

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

RODRIGO SOARES DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DO EFEITO DA TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO, DO
TIPO DE CORRENTE E DO GÁS DE PROTEÇÃO NA SOLDAGEM DE CHAPAS
FINAS DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803**

VITÓRIA
2016
RODRIGO SOARES DOS SANTOS

INFLUÊNCIA DO EFEITO DA TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO, DO TIPO DE CORRENTE E DO GÁS DE PROTEÇÃO NA SOLDAGEM DE CHAPAS FINAS DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macedo.

Coorientador: Prof. Dr. Temistocles de Sousa Luz

VITÓRIA

2016

RODRIGO SOARES DOS SANTOS

INFLUÊNCIA DO EFEITO DA TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO, DO TIPO DE CORRENTE E DO GÁS DE PROTEÇÃO NA SOLDAGEM DE CHAPAS FINAS DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovado em ____ de _____ de 2016.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Marcelo Camargo Severo de Macêdo, Dr.
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Temístocles de Sousa Luz, Dr.
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-Orientador

Prof. Olga Liskevych, Dr
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador interno

Juan Manuel Pardal, Dr..
Universidade Federal Fluminense
Examinador externo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter orientado minha vida, ter me dado saúde e permitido que mais essa etapa fosse alcançada.

As minhas duas Mães, Geralda Glória Soares dos Santos (in memoriam) a quem devo a vida, e Júlia Trindade da Silva pelo seu carinho, zelo e amor.

A minha irmã e demais familiares.

A todos os professores que tive durante minha vida escolar, em especial aos Mestres e Doutores que convivi durante a Graduação e o Mestrado.

Aos amigos e colegas de que de forma direta ou indireta muito me ajudaram.

Ao meu orientador professor Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

Ao meu coorientador professor Dr. Temístocles de Sousa Luz

Ao engenheiro Yukio Nishida.

Ao técnico Carlos Alberto Rosa Neto e o engenheiro Nathan Fantecelle Strey do TRICORRMAT.

Aos monitores Marcelo e Jeferson do laboratório de Soldagem

Aos funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.

A CAPES pelo apoio financeiro dado ao projeto.

RESUMO

A necessidade de materiais que combinem elevada resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas faz com que o aço inoxidável duplex UNS S31803 tenha grande empregabilidade em ambientes de corrosão severa, como por exemplo, indústria petroquímica, de celulose, termoelétrica, naval entre outras. A soldagem de tal material é necessária tanto na montagem quanto no reparo de equipamentos, contudo ainda apresenta algumas dificuldades tecnológicas, como a precipitação de fases deletérias. Isso se torna mais complexo quando se trabalha com chapas finas, onde é difícil o controle do fluxo de calor, bem como o balanço microestrutural (α e γ) e a incidência das fases deletérias. Assim o presente trabalho tem por objetivo avaliar amostras de chapas finas do aço inoxidável duplex UNS S31803, submetidas ao processo de soldagem GTAW autógeno com pré-aquecimento no intuito de viabilizar um melhor controle da zona fundida. Para tanto variou-se o tipo de corrente (convencional e pulsado), a temperatura de pré-aquecimento e o gás de proteção. Foram avaliados o balanço α/γ e realizados ensaios de duplo ciclo de reativação eletroquímica potenciodinâmica (DL-EPR) para avaliar a resistência à corrosão dessa região. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Verificou-se que o tipo de corrente, a temperatura de pré-aquecimento e o gás de proteção influenciaram no balanço microestrutural, bem como na resistência à corrosão.

Palavras Chaves: Aço Inoxidável Duplex UNS S31803, soldagem GTAW, temperatura de pré-aquecimento, Corrosão

ABSTRACT

The necessity of materials that combine high corrosion resistance and good mechanical properties make the duplex stainless steel UNS S31803 widely used in corrosion environments, such as petrochemical industry, marine and others. Their weldability necessary for mounting and repairing equipment, still have many technological difficulties, such as precipitation of deleterious phases and alteration of ferrite/austenite balance. It becomes more complex when is difficult to control the heat flux. This work has the purpose to evaluate samples of duplex stainless steel UNS S31803 of thinness, subjected to GTAW weld process without filler metal with preheating in order to enable better control of the fusion zone. Experiments were conducted varying current (convectional and pulsed) and temperature of the preheating stage. Test of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation was also performed in order to study the corrosion resistance in this region. The balance of ferrite/austenite was accounted and the microstructural characterization was evaluated by optical microscopy and scanning electron microscopy (MEV). It was concluded that changing the types of current, the shielding gas and the temperature of preheating influenced the microstructural balance and corrosion resistant.

Keywords:Duplex Stainless Steel UNS S31803, GTAW Welding, temperature of preheating Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Microestrutura típica na condição comercial do aço duplex (CHEN et al. 2001).	20
Figura 2- Diagramas pseudobinários de fases com teor de fase ferrita constante na faixa de 10 a 90% de Fe (SHEK et al. 1996).	21
Figura 3- Diagrama de fase pseudo-binário do Fe–Cr–Ni em seção com 70% Fe (adaptação de STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007)	23
Figura 4- Efeito dos elementos de liga na precipitação de fases (adaptação de LIPPOLD, 2005)	25
Figura 5- Diagrama TTP do aço UNS S32205 (adaptação de HERBSLED apud SEDRIKS)	25
Figura 6- Montagem usual de uma soldagem GTAW (Adaptado de MODENESI, 2011)	30
Figura 7- Detalhe da região de soldagem GTAW (Adaptado de MODENESI, 2011)	31
Figura 8- Representação de alguns parâmetros de soldagem pelo processo GTAW pulsado (adaptação de YOUSEFIEH et al, 2011)	33
Figura 9– Ilustração retratando a cinética de transformação de fase e a interação da curva de resfriamento de uma solda de aço inoxidável duplex (WANG et al, 2006).	34
Figura 10– Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRIKS, 1996).	37
Figura 11–Esquema da curva de polarização do ensaio DL-EPR em um material sensitizado (SEDRIKS, 1996)	40
Figura 12- Tira do aço UNS S31803 na condição como recebida	41
Figura 13- Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho	42
Figura 14– Aquecedor cônico utilizado neste trabalho	43
Figura 15– (a)Suporte para chapas; (b) Tela de aquisição de dados do software Labview.	43
Figura 16– Curva de aquecimento das chapas	44
Figura 17– Esquemático utilizado na soldagem das chapas	45

Figura 18– (a) Fonte de soldagem DigiPlus A7– IMC Soldagem; (b) Tartilope V2.....	45
Figura 19– Esquema simplificado do sistema do reservatório de gás.....	46
Figura 20– Amostra Soldada.....	48
Figura 21- (a) Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador; (b) Célula eletroquímica.....	50
Figura 22– Regiões de realização dos Ensaio DL-EPR.	50
Figura 23– Amostra utilizada no ensaio DL-EPR, mostrando as regiões ensaiadas e suas dimensões.	51
Figura 24– (a) Esquemático para ataque por imersão das amostras; (b) Microscópio óptico.	52
Figura 25- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).	53
Figura 26– Imagem do software SVRNA	54
Figura 27– Microestrutura do material como recebido	55
Figura 28– Microestrutura da região soldada da amostra PAr2 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C).....	56
Figura 29– Metalografia da zona fundida a) Amostra NArTa (Amostra soldada com corrente convencional, Ar puro e sem pré-aquecimento); b) Amostra NAr3 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 300°C)	57
Figura 30– Metalografia da zona fundida a) Amostra PArTa (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro, sem pré-aquecimento); b) Amostra PAr3 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 300°C).	57
Figura 31– Metalografia da zona fundida a) NAr2 (Amostra soldada com corrente convencional, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C); (b) PAr2 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C)	58
Figura 32– Microestrutura da região soldada com a proteção de Ar + 10% N ₂	58
Figura 33– Região da ZTA para as amostras soldadas; (a) PAr2 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C; (b) PNTa (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar+10%N ₂ sem pré-aquecimento).....	59

Figura 34– Região da ZTA para amostra NN2 (Amostra soldada com corrente convencional, Ar +10%N ₂ com pré-aquecimento de 200°C).....	60
Figura 35– Avaliação da fração volumétrica da austenita para os ensaios realizados.....	61
Figura 36– Correlação entre o tipo de corrente e a temperatura de pré-aquecimento sobre a fração volumétrica de austenita utilizando argônio puro como proteção	63
Figura 37– Correlação entre o tipo de corrente e a temperatura de pré-aquecimento sobre a fração volumétrica de austenita utilizando argônio com 10% de N ₂ como proteção.....	63
Figura 38– Curva característica do ensaio DL-EPR para o material como recebido	64
Figura 39- Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PAr2 (Corrente pulsada, Ar puro, pré-aquecimento de 200°C e presença de “ombro”) na região do metal de base	65
Figura 40– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PN3 (Corrente pulsada, Ar+10%N ₂ , pré-aquecimento de 300°C e presença de “ombro”) na região do metal de base.....	66
Figura 41– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra NN3 (Corrente convencional, Ar+10%N ₂ , pré-aquecimento de 300°C e presença de “ombro”) na região do metal de base	66
Figura 42– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PNTa (Corrente pulsada, Ar +10%N ₂ , sem pré-aquecimento e presença de “ombro”) na região da ZTA.....	68
Figura 43– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PNTa (Corrente pulsada, Ar +10%N ₂ , sem pré-aquecimento e presença de “ombro”) na região da ZTA.....	68
Figura 44–Extensão da ZTA.....	69
Figura 45– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PAr2 (Corrente pulsada, Ar puro, pré-aquecimento de 200°C, 13,06% de austenita, presença de pequeno “ombro” e pico de reativação) na região da zona Fundida.....	70
Figura 46– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra NArTa (Corrente Convencional, Ar puro, sem pré-aquecimento, 7,9% de	

austenita, presença de pequeno “ombro” e pico de reativação) na região da Zona Fundida	70
Figura 47– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra PAr2, mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)	72
Figura 48– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra PAr3 mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)	72
Figura 49– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra NArTa mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)	73
Figura 50– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra NAr2, mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)	73
Figura 51– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra NAr3 mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)	74
Figura 52– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra PArTa	74
Figura 53– Correlação entre o tipo de corrente e a temperatura de pré-aquecimento sobre Ir/Ia utilizando argônio puro como proteção	75
Figura 54– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra NN2 (Corrente convencional, Ar+10%N ₂ , pré-aquecimento de 200°C, 46,83% de austenita) na zona fundida	76
Figura 55— Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PNTa (Corrente pulsada, Ar+10%N ₂ , sem pré-aquecimento 47,44% de austenita) na zona fundida	77
Figura 56– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra NN3, onde não se observa a presença de Nitretos de Cromo	78
Figura 57- Curva característica do ensaio DL-EPR para amostras soldadas com Ar puro na região do metal de base :(a) Amostra PAr3; (b) Amostra NAr2; (c) Amostra NAr3; (d) Amostra PArTa; (e) Amostra NArTa.....	90
Figura 58- Curva característica do ensaio DL-EPR para amostras contendo N ₂ no gás de proteção na região do metal de base: (a) Amostra PN2; (b) Amostra NN2; (c) Amostras PNTa; (d) Amostra NNTa.....	91
Figura 59- Curva característica do ensaio DL-EPR na ZTA para amostras soldadas com Ar puro: (a) Amostra PAr2; (b) Amostra PAr3; (c) Amostra NAr2; (d) Amostra PArTa; (e) Amostra NArTa.....	94

Figura 60- Curva característica do ensaio DL-EPR na ZTA para amostras contendo N ₂ na proteção gasosa:(a) Amostra PN2 (b) Amostra PN3; (c) Amostra NN2; (d) Amostra NN3; (e) Amostra NNTa.....	95
Figura 61- Curva característica do ensaio DL-EPR para amostras soldadas com Ar puro na ZF: (a) Amostra PAr3; (b) Amostra NAr2; (c) Amostra NAr3; (d) Amostra PArTa.....	96
Figura 62- Curva característica do ensaio DL-EPR na ZF para amostras contendo N ₂ na proteção gasosa: (a) Amostra PN2; (b) Amostra PN3; (c) Amostra NN3; (d) Amostra NNTa.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química fornecida pelo fabricante (% em massa).....	41
Tabela 2– Temperatura x Tempo de aquecimento.....	44
Tabela 3– Parâmetros de Soldagem utilizados	47
Tabela 4– Codificação dos ensaios.....	48
Tabela 5– Esquemático de realização dos ensaios DL-EPR	51
Tabela 6 – Resultado da fração volumétrica da austenita na região fundida	60
Tabela 7 – Resultado do Ensaio DL-EPR na zona fundida para as amostras soldadas com Ar puro.	71
Tabela 8-Resultado do Ensaio DL-EPR para a região do metal de base.....	92
Tabela 9- Resultado do ensaio DL-EPR para a região da ZTA.....	93
Tabela 10-Resultado do ensaio DL-EPR para a região da Zona Fundida para proteção gasosa contendo 10%N.	93

