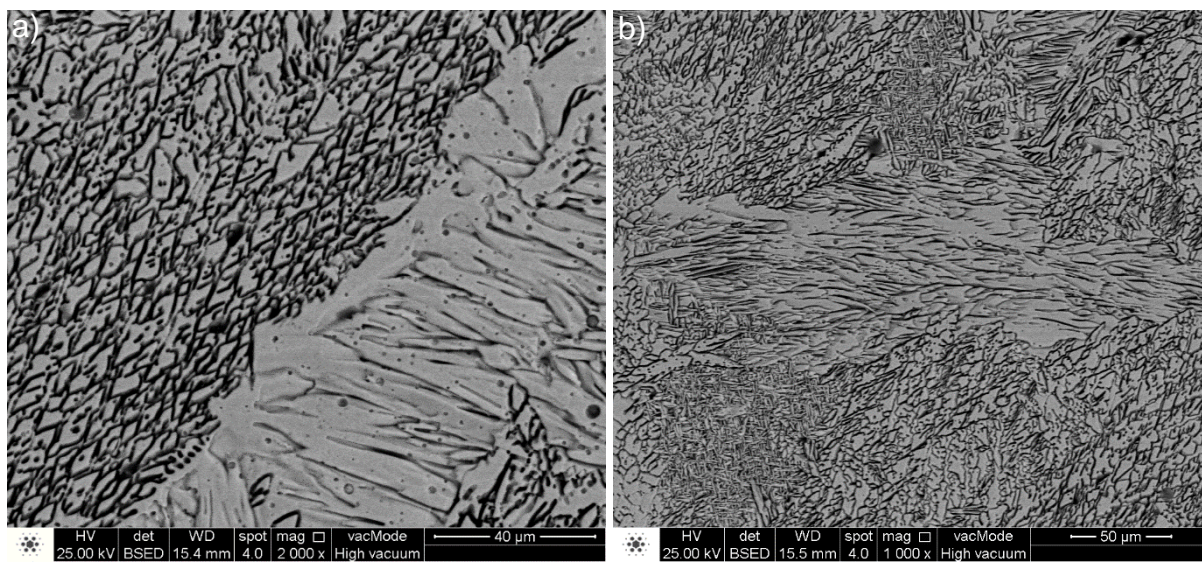
Figura 36 – MO da região do MS (C) com ataque eletrolítico em oxálico com ampliação de 200x e 500x.



Fonte: Autoria própria.

Analisando a região a partir das imagens de MEV, observa-se que nas regiões onde há grande quantidade de fase γ com grãos maiores, a presença de *ditches* é menor quando comparada a regiões onde há um maior refinamento microestrutural. Estas regiões com grãos menores de α apresentam *ditches* contornando a fase γ , apresentando a sensitização na amostra (ASTM A262, 2014), como pode ser visto na Figura 38.

Figura 37 - MEV da região C do MS.



Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÕES

- Utilizando as técnicas para identificação e caracterização de fases por contraste de imagem e por ferritoscópico, observou-se que não houve a precipitação de fases deletérias onde não foi possível identificar devido a baixa divergência de valores encontrados entre as duas técnicas para o MB. Para o MS, a técnica por meio da quantificação de fases apresenta valores contrários aos do ferritoscópico devido à complexidade e refinamento microestrutural desta região. Para a ZTA, é possível afirmar que existe a precipitação de fases devido a diferença entre os valores analisados.

- Analisando os valores encontrados de microdureza, o MB tem os menores valores de microdureza. Para a ZTA, valores intermediários de dureza são apresentados devido ao refinamento microestrutural e à possíveis precipitados ainda que indetectáveis pela análise. No MS os valores de dureza são maiores comparados aos de outras regiões devido ao refinamento microestrutural desta região e pela maior quantidade de austenita presente. Comparando apenas o MS, medidas de microdureza na raiz são maiores do que no topo e meio, devido à raiz ser uma solda TIG e o preenchimento por solda SMAW.

- Não foi possível identificar a presença de fases intermetálicas por meio das técnicas utilizadas de quantificação de fases e ataque eletrolítico visto por MO e MEV para todas as regiões da junta soldada. É verificado o refinamento microestrutural da junta soldada. No MB, encontra-se como uma região isenta dos efeitos de soldagem. Na ZTA, encontra-se apenas o refinamento microestrutural. No MS, observa-se a diferença microestrutural entre as regiões da solda e em relação aos seus passes, com maior refinamento na região da raiz de solda e com menor refinamento no topo de solda. Para esta análise, a amostra é aceita segundo a norma ASTM A923 pois não apresenta fases intermetálicas.