LISTA DE ABREVIATURAS

AI – Aço Inoxidável

AIA – Aço Inoxidável Austenítico

AID – Aço Inoxidável Duplex

AIF – Aço Inoxidável Ferrítico

ASTM – *“American Society for Testing and Materials”*

CCGTAW – *“Continuous Current Gas Tungsten Arc Welding”*

DL-EPR – *“Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation”*

GDS – Grau de Sensitização

GTAW – *“Gas Tungsten Arc Welding”*

MB- Metal Base

MO – Microscópio Óptico

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

OCP- Open Circuit Potencial

PCGTAW – *“Pulsed Current Gas Tungsten Arc Welding”*

SL-EPR – *“Simple Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation”*

TIG- soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa

TTP – Tempo-Temperatura-Precipitação

UNS - Unified Numbering System

ZF-Zona Fundida

ZTA- Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	AÇO INOXIDÁVEIS DUPLEX	19
2.1.1	História dos Aços Inoxidáveis Duplex	19
2.1.2	Microestrutura do Aços Inoxidáveis Duplex	20
2.2	PRECIPITAÇÃO DE FASES DELETÉRIAS	24
2.3	SOLDAGEM GTAW	30
2.3.1	Soldagem com Corrente Contínua.....	32
2.3.2	Soldagem com Corrente Pulsada	32
2.3.3	Energia de Soldagem	34
2.3.4	Gás de proteção	35
2.4	CORROSÃO	36
2.4.1	Sensitização.....	36
2.5	ENSAIOS DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA (EPR) 37	
2.5.1	DL-EPR.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	MATERIAIS.....	41
3.2	METODOLOGIA	41
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
3.3.1	Preparação para soldagem.....	42
3.4	SOLDAGEM DAS AMOSTRAS	44
3.4.1	Processo de Soldagem GTAW	46
3.5	ENSAIOS DE CORROSÃO	49
3.5.1	Ensaio DL-EPR	50
3.6	AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL	52
3.6.1	Microscopia óptica	52
3.6.2	Microscopia eletrônica de varredura	53
3.7	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES.....	53

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	55
4.1.1	Material como Recebido	55
4.2	AMOSTRAS SOLDADAS COM AR PURO.....	55
4.3	AMOSTRAS SOLDADAS COM Ar90% N10%.....	58
4.3.1	Zona Termicamente Afetada.....	59
4.3.2	Fração volumétrica das fases	60
4.3.3	Ensaio DL-EPR amostra CR.....	64
4.4	ENSAIO DL-EPR	65
4.4.1	Metal de base	65
4.4.2	ENSAIO DL-EPR REGIÃO DA ZTA.....	67
4.4.3	Ensaio DL-EPR REGIÃO DA ZF.....	69
5	CONCLUSÕES	79
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7	BIBLIOGRAFIA.....	82
	ANEXO 1.....	89
	APÊNDICE A.....	90
	APÊNDICE B.....	91
	APÊNDICE C.....	92
	APÊNDICE D.....	93
	APÊNDICE E.....	94
	APÊNDICE F.....	95
	APÊNDICE G.....	96
	APÊNDICE H.....	97

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são amplamente utilizados em indústrias químicas, alimentícias, naval e vários outros campos devido a uma excelente combinação de boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, o que pode ser associado a um balanço praticamente igual das fases ferrita-austenita. No entanto, na soldagem, tal balanço não se estabelece de uma forma simples. Nesse contexto há a possibilidade de que as características da liga venham a ser minimizadas na região da solda, em função do desequilíbrio quantitativo das fases, em relação ao metal de base (WANG et al, 2006). Na grande maioria das vezes, o balanço ferrita-austenita será alterado quando a liga for submetida a ciclos térmicos de alta intensidade, como na soldagem. Além disso, com as diferentes taxas de resfriamento pode ocorrer a precipitação de fases deletérias, ricas em cromo, deixando as regiões vizinhas empobrecidas desse material o que poderia favorecer a corrosão.

Metodologias têm sido propostas a fim de que tais problemas possam ser minimizados. Segundo Tseng e Chou (2002), processos de soldagem que utilizam a pulsação do sinal, permitem uma mudança microestrutural na zona fundida, promovendo dentre outras, melhoras significativas quanto às características mecânicas da liga soldada. Tomando como referência tal assertiva, o uso de tais procedimentos promoveu o refino da zona fundida de uma solda de aço inoxidável duplex, com base na precipitação da austenita durante o ciclo térmico (WANG et al, 2006).

Os aços inoxidáveis estão sujeitos a vários tipos de corrosão localizada, normalmente esse tipo de corrosão está associada a materiais sensibilizados que sofreram algum tipo de ciclo térmico, seja ele um processo de soldagem ou um tratamento térmico inadequado. Com a mudança microestrutural do metal após soldagem, a resistência à corrosão pode ficar comprometida. Com as diferentes taxas de resfriamento o material pode se tornar sensibilizado, ou seja, poderá haver um empobrecimento em cromo de regiões adjacentes aos precipitados formados. Nitretos de cromo por exemplo, podem se precipitar no interior do grão ferrítico após a realização de um processo de soldagem. Se o teor de ferrita for alto, na zona

fundida e na zona termicamente afetada, devido estarem sujeitas a rápidas taxas de resfriamentos, uma intensa precipitação de nitreto pode ocorrer, devido ao fato do nitrogênio ter baixa solubilidade na ferrita e pouco tempo de se difundir para austenita. Em muitos casos esses nitretos são ricos em cromo e, como consequência podemos ter uma redução da resistência à corrosão (LIPPOLD, 2005).

Alguns fatores influenciam diretamente a formação da austenita bem como a precipitação de fases deletérias, dentre eles o ciclo térmico e a composição química (GUNN, 1997).

Logo, o controle do fluxo de calor durante o resfriamento da região soldada poderá promover uma melhoria no balanço de fases, como visto por Wang et al. (2006), e por conseguinte, melhorar também a resistência à corrosão da região. Assim, no presente trabalho procurou-se avaliar a influência dos parâmetros do processo de soldagem Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803, tomando como referência a soldagem convencional com o processo GTAW (corrente constante). Para tanto, variou-se o tipo de corrente (pulsada e convencional), temperatura de pré-aquecimento, gás de proteção. Aplicou-se a técnica de ciclo duplo para avaliação da resistência à corrosão. Para avaliação microestrutural utilizou-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Observou-se que a temperatura de pré-aquecimento, o gás de proteção e o tipo de corrente apresentaram influência na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. Somente amostras soldadas com Ar puro apresentaram pico de reativação.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar o efeito dos parâmetros do processo de soldagem GTAW na resistência à corrosão localizada do aço inoxidável UNS S31803.

- Correlacionar os parâmetros de soldagem com o grau de sensitização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇO INOXIDÁVEIS DUPLEX

2.1.1 História dos Aços Inoxidáveis Duplex

A primeira referência sobre aço inoxidável duplex surgiu em 1927, quando Bain e Griffith relataram seus resultados em um sistema Fe-Cr-Ni e mencionaram a existência de um campo compreendendo duas fases: austenita e ferrita (LOUREIRO, 2010).

Anos mais tarde as primeiras toneladas de aço duplex foram produzidas e estudadas. Em 1930, a empresa suíça Avesta Jernverk desenvolveu duas ligas de aço duplex: a 453E (com composição de 25% de Cr e 5% de Ni) e a 453S (com composição de 27% de Cr, 5% de Ni e 1,5% de Mo). Os resultados de resistência à corrosão intergranular em testes com águas salinas se mostraram excelentes, e incluíram esses aços na lista de produção da empresa (LOUREIRO, 2010).

Em 1947, uma nova liga duplex, UR50 (contendo 21% de Cr, 7% de Ni, 2,5% de Mo, 1,5% de Cu e 0,07% de N) se tornou padrão nos navios franceses. Nesta época, o controle de oxigênio, enxofre e carbono não era satisfatório e frequentemente os produtos feitos com a liga UR50 apresentavam trincas e eram frágeis (ALVAREZ-ARMAS, 2008; GUNN, 2003).

O tipo de aço inoxidável duplex mais frequentemente usado na década de 1960, segundo ASM HANDBOOK (1990) e GUNN (2003), foi o AISI 329. Nesta época, adições de nitrogênio ainda não eram intencionalmente acrescentadas e este tipo de aço era predominantemente ferrítico. Somente com a introdução dos processos de VOD (*Vacuum Oxygen Decarburisation*) e AOD (*Argon Oxygen Decarburisation*) foi possível produzir aços duplex com baixo teor de enxofre, oxigênio e outros elementos com propriedades controladas (TOTTEN, 2007; GUNN, 2003; ALVAREZ-ARMAS, 2008). Um dos primeiros aços a ser produzido usando estes processos foi o AVESTA 3RE 60. Ele foi introduzido no mercado por volta de 1972 e tinha cerca de 40% em volume de austenita (ASM HANDBOOK, 1990).

Algum tempo depois foi desenvolvido o aço DIN W. Nr. 1.4462, padronizado na Alemanha. Ele possuía alta resistência à corrosão e sua composição é frequentemente empregada hoje em dia (LOUREIRO, 2010).

2.1.2 Microestrutura do Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex devem possuir uma microestrutura formada por duas fases, em uma mistura de cerca de 50% em volume de grãos de austenita e ferrita.

A ferrita, considerada como sendo a matriz para um aço inoxidável duplex e super duplex, consiste de uma fase cristalina composta por célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC) e a austenita, a fase que se precipita normalmente no estado sólido, apresenta célula unitária cúbica de face centrada (CFC) (CALLISTER et al. 2009).

A Figura 1 mostra uma micrografia típica do aço inoxidável duplex obtida por CHEN et al. (2001) na condição comercial mostrando a fase ferrita (cinza escuro) e a fase austenita (cinza claro).

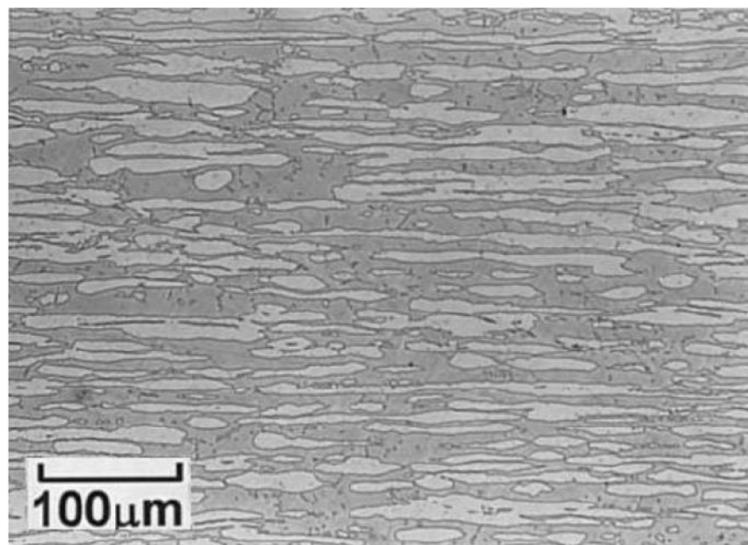


Figura 1- Microestrutura típica na condição comercial do aço duplex (CHEN et al. 2001).

A quantidade de ferrita presente na microestrutura do aço duplex varia com a temperatura, como pode ser visto no diagrama Fe-Cr-Ni da Figura 2, com quantidade de ferro constante. Pequenas adições de elementos de liga também podem alterar a quantidade de ferrita presente na liga. O efeito dessa pequena

adição pode ser visto de acordo com o teor de “Cr equivalente” e “Ni equivalente”, que reflete nos efeitos estabilizadores de ferrita ou austenita. Esses dois parâmetros podem ser usados para estimar o teor de ferrita do diagrama (SHEK et al. 1996).

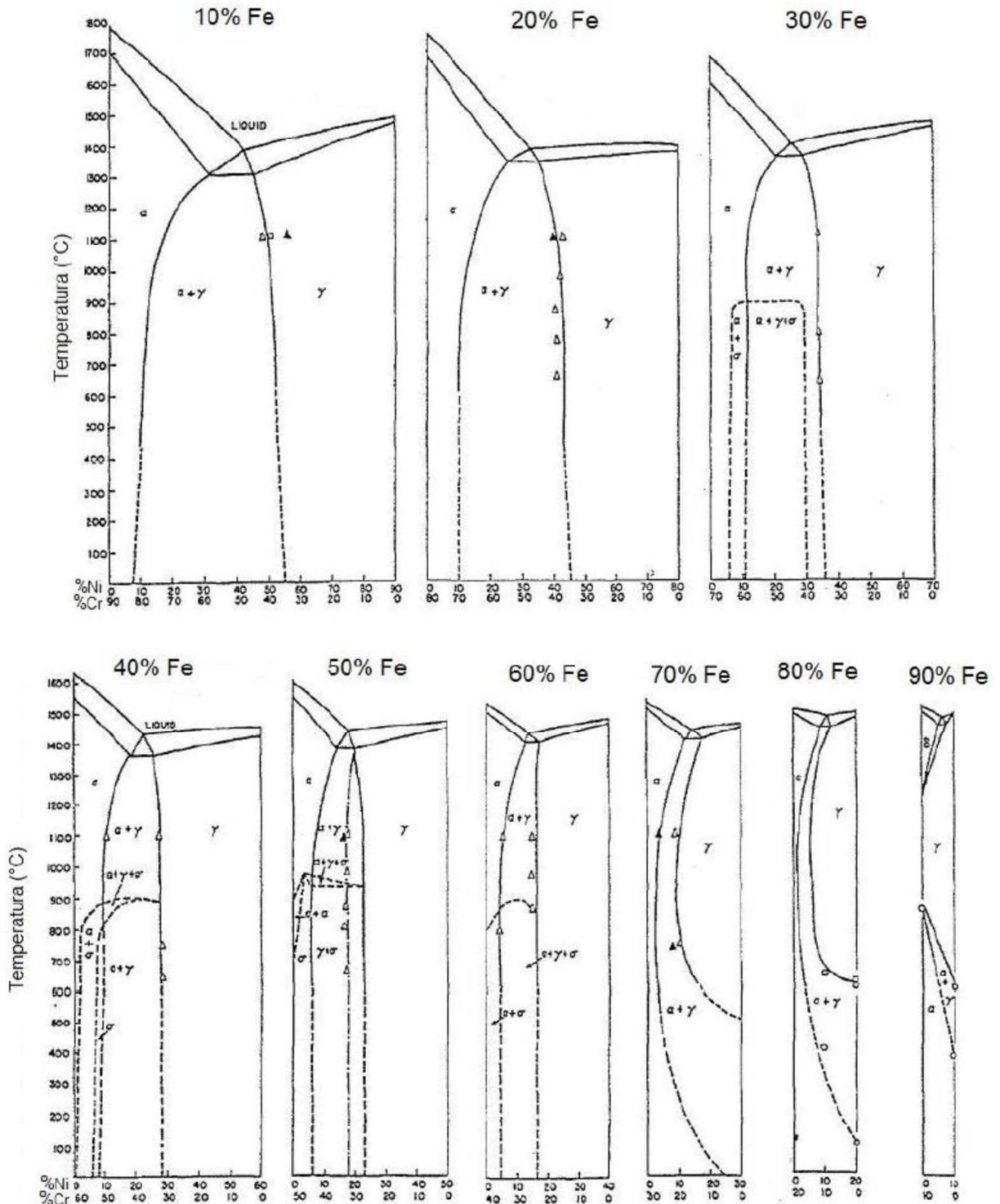


Figura 2- Diagramas pseudobinários de fases com teor de fase ferrita constante na faixa de 10 a 90% de Fe (SHEK et al. 1996).

Os aços inoxidáveis duplex são baseados num sistema de liga Fe-Cr-Ni, a Figura 3 mostra um diagrama pseudobinário com 70% de ferro (STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007). As composições químicas destes aços foram ajustadas de tal modo que a microestrutura base do metal, consiste de 50% ferrítica e 50% austenítica, daí o termo duplex. Entretanto, todo aço inoxidável duplex começa a solidificar como 100% ferrita e depende parcialmente da transformação do estado sólido para o austenítico para que ocorra esse balanço microestrutural. Nitrogênio é usualmente adicionado como um elemento de liga que acelera e atua como estabilizante da austenita, e também melhora a resistência a corrosão por pite. Molibidênio, tungstênio, e/ou cobre são alguns dos elementos adicionados para aumentar a resistência a corrosão (LIPPOLD, 2005).

Devido à grande quantidade de elementos de liga, os aços inoxidáveis duplex apresentam um comportamento de precipitação bastante complexo. Isto é reforçado por uma distribuição diferencial destes elementos na fase ferrítica e austenítica. As precipitações intermetálicas são de grande interesse, pois além de sua influência sobre as propriedades mecânicas, as propriedades corrosivas são fortemente influenciadas (STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007).

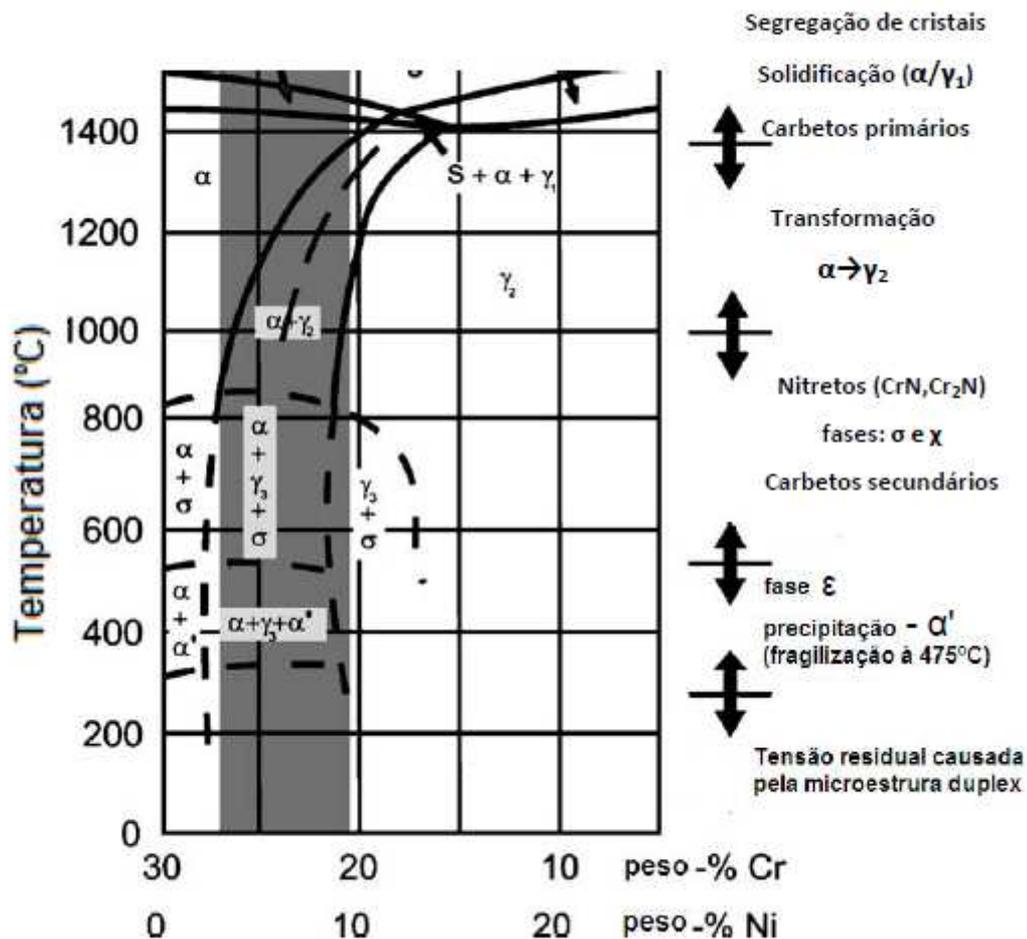


Figura 3- Diagrama de fase pseudo-binário do Fe-Cr-Ni em seção com 70% Fe (adaptação de STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007)

Em largas aplicações dos aços inoxidáveis duplex nas indústrias é necessário realizar soldagem dos mesmos. Um material submetido ao processo de soldagem, sofre uma série de ciclos térmicos. Como resultado, ocorre complexas transformações microestruturais, afetando desfavoravelmente na zona termicamente afetada (ZTA) e zona fundida (ZF) o balanço das fases austenita (γ)/ferrita (α) presentes no aço inoxidável duplex (RIAD, 2007).

Na zona termicamente afetada ocorre aquecimento a uma temperatura próxima de 1300 °C em um curto intervalo de tempo. Como resultado da transformação nessa região pode ocorrer austenita primária, do metal de base se espalhando em pequenas ilhas de austenita dentro de grãos de ferrita. Devido à taxa elevada de

resfriamento, novas fases podem ser formadas, por exemplo, precipitados contendo cromo, comuns durante o processo de soldagem. Alguns elementos de liga ou até mesmo o gás de proteção, utilizado na soldagem, podem ser benéficos, reduzindo ou até extinguindo a formação de fases indesejáveis no processo.

Durante a solidificação da zona fundida o balanço entre as fases austenita e ferrita fica desequilibrado. A ferrita pode aparecer em maiores proporções, circundadas pela austenita, que vem aparecer nos contornos de grãos. A adição de nitrogênio pode provocar um equilíbrio entre as fases na zona fundida, pois este elemento é um estabilizante da austenita em temperatura ambiente.

Os efeitos do desequilíbrio entre as fases são mudanças nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão.

A adição de 1-10% em volume de nitrogênio ao gás de proteção durante um processo de soldagem tem a finalidade de aumentar o teor de austenita na ZF e manter seu teor original na ZTA. Como o nitrogênio é um elemento austenitizante, o seu aumento acarreta em uma fração volumétrica maior de austenita na ZF (RAMÍREZ, 1997). Assim podem ser obtidas proporções de austenita e ferrita próximas ao do metal base.

2.2 PRECIPITAÇÃO DE FASES DELETÉRIAS

Os aços inoxidáveis duplex quando aquecidos em determinadas temperaturas podem ser fragilizados, devido à precipitação de fases deletérias. A temperatura de serviço dos aços inoxidáveis duplex não deve ultrapassar os 300°C (TAVARES, 2001). A precipitação pode ser relacionado com o tempo de permanência na faixa de precipitação.

Muitos fatores podem influenciar o grau de precipitação nesses aços, podendo-se destacar os parâmetros de soldagem, mais especificamente a energia de soldagem, composição química do aço e geometria da junta (MENEZES, 2005).

A Figura 4 mostra as fases propensas a aparecerem nos aços inoxidáveis. A adição de certos elementos de liga pode modificar a posição destas curvas.

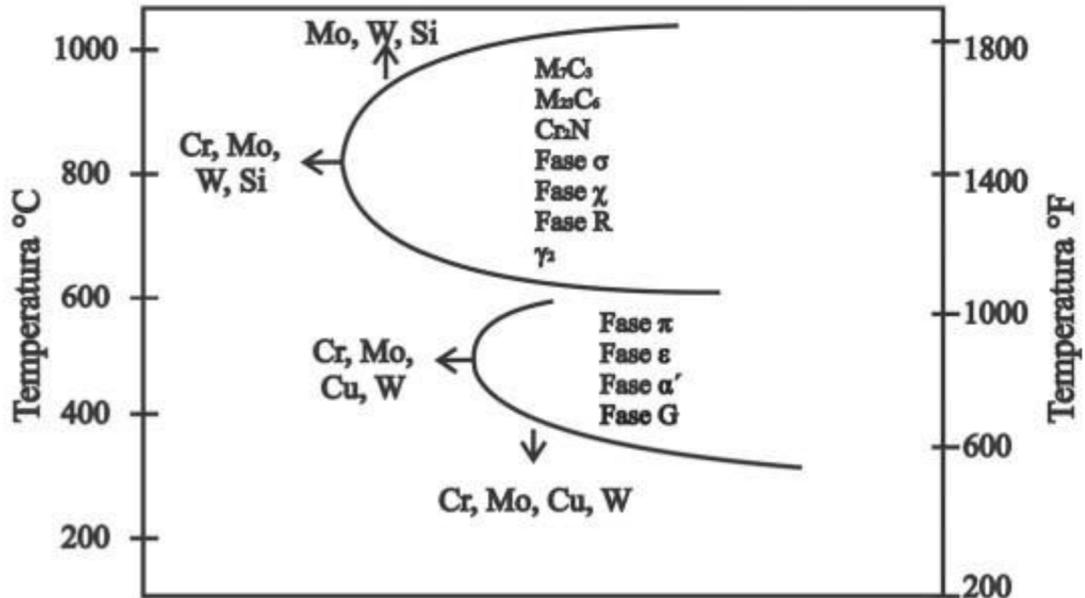


Figura 4- Efeito dos elementos de liga na precipitação de fases (adaptação de LIPPOLD, 2005)

A Figura 5 representa um diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) do aço inoxidável duplex UNS S32205. Percebe-se que um minuto é o tempo necessário para que precipitações de nitretos, carbonetos e novas fases aconteçam. Tal fato pode ocorrer quando esse aço estiver exposto a uma faixa de temperatura entre 700°C e 900°C.