- A sensitização ocorre por toda a amostra. No MB, apenas alguns contornos de fases e de grãos da δ apresentaram sensitização. Na ZTA, é possível visualizar a sensitização nos contornos de fase e em alguns contornos de grãos da fase α . Para o MS, todas as interfases apresentaram sensitização, não sendo possível observar a sensitização nos contornos de grãos da fase α . Em todas as regiões, é possível constatar a sensitização de maneira qualitativa e não quantitativa. Para esta

análise, a amostra é rejeitada de acordo com a norma ASTM A262 pois apresenta sensitização.

- É possível por meio das imagens inferir que o material quando exposto à ambientes corrosivos sofre sensitização e que esta corrosão pontual leva a amostra da junta soldada a susceptibilidade à corrosão intergranular, gerando ao material uma fratura intergranular frágil.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo e verificação de precipitados de fases intermetálicas por meio de ataques eletrolítico a partir de soluções mais agressivas e maior tempo de exposição.
- Estudo e verificação de precipitados de fases intermetálicas por meio de técnicas de análises como a Difração de Raios-X (DRX) e Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).
- Estudo de análise da susceptibilidade à corrosão intergranular dos passes individuais do MS por meio da análise quantitativa da sensitização pela técnica de Reativação Eletroquímica Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR).

REFERÊNCIAS

ARMAS, I. A.; MOREUIL, S. D. **Duplex Stainless Steels**. London, Hoboken: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). A262 - 15 - Practice A: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels¹. p. 1–20, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). A923 - 08: Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels¹. p. 1-10, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E562 - 11: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. **Practice**, n. C, p. 1–7, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E407 – 07ε1: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. **Astm**, v. i, n. November, p. 1–21, 2015.

ATAMERT, S. .; KING, J. E. Intragranular nucleation of austenite. **Z. Metallkde**, v. 82, n. 3, p. 230–239, 1991.

BAE, S. H.; LEE, H. W. Effect of intermetallic precipitation on the properties of multi passed duplex stainless steel weldment. **Journal of Korean Institute of Metals and Materials**, v. 58, n. 8, p. 631 - 636, 2014.

BERNHARDSSON, S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. Conference Duplex Stainless Steels'91. **Anais...** Beaune Bourcogne, France: 1991.

BRANDI, S. D.; LIPPOLD, J. C.; LIN, W. The corrosion resistance of simulated multipass welds of duplex and super-duplex stainless steels. Conference Duplex Stainless Steels'97. **Anais...**1997.

BYUN, T. S. et al. Thermal Aging Phenomena in Cast Duplex Stainless Steels. **Jom**, v. 68, n. 2, p. 507–516, 2016.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1214 - 1219, 2009.

FISCHER, H. **Catalogo do Ferritoscopio modelo MP 30E**. Disponível em: <<http://ndtsupply.com/fischer-technology-ferritescope-mp30e.html>>. Acesso em: 7 nov, 2017.

FOLKHARD, E. et al. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Kapfenberg: Springer-Verlag Wien New York, 1998.

FORGAS J. A.; OTUBO, J.; MAGNABOSCO, R. Ferrite quantification methodologies

for duplex stainless steel. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 8, n. 3, p. 357 - 362, Jul-Sep. 2016.

GARZÓN, C. M.; RAMIREZ, A. J. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. **Acta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 3321–3331, 2006.

GUNN, R. N. **Duplex stainless Steels: Microstructure, properties and applications**. 1. ed. Abington, Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd, 1997.

HIGA, S. M. **Avaliação da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas da junta soldada de aço inoxidável duplex**. 2015. 105f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciência Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2016.

JINLONG, L. et al. Influence of sensitization on microstructure and passive property of AISI 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 104, p. 144–151, 2016.

KANG, D. H.; LEE, H. W. Effect of different chromium additions on the microstructure and mechanical properties of multipass weld joint of duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 2012.

KANG, D. H.; LEE, H. W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, v. 74, p. 396 - 407, 2013.

KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, p. 113 - 121, 2013a.

KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, p. 343 - 351, 2013b.

LACERDA, J. C. de; CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride. **Materials Science and Engineering**, v. A648, p. 428–435, 2015.

LIU, H. Y.; HSIEH, R. I.; TSAI, W. T. Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, n. 1, p. 33–42, 2002.

LIPPOLD, C. J.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel**. New Jersey John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005.

LLORCA-ISERN, N. et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, p. 20 - 29, 2016.

LO, K. H. et al. Correlation between AC magnetic susceptibility and pitting behaviour of sigma-phase containing duplex stainless steel. **Materials**, v. 62, n. 6, p. 371–378, 2015.