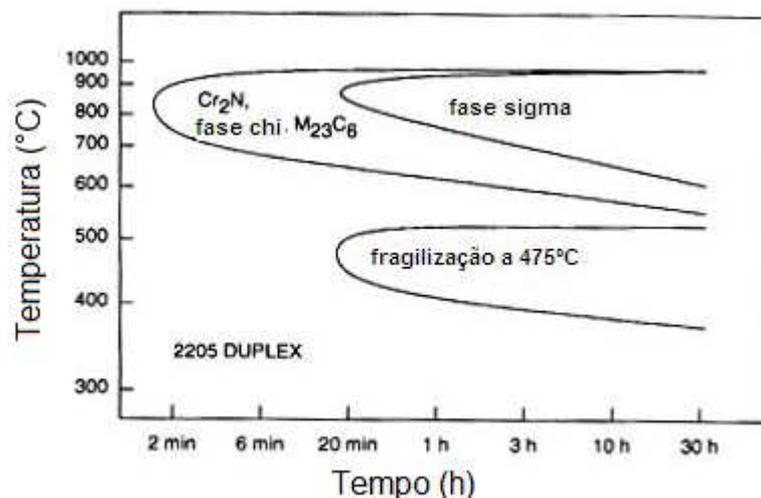


Figura 5- Diagrama TTP do aço UNS S32205 (adaptação de HERBSLED apud SEDRIKS)

Evitar a precipitação destes compostos é um desafio importante, especialmente no desenvolvimento de procedimentos de soldagem para estes materiais (COLPAERT, 2008).

- **Fase α'**

A precipitação da fase alfa linha (α'), rica em cromo, ocorre entre 300°C e 550°C, tendo na temperatura de 475°C seu efeito mais pronunciado, com uma diminuição brusca da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Essa fase possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (FONTES et al., 2008).

A formação da fase α' provoca o endurecimento dos aços duplex devido a partículas finamente dispersas desta fase na ferrita original. O aumento da dureza dos aços com a formação da fase α' é acompanhado pela diminuição da tenacidade.

- **Austenita secundária (γ_2)**

Sob condições de rápido resfriamento, como os experimentados pela zona fundida e zona termicamente afetada dos aços inoxidáveis duplex, o balanço das fases ferrita-austenita fica alterado. O reaquecimento (temperatura inferior à efetiva de têmpera) da solda permite uma difusão adicional que pode resultar no crescimento da austenita existente ou nucleação de uma nova austenita. Essa nova austenita é denominada como austenita secundária γ_2 . Formação de austenita secundária é mais prevalente no metal de solda e na zona termicamente afetada durante soldagem multipasse e pode alterar significativamente o balanço ferrita-austenita na microestrutura (LIPPOLD, 2005).

Precipitação de austenita secundária pode melhorar a tenacidade de depósitos que teriam altos teores de ferrita (LIPPOLD, 2005). Existe algumas evidências que sugere que a presença de austenita secundária pode diminuir a resistência à corrosão por pites, pois a nucleação de pite parece preferir a interface austenita secundária-ferrita (NILSSON et al,1992).

O mecanismo de formação de austenita secundária foi estudado em grandes detalhes por Ramirez et al (2003). No seu trabalho foi mostrado que existem duas formas distintas de se formar austenita secundária. Em uma forma, simplesmente crescem grãos da austenita existente. Da outra forma, ocorre nucleação dentro da fase ferrita e está associada com nitretos de cromo que haviam precipitado (LIPPOLD, 2005).

- **Fase sigma (σ)**

Ocorre no intervalo de temperaturas entre 650°C a 1000°C e é fragilizante. É um composto intermetálico (Fe-Cr-Mo), não magnético e de estrutura tetragonal, apresenta elevados níveis de dureza (900 a 1000 HV). É formada graças à decomposição eutetóide da ferrita em sigma mais austenita secundária. Os elementos que estabilizam a ferrita, como o Cr e o Mo, favorecem à formação desta fase (MENEZES, 2005; GIRALDO, 2001).

A nucleação dessa fase promove-se, geralmente, nas interfaces ferrita/austenita e cresce para o centro dos grãos de ferrita.

A presença da fase sigma aumenta a dureza, mas reduz a tenacidade, a ductilidade e a resistência à corrosão localizada (SEDRIKS,1996). Essa fase pode ser novamente dissolvida na matriz em temperaturas acima de 1050°C, que é a temperatura comumente utilizada para a solubilização dos aços inoxidáveis duplex.

Um estudo sobre cinética de formação da fase sigma no aço duplex UNS S32205 verificou que a precipitação da fase sigma foi elevada na temperatura de 850°C. A energia de ativação para nucleação e crescimento foi determinada, seu valor foi equivalente à energia de ativação para a difusão de Cr na ferrita, o que indicou que a difusão deste elemento pode ser o principal processo termicamente ativado envolvido na formação da fase sigma (MAGNABOSCO et al, 2008).

- **Fase Chi (χ)**

Nos aços inoxidáveis duplex, essa fase ocorre em menor quantidade quando comparada a fase sigma. Mesmo em pequenas proporções, causam danos à

resistência desses aços. A fase Chi normalmente aparece primeira do que a sigma, comumente na interface ferrita/ferrita, podendo aparecer entre grãos de ferrita/austenita (ESCRIBA et al, 2009).

É uma fase rica em molibdênio, assim, regiões adjacentes ficam pobres deste elemento, o que prejudica a resistência à corrosão. Aços com baixo teor de Mo, portanto, são menos propensos a formarem essa fase. Assim como a fase sigma, esta fase pode ser novamente dissolvida por tratamentos térmicos acima de 1050°C. É considerada uma fase metaestável, pois a fase sigma se forma posteriormente. A fase χ pode ocorrer tanto em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex e sua precipitação também está associada com efeitos negativos sobre a resistência mecânica (ESCRIBA et al, 2009).

Estudos recentes indicam que o tungstênio favorece a formação da fase Chi, e suprime a fase sigma em determinadas quantidades (LO et al, 2009).

- **Fase R**

Sua formação acontece entre as temperaturas de 550°C e 700°C. É uma fase intermetálica rica em molibdênio formada na ferrita e na interface ferrita/austenita dos AID's, podendo levar a uma perda rápida e grave da tenacidade (LO, SHEK e LAI, 2009).

- **Fase π**

Foi descoberta por NILSSON et al (1992). Precipita intergranularmente na ferrita, é rica em Cr e Mo (35% Cr, 35%Mo) e diminui a tenacidade e a resistência à corrosão (GUNN, 2003).

- **Carbonetos de Cromo (M_7C_{23} e $M_{23}C_6$)**

Nos aços inoxidáveis, diferentes tipos de carbonetos podem ser formados. Entre os diversos precipitados, o carboneto $M_{23}C_6$, é o mais estudado, em razão da sua ocorrência quase sempre nos aços inoxidáveis (LO, SHEK e LAI, 2009).

Os aços inoxidáveis, quando aquecidos numa faixa de temperatura de 500 a 850°C, o carbono contido nesses aços pode formar pequenos carbonetos juntando-se ao

cromo. Esses carbonetos se formam preferencialmente nos contornos de grão e causam um empobrecimento em cromo em regiões ao seu entorno ou até mesmo na própria matriz. O baixo teor em cromo destas regiões resulta na perda de resistência à corrosão e pode-se dizer que este aço se encontra sensitizado.

A adição de nitrogênio retarda a formação destes carbonetos. Já adição de elementos como o V, Nb, Ti, Zr e Ta, o carboneto M_7C_3 é formado preferencialmente quando comparado com o $M_{23}C_6$.

O tratamento de solubilização consiste em aquecer o material em uma faixa de temperatura entre 1000 a 1150°C por um determinado tempo para que estes precipitados sejam dissolvidos pela matriz, seguido de um resfriamento brusco para que não haja tempo suficiente para a formação indesejada destes carbonetos.

- **Nitretos de cromo (Cr_2N)**

A formação desta fase é favorecida pelo aumento de N como elemento de liga no AID. A precipitação de Cr_2N acontece no intervalo de temperaturas de 700°C a 900°C, ocasionado pelo rápido resfriamento que ocorre no processo de solubilização. Como consequência de uma supersaturação de nitrogênio na ferrita (GIRALDO, 2001).

Em aços inoxidáveis ferríticos e duplex, ao se exceder o limite de solubilidade o Cr_2N é formado na ferrita, devido à solubilidade relativamente baixa do nitrogênio nesta fase. Isso pode ser observado em metais soldados e nas ZTA's dessas ligas, quando não se formar austenita em quantidade significativa durante o resfriamento (CANADIAN WELDING BUREAU).

O nitrogênio pode ser adicionado em alguns aços inoxidáveis austeníticos e quase todos os duplex. Nos últimos age melhorando a resistência à corrosão por pite e por frestas. Alguns AID's contêm até 0,3% em peso de nitrogênio. A precipitação dos nitretos de cromo ocorre preferencialmente nos contornos de grãos e apresenta um efeito maléfico sobre a resistência à corrosão, pois produz o empobrecimento de cromo no grão e nos seus contornos. Esses precipitados diminuem também a

resistência mecânica, principalmente a tenacidade (MENEZES, 2005; GIRALDO, 2001).

Na soldagem, com o resfriamento da poça de fusão, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitreto de cromo. Ocorrerá formação de Cr_2N se a quantidade de austenita formada não estiver próxima ao valor de equilíbrio. O nitrogênio, praticamente insolúvel na ferrita, não permanecerá dissolvido nessa fase e haverá significativa precipitação de nitreto (LONDONO, 1997).

2.3 SOLDAGEM GTAW

A soldagem a arco com eletrodo não consumível (Gás Tungsten Arc Welding-GTAW) ou, como é mais conhecida no Brasil, TIG (Tungsten Inert Gas), é um processo no qual a união é obtida pelo aquecimento dos materiais por um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça. A proteção do eletrodo do arco elétrico e da peça de fusão é feita por um gás inerte, normalmente argônio, ou mistura de gases inertes (WAUNER, 1992; MODENESI, 2011).

Os equipamentos básicos usados na soldagem GTAW consistem de uma fonte de energia elétrica, uma tocha de soldagem apropriada, uma fonte de gás protetor, um dispositivo para a abertura do arco, cabos e mangueiras (MODENESI, 2011).

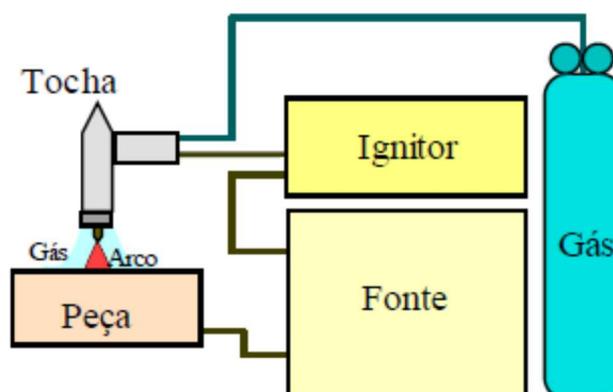


Figura 6- Montagem usual de uma soldagem GTAW (Adaptado de MODENESI, 2011)

O fato do eletrodo ser não consumível possibilita a soldagem sem a adição de metal de enchimento. Isso pode ser interessante na soldagem de chapas finas. Além disso como não existem reações metal-gás e metal-escória, não há grande geração de fumo e vapores, o que permite ótima visibilidade para o soldador (MODENESI, 2011).

No processo de soldagem GTAW, o calor necessário para efetuar a solda tem origem em um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo permanente de tungstênio e a própria peça a ser soldada. O arco voltaico se forma em meio a um gás inerte, que tem a função adicional de proteger da oxidação, tanto o eletrodo de tungstênio, quanto o metal fundido, além de facilitar a criação de um caminho ideal para a passagem da corrente de soldagem (STREET, 1990).

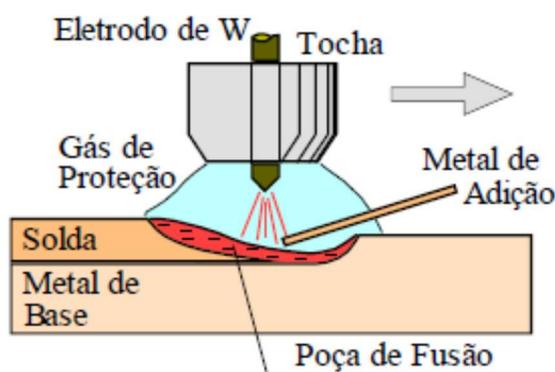


Figura 7- Detalhe da região de soldagem GTAW (Adaptado de MODENESI, 2011)

O processo GTAW é considerado um dos processos de soldagem a arco de melhor qualidade. O processo é versátil e pode ser usado na forma manual ou mecanizada e é mais utilizada para aços ligados, aços inoxidáveis e ligas não ferrosas (MODENESI, 2011). Possui como vantagens: a elevada qualidade das soldas, soldas isentas de respingos. Pode ser citado como desvantagens: a baixa taxa de deposição, requer maior habilidade do soldador em soldagens manuais e é, geralmente, de maior custo quando comparado aos outros processos de soldagem.

2.3.1 Soldagem com Corrente Contínua

Na corrente contínua de polaridade direta (eletrodo negativo), existe um fluxo de elétrons na direção do metal base e um fluxo de íons positivos na direção do eletrodo. Como os elétrons incidem no metal base, este se torna mais aquecido que o eletrodo, isso gera uma alta penetração no metal de base e um perfil estreito do cordão de solda.

2.3.2 Soldagem com Corrente Pulsada

Soldagem a arco com corrente pulsada com proteção gasosa e eletrodo de tungstênio (PCGTAW), desenvolvido na década de 1950, é uma variação da soldagem a arco com corrente contínua com proteção gasosa e eletrodo de tungstênio (CCGTAW), que envolve ciclos da corrente de soldagem de um alto nível (corrente de pulso, I_p) para um nível baixo (corrente de base, I_b) em uma selecionada frequência regular, na Figura 6 encontra-se uma representação do parâmetros utilizados na soldagem com corrente pulsada. O alto nível da corrente de pulso é geralmente selecionado para dar uma penetração adequada da solda, enquanto o baixo nível da corrente de base é fixado em um nível suficiente para manter o arco estável. A energia do arco permite ser usada de forma eficiente para fundir localmente com dimensões controladas em um curto intervalo de tempo produzindo a solda em uma série de pontos sobrepostos e limita o desperdício de calor por condução para o metal de base adjacente a solda, como acontece na soldagem com corrente constante. Em contraste com a corrente de soldagem constante, o fato de que a energia térmica necessária para fundir o metal base é fornecida somente durante o pico de pulsos de corrente por breves intervalos de tempo permite que o calor se dissipe para o material de base levando a uma estreita ZTA (YOUSSEFIEH et al., 2011).

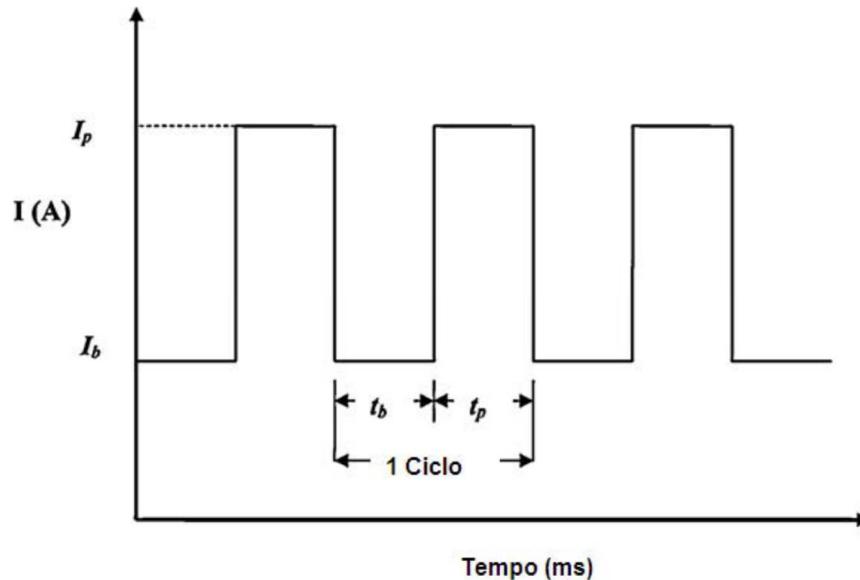


Figura 8- Representação de alguns parâmetros de soldagem pelo processo GTAW pulsado (adaptação de YOUSEFIEH et al, 2011)

Onde:

- I_p = corrente de pulso, (A);
- I_b = corrente de base, (A);
- t_p = tempo de pulso, (ms);
- t_b = tempo de base, (ms);

A pulsação de corrente do processo GTAW tem inúmeras vantagens em relação ao processo convencional. Os efeitos benéficos frequentemente relatados na literatura são (1) o calor total adicionado a região de solda é menor, (2) a largura da ZTA é reduzida, (3) a razão profundidade/largura do cordão de solda é aumentado para altas frequências. Além disso, o processo GTAW pulsado é capaz de soldar metal fino e espesso com uma menor quantidade de respingos em todas as posições, produz um mínimo de distorção, baixa emissão de gases e economia de energia (Wang et al, 2006).

Segundo Wang et al (2006), a pulsação da corrente promoveu o refino da zona fundida de uma solda de aço inoxidável duplex, com base na precipitação da austenita durante o ciclo térmico. Segundo Tseng e Chou (2002), processos de soldagem que utilizam a pulsação do sinal, permite uma mudança microestrutural na

zona fundida, promovendo dentre outras, melhoras significativas quanto às características mecânicas da liga soldada.

A Figura 9 retrata diversos ciclos térmicos em uma soldagem utilizando o processo GTAW, onde foram utilizadas as correntes do tipo convencional e pulsada. Nota-se que dependendo da taxa de resfriamento da região da solda, poderá interferir tanto no quantitativo de austenita quanto das fases deletérias.

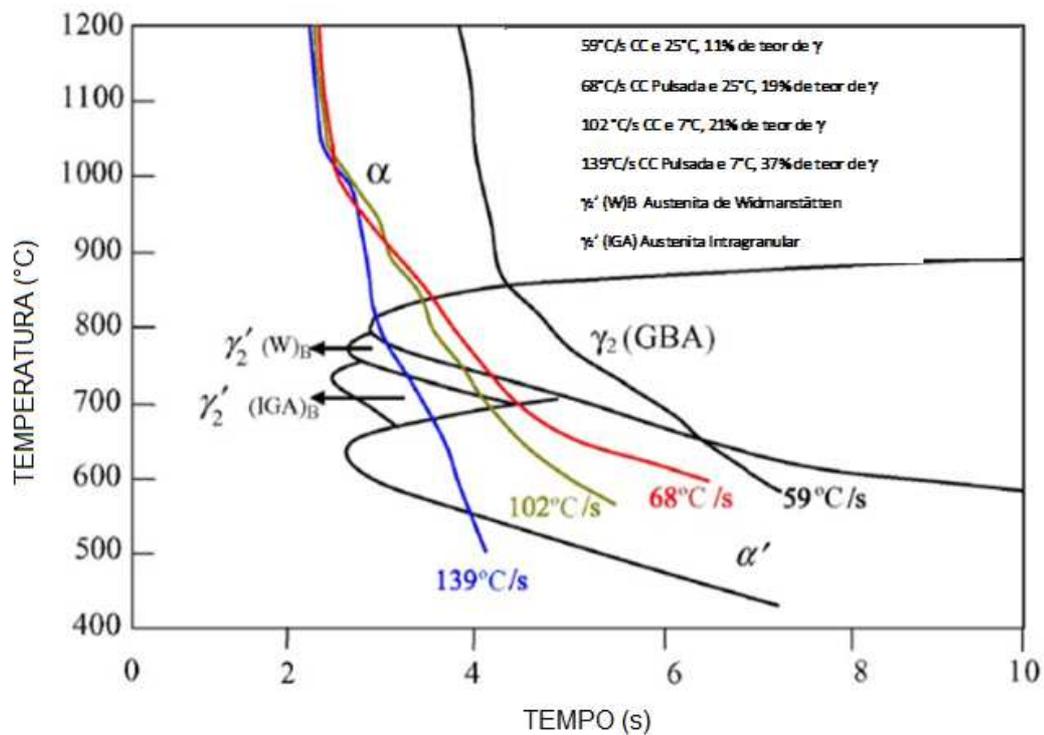


Figura 9– Ilustração retratando a cinética de transformação de fase e a interação da curva de resfriamento de uma solda de aço inoxidável duplex (WANG et al, 2006).

2.3.3 Energia de Soldagem

O aporte térmico, ou a energia de soldagem, é a quantidade de calor adicionada a um material por unidade de comprimento linear. Ela geralmente é representada pelas letras “E” ou “H”, e a unidade de medida usada é em kJ/mm, kJ/cm ou J/mm.

A energia de soldagem exerce uma forte influência na microestrutura da ZF e da ZTA. Uma energia de soldagem muito elevada promove a transferência de grande quantidade de calor à junta e, conseqüentemente, provoca baixas velocidades de resfriamento. Esta condição pode favorecer a precipitação de γ e o equilíbrio

ferrita/austenita, porém, as fases prejudiciais ao desempenho da solda podem precipitar. Por outro lado uma energia de soldagem muito reduzida transfere apenas pequenas quantidades de calor à junta, resultando em elevadas velocidades de resfriamento, neste caso, as frações ideais de ferrita/austenita não são atingidas (FEDELE, 2001).

A energia de soldagem pode ser calculada para corrente contínua da seguinte forma:

$$H = \frac{60 \cdot V \cdot I}{v}$$

Onde:

H = energia de soldagem (J/cm)

V = tensão de soldagem (V)

I = corrente de soldagem (A)

v = velocidade de soldagem (cm/min)

Para corrente pulsada, a energia de soldagem pode ser calculada pela fórmula:

$$H = \frac{60 \cdot V \cdot (I_p \cdot t_p + I_b \cdot t_b)}{v \cdot (t_p + t_b)}$$

Onde:

I_p = corrente de pico (A)

t_p = tempo na corrente de pico (s)

I_b = corrente de base (A)

t_b = tempo na corrente de base (s)

2.3.4 Gás de proteção

Os gases de proteção utilizados na soldagem GTAW são inertes, sendo o Ar um dos mais empregados. Este gás pode ser misturado com N₂, He e/ou H₂. No entanto, utilizando Ar puro como gás de proteção tem como resultado uma perda de N₂ através da poça de fusão, alterando a composição química da ZF, gerando uma quantidade maior de ferrita com uma estrutura de grãos grosseiros no metal de solda, o qual deteriora as propriedades mecânicas e de corrosão.

Para minimizar o desbalanço ferrita/austenita no cordão de solda pode ser adicionado N ao gás de proteção. O N é um elemento que estabiliza a austenita favorecendo a sua formação.

2.4 CORROSÃO

A corrosão é o processo de deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Consiste em um processo espontâneo e afeta a durabilidade e desempenho do componente (GENTIL, 1996).

Quase sempre a corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água, juntamente com gás oxigênio ou íons de hidrogênio, num meio condutor (SILVA, 2010).

Os ensaios de corrosão realizados em laboratório tem como objetivo simular as condições que os materiais estão expostos em serviço e a influência que processos de fabricação, soldagem, por exemplo, podem exercer na resistência à corrosão de materiais cujas propriedades já são conhecidas.

2.4.1 Sensitização

A sensitização em aços inoxidáveis ocorre quando o teor de Cr nas vizinhanças dos precipitados, formados nos contornos de grão, encontra-se em níveis abaixo dos requeridos, o que resulta em diminuição da resistência à corrosão (SEDRIKS, 1996; LO et al, 2009).

O fenômeno é ilustrado na Figura 10, a qual mostra um contorno de grão entre austenita/ferrita. Observa-se que o teor de cromo entre o carboneto $M_{23}C_6$ e a ferrita

é reduzido em maior proporção do que entre $M_{23}C_6$ e a austenita. A difusão do Cr é 100 vezes mais rápida na ferrita (CCC) do que na austenita (CFC), e isso resulta em crescimento mais rápido do precipitado dentro da ferrita (SEDRIKS, 1996).