MBURU, S. et al. Effect of aging temperature on phase decomposition and mechanical properties in cast duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering**. v. A690, p. 365 - 377, 2017.

MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 56, p. 355 - 362, 2006.

MIRSHEKARI, G. R. et al. Microstructure and corrosion behavior of multipass gas tungsten arc welded 304L stainless steel. **Materials and Design**, v. 55, p. 905–911, 2014.

MOHAMMED, G. et al. Effects of Heat Input on Microstructure, Corrosion and Mechanical Characteristics of Welded Austenitic and Duplex Stainless Steels: A Review. **Metals**, v. 7, n. 2, p. 39, 2017.

MOOJEN, R. G. et al. Efeitos da taxa de resfriamento na soldagem do aço API 5L-X80. **Soldagem e Inspeção**, v. 20, n. 1, p. 68–80, 2015.

MORAIS, L. DA C.; SANTOS, D. C. DOS; MAGNABOSCO, R. Estudo do Grau de Sensitização do Aço Inoxidável UNS S31803 por Ensaio de Reativação Potenciodinâmica de Duplo Loop. 68º Congresso Anual da ABM. **Anais...** p. 146 - 157, July, 2015.

MUTHUPANDI, V. et al. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering**. v. A358, p. 9 -16, 2003.

NILSSON, J. O. .; KARLSSON, L. .; ANDERSSON, J. O. Formazione ed effetto dell' austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e Superduplex. **L' acciaio Inossidabile**. n.1, p1. 18-22, 1994.

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. 7, p. 545–554, 1993.

NUNES, E. B. et al. Efeito da Energia de Soldagem sobre a Microestrutura e Propriedades Mecânicas da Zona Afetada pelo Calor de Juntas de Aço Inoxidável Duplex. **Consolda 2010**. v. 16, n. 03, p. 223–231, 2011.

NUNES, E. B. et al. Influência da Energia de Soldagem na Microestrutura e na Microdureza de Revestimentos de Aço Inoxidável Duplex. **Consolda 2011**. v. 17, n. 2, p. 114–122, 2012.

OH, K. et al. Observation of passive films on Fe-20Cr-xNi (x=0, 10, 20wt.%) alloys using TEM and Cs-corrected STEM-EELS. **Corrosion Science**, v. 79, p. 34–40, 2014.

OLSSON, C.-O. .; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1093–1104, 2003.

PARDAL, J. M. et al. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, n. 3, p. 165–172, 2009.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 65 - 71, 2007.

RAHMANI, M.; EGHLIMI, A.; SHAMANIAN, M. Evaluation of microstructure and mechanical properties in dissimilar austenitic/super duplex stainless steel joint. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 10, p. 3745 - 3753, 2014.

RAMÍREZ, A. J. L. **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. 151f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais., São Paulo, 1997.

RAMÍREZ, A. J. L. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 241f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais., São Paulo, 2001.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2 edition ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

SILVA, A. Efeito da Temperatura de Solubilização na Precipitação de Fase Sigma de um Aço Inoxidável Superdúplex. p. 55, 2011.

TAKEI, T.; YABE, M.; WEI, F.-G. Effect of cooling condition on the intergranular corrosion resistance of UNS S32506 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 112, p. 80–89, 2017.

TAN, H. et al. Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 55, p. 368 - 377, 2012.

TAVARES, S. S. M. et al. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 129 - 133, 2010.

TAVARES, S. S. M.; DE CASTRO, J. L. G.; CORTE, R. R. A.; SOUZA, V. M.; PARDAL, J. M. Detecção de Pequenos Teores de Fase Sigma e Avaliação dos seus Efeitos na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex Uns S31803. *Engevista (UFF)*, v.8, p.77–82, 2006.

UREÑA, A. . et al. Weldability of a 2205 duplex stainless steel using plasma arc welding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 182, p. 624–631, 2007.

VERMA, J.; TAIWADE, R. V. Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments: A review. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 25, p. 134–152, 2017.

WAINER, E.; BRANDI, S. D.; MELLO, F. D. H. DE. **Soldagem: processos e metalurgia**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

WANG, J. et al. Effect of welding process on the microstructure and properties of dissimilar weld joints between low alloy steel and duplex stainless steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 6, p. 518–524, 2012.

ZOU, Y.; UEJI, R.; FUJII, H. Mechanical properties of advanced active-TIG welded duplex stainless steel and ferrite steel. **Materials Science and Engineering**. v. A620, p. 140 - 148, 2014.