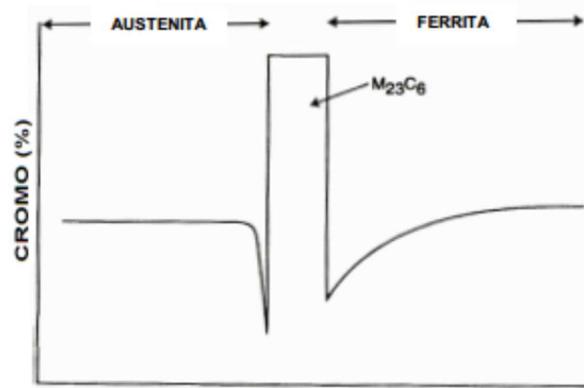


Figura 10– Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRIKS, 1996).

O emprego de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento através da faixa de temperatura de sensitização ou condições de trabalho nesta mesma faixa podem resultar em depleção de Cr localmente (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).

Com as diferentes taxas de resfriamento a que um material está submetido num processo de soldagem, o mesmo pode se tornar sensitizado, ou seja, poderá haver um empobrecimento em cromo de regiões adjacentes aos precipitados formados. Nitretos de cromo por exemplo, podem se precipitar no interior do grão ferrítico após a realização de um processo de soldagem. Se o teor de ferrita for alto, na zona fundida e na zona termicamente afetada, devido estarem sujeitas a rápidas taxas de resfriamentos, uma intensa precipitação de nitreto pode ocorrer, devido ao fato do nitrogênio ter baixa solubilidade na ferrita e pouco tempo de se difundir para austenita. Em muitos casos esses nitretos são ricos em cromo e, como consequência podemos ter uma redução da resistência à corrosão (LIPPOLD, 2005).

2.5 ENSAIOS DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA (EPR)

Os EPR podem ser aplicados em diversos materiais, tais como aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex), aços à base de níquel, aços inoxidáveis de alta liga e aços ao carbono de baixa liga (ČÍHAL et al., 2007).

Os métodos eletroquímicos são alternativas interessantes por causa da rapidez com que podem ser executados e pela quantidade de informações que podem ser extraídas de cada ensaio. A essência do método de polarização eletroquímica é a representação da dependência funcional da densidade da corrente em resposta a alterações de potencial aplicado (ČÍHAL et al., 2001).

As técnicas de reativação potenciodinâmica são rápidas, não destrutivas e respondem a efeitos combinados de certo número de fatores que influenciam nas propriedades do material, além de serem suficientemente sensíveis para detectar mudanças na estrutura após tratamento térmico (ČÍHAL et al, 2001). Esta técnica utilizada para estabelecer a resistência dos aços inoxidáveis e ligas a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão, e os estudos de precipitação nos contornos de grãos e outras alterações locais da estrutura e composição da liga. Pelo teste EPR, a amostra e/ou o objeto de campo a ser estudado (eletrodo de trabalho) é testado em soluções ácidas, na maioria das vezes constituídos por uma mistura de ácido sulfúrico (0,01-5 M H₂SO₄) e tiocianato de potássio (0,001-0,1M KSCN) (ČÍHAL et al, 2007).

Dentre as técnicas de reativação podem ser citadas:

- SL-EPR: Single-loop electrochemical potentiodynamic reactivation;
- DL-EPR: Double-loop electrochemical potentiodynamic reactivation.

As desvantagens do método SL-EPR (necessidade de polimento do corpo-de-prova até 1µm, medição do tamanho de grão, efeitos de inclusões não metálicas e dos pites formados na superfície do corpo-de-prova que aumentam o grau de sensibilização), são atenuadas pelo método DL-EPR, que é insensível a estas variáveis, uma vez que a etapa de ativação provoca a limpeza da superfície.

O método DL-EPR também apresenta melhor reprodutividade que o SL e é mais sensível na determinação de baixos graus de sensitização, apresentando boa correlação com as estruturas “mistas” e “degraus”, obtidas após ataque com ácido oxálico (prática A) para o caso dos aços austeníticos.

Os testes eletroquímicos potenciodinâmicos são suficientemente sensíveis para detectar mudanças estruturais nos materiais tratados termicamente que vão muito além dos aços inoxidáveis somente, e podem ser usados como ensaios não-destrutivos que visam elucidar as propriedades e o comportamento dos materiais (ČÍHAL e ŠTEFEC, 2001).

O ensaio DL-EPR tem a vantagem de ser independente do acabamento superficial. Este teste foi usado pela primeira vez para aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, a melhor vantagem desta técnica é que ela obtém um valor quantitativo do grau de sensitização ao invés de apenas uma apreciação qualitativa com ataques metalográficos (LOPEZ et al, 1997).

2.5.1 DL-EPR

O emprego da polarização anódica no ensaio dispensa um polimento mais acurado da amostra, sendo suficiente o polimento com lixa até a grana 100, enquanto no ensaio de ciclo simples o polimento requerido é até a pasta de diamante de 1 μm . A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra.

O ensaio consiste em polarizar anodicamente, a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), a amostra até um potencial onde o material encontra-se passivo com uma taxa de varredura constante $V.s^{-1}$. Uma vez atingindo este potencial a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão no sentido reverso. Neste teste, a reativação a partir de um potencial de passivação é precedida por uma polarização anódica. Como resultado, se o material estiver sensitizado, dois picos de densidade de corrente anódica podem ser obtidos: um de ativação, I_a , e outro de reativação, I_r como mostrado na Figura 11.

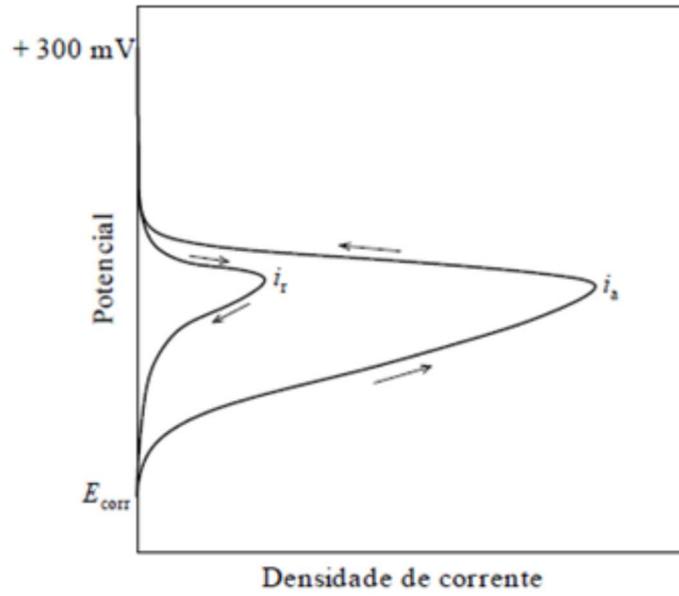


Figura 11–Esquema da curva de polarização do ensaio DL-EPR em um material sensibilizado (SEDRIS, 1996).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Utilizou-se do aço comercial UNS S31803, produzido pela empresa Aperam, com dimensões de 72,0 mm de largura por 1,8 mm de espessura, conforme Figura 12.

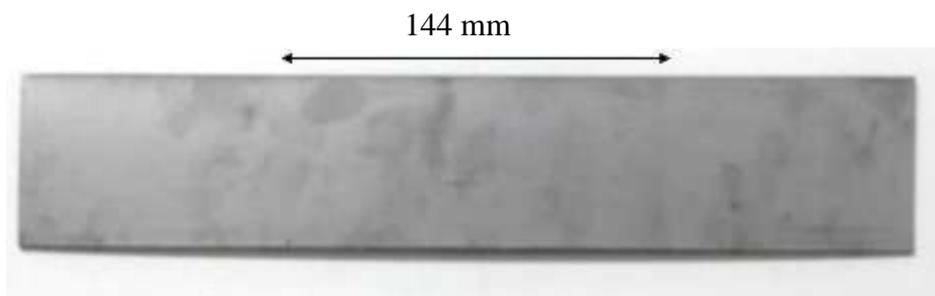


Figura 12- Tira do aço UNS S31803 na condição como recebida.

A composição química do material enviado pelo fabricante pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1- Composição química fornecida pelo fabricante (% em massa)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N ppm	Ti	Cu	Co	PREN
0,016	1,82	0,33	0,027	0,001	22,45	5,34	3,023	1544	0,0014	0,2397	0,111	34,898

3.2 METODOLOGIA

O aço inoxidável duplex UNS S31803 pode ser empregado na fabricação de tubos flexíveis utilizados na indústria de petróleo, sendo necessária a soldagem dessas fitas para tal. Para isso, o processo GTAW é indicado, uma vez que, produz soldas de ótima qualidade sendo também indicado para soldagem de peças de pequena espessura (MODENESI, 2011). Assim, tomou-se como base os parâmetros normalmente utilizados na indústria, buscando avaliar essas variações. A Figura 13 abaixo mostra a sequência seguida durante a realização do trabalho.

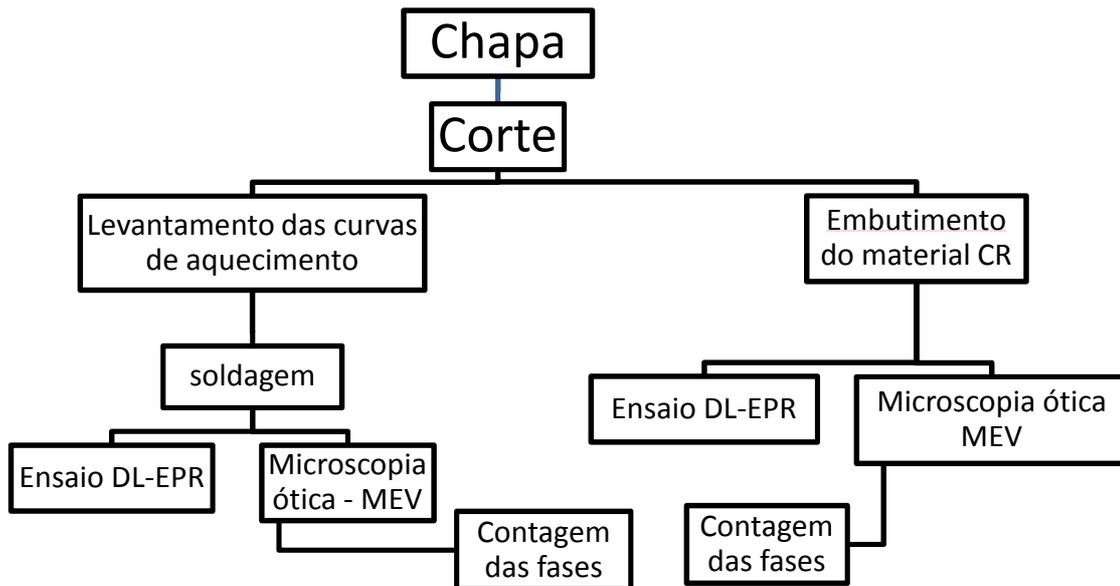


Figura 13- Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Preparação para soldagem

As fitas de aço UNS S31803 foram inicialmente cortadas na guilhotina contendo dimensões de aproximadamente 50 mm de comprimento 72 mm de largura e 1,8 mm de espessura. Levando em consideração que no uso convencional, a soldagem é realizada em um aparato de confinamento, deixando aproximadamente uma região similar às dimensões aqui utilizadas.

Foi utilizado um aquecedor cônico para realizar o aquecimento das peças conforme Figura 14. Normalmente, após a soldagem em campo, utiliza-se de um dispositivo para o tratamento térmico pós soldagem, no qual utiliza-se de um sistema de aquecimento através de efeito indutivo. Esse procedimento induz um aquecimento localizado intenso, o que, para o caso dificultaria o controle de temperatura, levando em consideração que aquecimentos na ordem de 1050 °C são atingidos em tempos de 10 segundos.



Figura 14– Aquecedor cônico utilizado neste trabalho.

Foi utilizado um suporte para as amostras, que foi apoiado acima do cone de aquecimento, como pode ser observado na Figura 15(a).

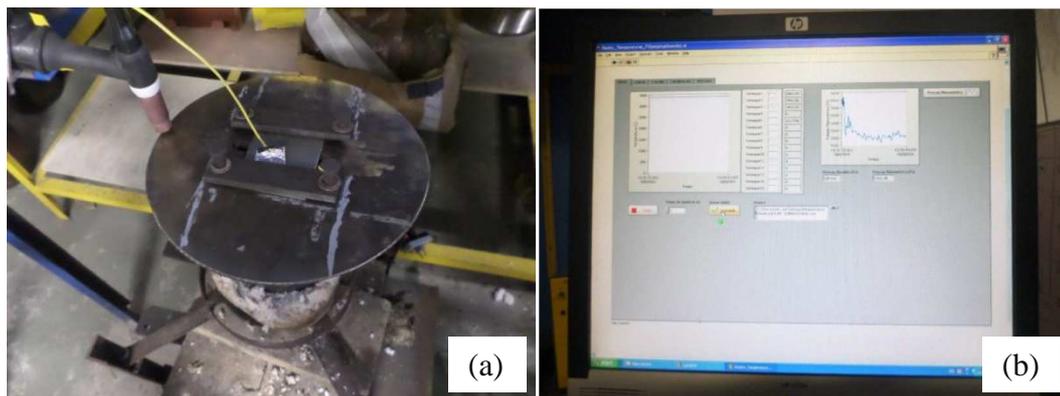


Figura 15– (a) Suporte para chapas; (b) Tela de aquisição de dados do software Labview.

Antes de realizar a soldagem foram levantadas as curvas de aquecimento com o auxílio do software Labview, licenciado para o Laboratório de Soldagem da UFES, mostrado na Figura 15(b). Um termopar foi fixado na chapa a ser soldada por meio de descarga capacitiva. A partir disso, foram realizados testes de aquecimento para que através das curvas obtidas fossem estipulados os tempos aproximados para se alcançar 200°C e 300°C, como pode ser observado na Figura 16. Essas duas faixas de temperaturas foram escolhidas pelo fato de que, atuariam diminuindo a taxa de resfriamento das chapas soldadas, ao mesmo tempo que não são temperaturas onde ocorre precipitação de fases deletérias.

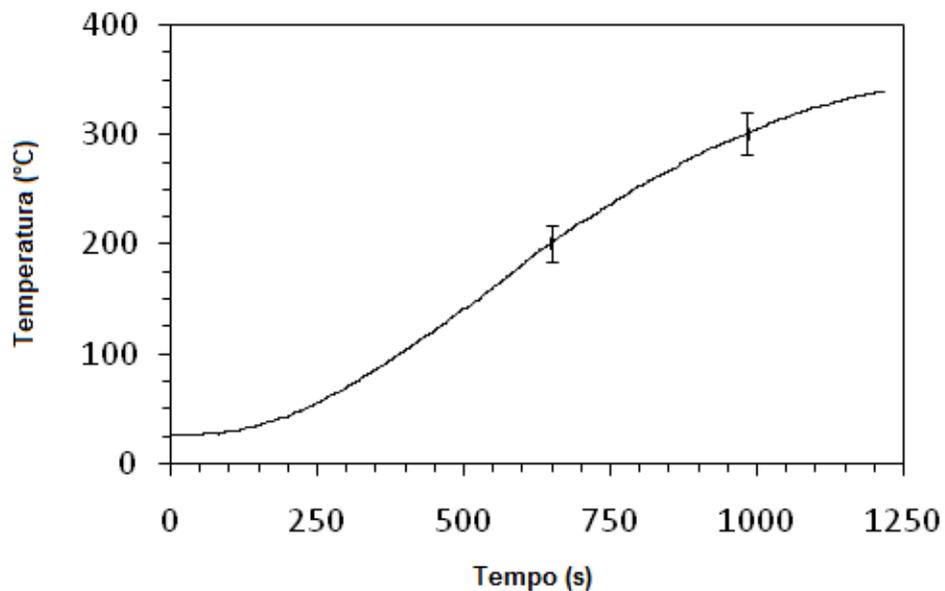


Figura 16– Curva de aquecimento das chapas

Na Tabela 2 encontram-se os valores relativos ao tempo necessário para se alcançar a temperatura desejada.

Temperatura (°C)	Tempo (min)
200°C	11 min
300°C	17 min

3.4 SOLDAGEM DAS AMOSTRAS

As soldas foram realizadas no laboratório de soldagem da Universidade Federal do Espírito Santo. As Figuras 17, 18 e 19 retratam os equipamentos e insumos utilizados, o quais foram:

- Tocha de soldagem GTAW
- Eletrodo com 3,2 mm de diâmetro, 2% de Tório, AWS Class EWTh-2
- Tartilope V2 – IMC Soldagem
- Fonte de soldagem DigiPlus A7 – IMC Soldagem

- Cilindro de Gás Argônio 99,99% e Cilindro de Argônio 90% Nitrogênio 10%
- Cone de Aquecimento
- Suporte para corpo de prova
- Corpo de prova

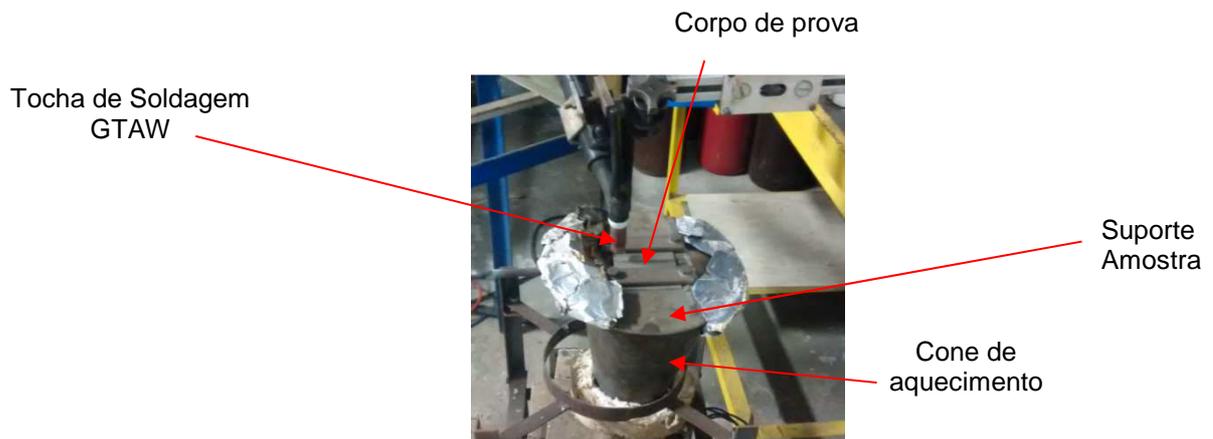


Figura 17– Esquemático utilizado na soldagem das chapas



Figura 18– (a) Fonte de soldagem DigiPlus A7– IMC Soldagem; (b) Tartilope V2



Figura 19– Esquema simplificado do sistema do reservatório de gás

3.4.1 Processo de Soldagem GTAW

Foram soldadas chapas de 50 mm x 72 mm x 1,8 mm, cada uma foi fundida de forma semelhante a um cordão de solda. No processo de soldagem não houve metal de adição e nem união entre duas chapas. O eletrodo AWS Class EWTh-2 ficou com a polaridade negativa em relação a chapa, caracterizando um processo com polaridade direta. A tocha foi posicionada a 2 mm da chapa, mantendo-se a 90° da mesma. No caso da corrente pulsada, manteve-se a onda balanceada (tempo de base e de pulso iguais, 0,5 s), buscando o mesmo fator de energia para os dois tipos de corrente.

A energia de soldagem para corrente convencional foi calculada a partir da fórmula:

$$H = \frac{60.V.I}{v}$$

Onde:

H = energia de soldagem (J/cm)

V = tensão de soldagem (V)

I = corrente de soldagem (A)

v = velocidade de soldagem (cm/min)

A enquanto a energia de soldagem para corrente pulsada foi estimada a partir da fórmula:

$$H = \frac{60 \cdot V \cdot (I_p \cdot t_p + I_b \cdot t_b)}{v \cdot (t_p \cdot t_b)}$$

Onde:

I_p = corrente de pico (A)

t_p = tempo na corrente de pico (s)

I_b = corrente de base (A)

t_b = tempo na corrente de base (s)

Os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3– Parâmetros de Soldagem utilizados

Parâmetros de Soldagem	
Velocidade de Soldagem	60 cm/min
Corrente Convencional	142 A
Corrente Pulsada	105 A I_b / 180 A I_p
Tensão	13 V
Vazão do Gás de proteção	10L/min
Energia de soldagem Corrente Convencional	1846 J/mm
Energia de Soldagem Corrente Pulsada	1852,5 J/mm

Com a definição dos parâmetros e baseado no tempo de aquecimento necessário para se alcançar a temperatura desejada as amostras foram identificadas conforme observa-se na Tabela 4. As soldagens foram concebidas em um arranjo fatorial que permitisse isolar o efeito do gás de proteção, da temperatura de pré-aquecimento e do modo de corrente. Assim, foram utilizados duas condições de proteção, onde foi empregado o gás Ar puro comercial e uma mistura experimental com adição de 10% de N₂. O modo de corrente foi estabelecida em dois níveis, tomando como referência o trabalho de (Wang et al, 2006), onde a pulsação afetou o balanço de fases. No caso da temperatura de pré-aquecimento, buscou-se controlar a velocidade de resfriamento e por conseguinte permitir que alguns fenômenos metalúrgicos pudessem ser estabelecidos, como o caso da precipitação da austenita. Optou-se por temperaturas fora da faixa de precipitação de fases deletérias. Assim foram estabelecidas três níveis nesse fator, variando da temperatura ambiente (T_a), para faixa de 200 °C e por último a temperatura de 300 °C.

Tabela 4– Codificação dos ensaios

Gás	Tipo de Corrente	Temperatura	Sigla
Ar Puro	Pulsada	200°C	PAr2
Ar Puro	Pulsada	300°C	PAr3
Ar Puro	Normal	200°C	NAr2
Ar Puro	Normal	300°C	NAR3
Ar Puro	Pulsada	Ambiente	PArTa
Ar Puro	Normal	Ambiente	NArTa
Ar90% N10%	Pulsada	200°C	PN2
Ar 90% N10%	Pulsada	300°C	PN3
Ar90% N10%	Normal	200°C	NN2
Ar90% N10%	Normal	300°C	NN3
Ar90% N10%	Pulsada	Ambiente	PNTa
Ar90% N10%	Normal	Ambiente	NNTa

Foram realizadas 3 soldas para cada condição, totalizando 36 chapas soldadas. Além do tempo de preaquecimento já estabelecido, a temperatura foi sendo avaliada por um sistema infravermelho de medição de temperatura. Na Figura 20 abaixo pode-se observar uma chapa depois de soldada.

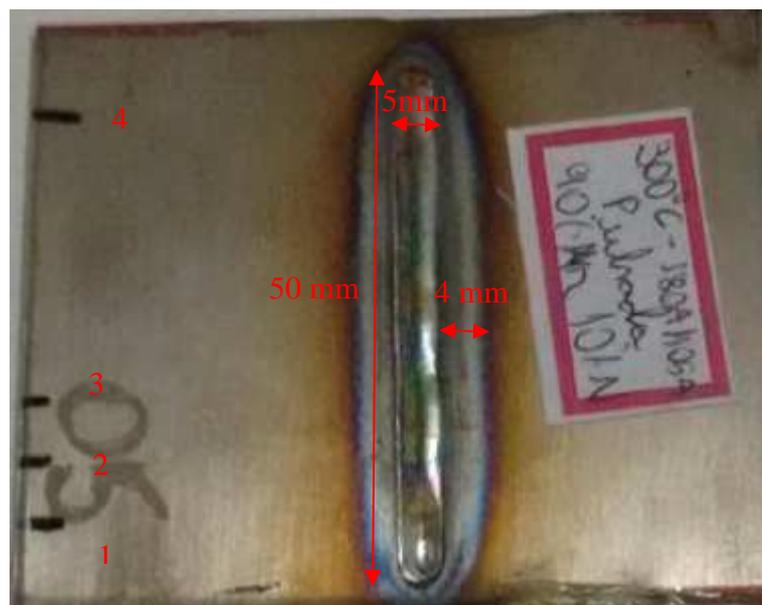


Figura 20– Amostra Soldada

É possível identificar na imagem acima que foram feitas 4 marcas, as duas das extremidades foram feitas a 5 mm do início e fim do cordão de solda, respectivamente. Nessas duas regiões foi realizado um corte e o material descartado, para se evitar alguma interferência que abertura e fechamento do arco possa causar nas análises, como por exemplo uma fusão excessiva ou insuficiente dessas regiões. Entre a segunda e terceira marca o material foi destinado a análise metalográfica e da terceira a quarta para a realização dos ensaios DL-EPR.

3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

Para avaliar a influência dos parâmetros de soldagem na susceptibilidade à corrosão localizada, foi realizado o ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica, na versão ciclo duplo (DL-EPR). Utilizou-se o potenciostato do tipo digital AUTOLAB PGSTAT 302N do laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Figura 21 (a). Foi utilizada uma célula com três eletrodos: o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova), um eletrodo de referência (eletrodo de prata) e um contra-eletrodo (eletrodo de platina). Esta célula possui como característica, o fato de poder ser utilizada em campo, por ser portátil, podendo ser fixada no equipamento a ser analisado através de molas, conforme observado na Figura 21(b).

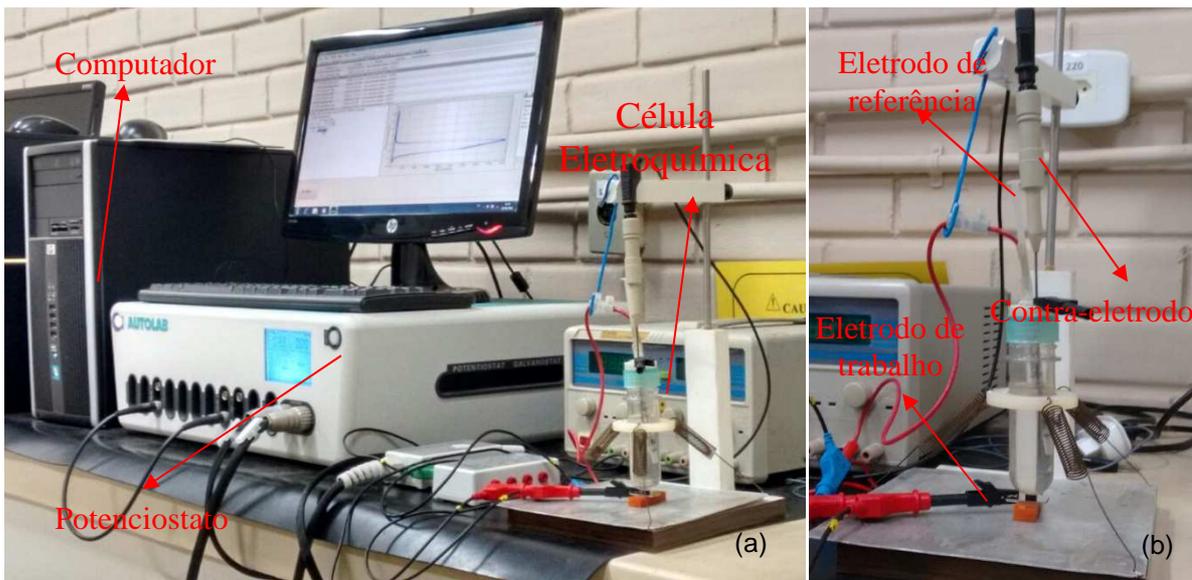


Figura 21- (a) Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador; (b) Célula eletroquímica.

3.5.1 Ensaios DL-EPR

Ensaios de corrosão foram feitas em três regiões do material após a soldagem: zona fundida (I), zona termicamente afetada (II) e Metal base (III). Conforme pode se observar na Figura 22.

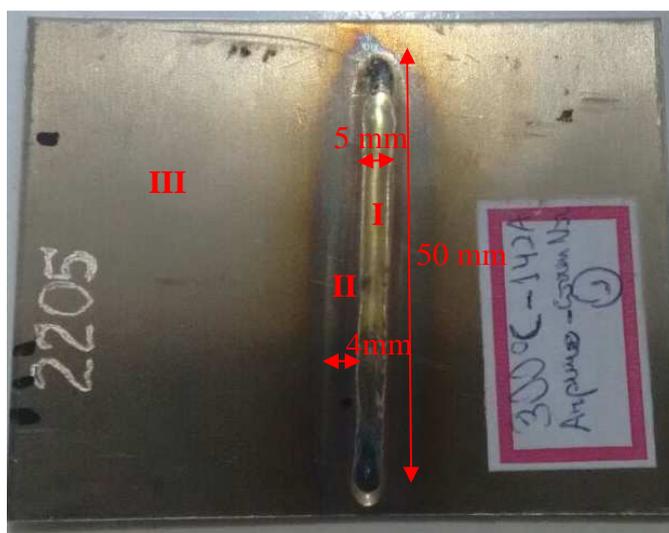


Figura 22- Regiões de realização dos Ensaios DL-EPR.

As amostras foram cortadas conforme Figura 23. As 3 regiões foram marcadas nas laterais de cada chapa. Cada amostra foi lixada de #220 até #600. A área ensaiada é de aproximadamente 13,85 mm².



Figura 23– Amostra utilizada no ensaio DL-EPR, mostrando as regiões ensaiadas e suas dimensões.

Os ensaios de corrosão foram repetidos pelo menos três vezes em cada uma das três regiões da amostra, foi feita uma comparação com a amostra como recebida. Na Tabela 5 visualiza-se o número mínimo de ensaios que seriam necessários. Depois dos ensaios as amostras foram levadas para o MEV.

Tabela 5– Esquemático de realização dos ensaios DL-EPR

AMOSTRA CR	3		
	ZF	ZTA	MB
AMOSTRAS SOLDADAS	36	36	36
TOTAL	111		

Os ensaios DL-EPR foram iniciados após o potencial de circuito aberto ter atingido um estado estacionário próximo ao tempo de 30 min. Após estabilização do potencial, foi iniciada a varredura na direção anódica a uma taxa de 1,67 mV.s⁻¹ até um potencial 750 mV_{SCE} maior do que o OCP. A varredura foi então invertida na direção catódica, mantendo-se a mesma taxa de varredura, até o potencial de circuito aberto. Utilizou-se uma solução contendo 2M H₂SO₄ (Ácido Sulfúrico) + 0,01M KSCN (Tiocianato de Potássio) + 0,5M NaCl (Cloreto de Sódio). A resistência

à corrosão foi avaliada a partir da razão I_r/I_a (GDS), onde I_a é a máxima corrente atingida na varredura anódica e I_r é a máxima corrente atingida na varredura no sentido catódico. O GDS foi analisado também pela razão A_r/A_a , onde A_r corresponde à área da curva sob a varredura anódica e A_a à área sob a varredura catódica.

3.6 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.6.1 Microscopia óptica

As amostras foram cortadas e embutidas em baquelite seguidas de lixamento até #600 e polidas com pasta de alumina com granulometria média das partículas de 1 μm .

A microestrutura foi revelada fazendo a imersão das amostras numa solução contendo Behara modificado (80 ml de água destilada, 20 ml de ácido clorídrico e 0,3 metabissulfito de potássio), Figura 24(a). Após ataque, as amostras foram levadas ao microscópio óptico no laboratório TRICORRMAT da UFES, Figura 24(b). Foram feitas imagens com aumentos de: 50, 100, 200 e 500 X.



Figura 24– (a) Esquemático para ataque por imersão das amostras; (b) Microscópio óptico.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

No Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV marca ZEISS, modelo EVO 40- UFES, Figura 25) foram analisadas as regiões de todas as amostras após os ensaios de corrosão DL-EPR, na região da Zona fundida. A tensão utilizada foi de 20 kV e as imagens foram geradas por elétrons espalhados e retroespalhados para a observação da superfície de cada amostra.



Figura 25- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

3.7 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES

Para a avaliação do percentual de fases foi utilizado o *software SVRNAa2* desenvolvido pelo departamento de Engenharia Teleinformática da Universidade Federal do Ceará (ALBUQUERQUE, V. H. C. (2007)), cuja tela (janela) de trabalho é apresentada na Figura 26. No exemplo mostrado, pode ser visto a esquerda a micrografia original, na qual a fase austenita é mais clara e a ferrita mais escura, sendo que a austenita foi marcada com a cor verde e a ferrita com a cor amarela. No lado direito da figura, o processamento da imagem pode ser observado e o resultado é destacado em vermelho. Na micrografia em questão o balanço foi de aproximadamente 50,47% de ferrita e 49,53% austenita. Valor de ferrita muito próxima ao indicado pelo fabricante, de aproximadamente 52%, que pode ser visualizado no certificado de qualidade do produto Anexo 1.

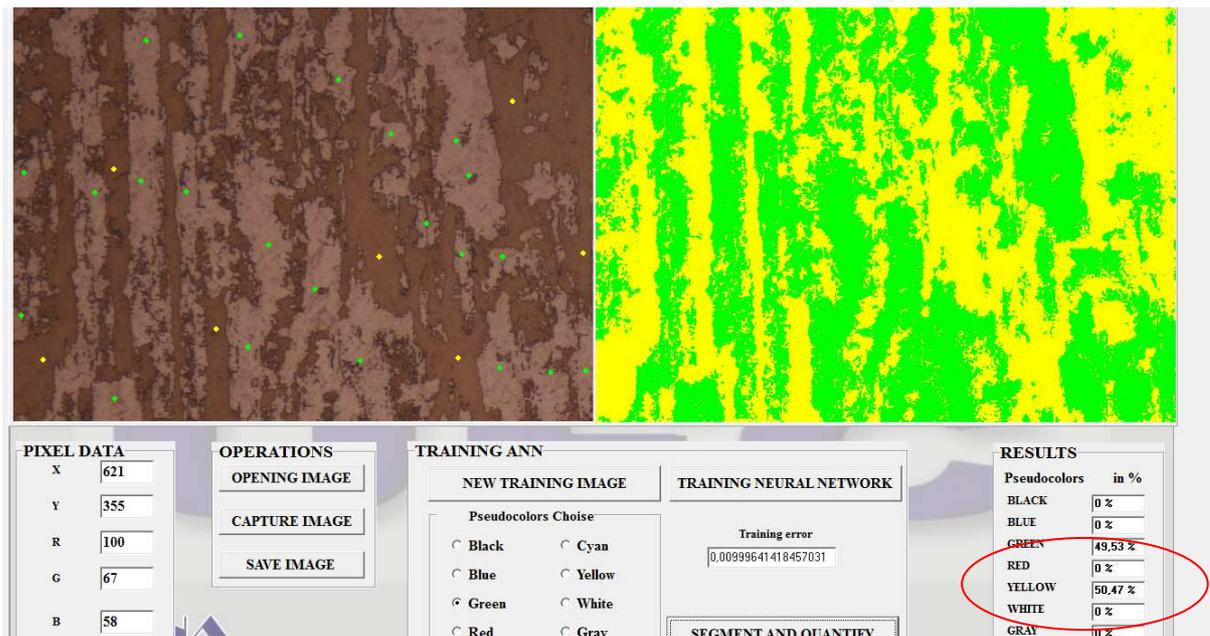


Figura 26– Imagem do software SVRNA

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

4.1.1 Material como Recebido

A microestrutura do aço como recebido (CR) é mostrado na Figura 27. Pode-se visualizar que a ferrita (α) apresentou uma cor laranja enquanto a austenita (γ) uma cor branca, já que ficou imune ao ataque. Foi utilizado o reagente Behara modificado para revelar a microestrutura.

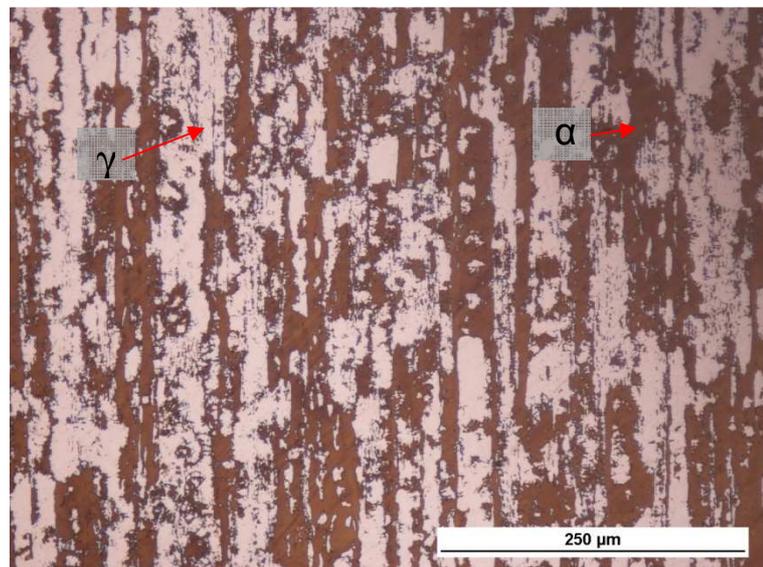


Figura 27– Microestrutura do material como recebido

Pela observação da Figura 27 nota-se um balanço equilibrado entre as fases (austenita 49,5% e ferrita 50,5%) e a mesma não apresenta nenhum indício de precipitação de fases deletérias.

4.2 AMOSTRAS SOLDADAS COM AR PURO

A Figura 28 mostra a micrografia das 3 regiões de solda da zona fundida da amostra PAr2. Na observação das microestruturas geradas pela soldagem com gás Ar puro,

foi observado em todas as amostras que o balanço das fases ferrita-austenita foi alterado, tanto na zona fundida quanto na zona termicamente afetada.

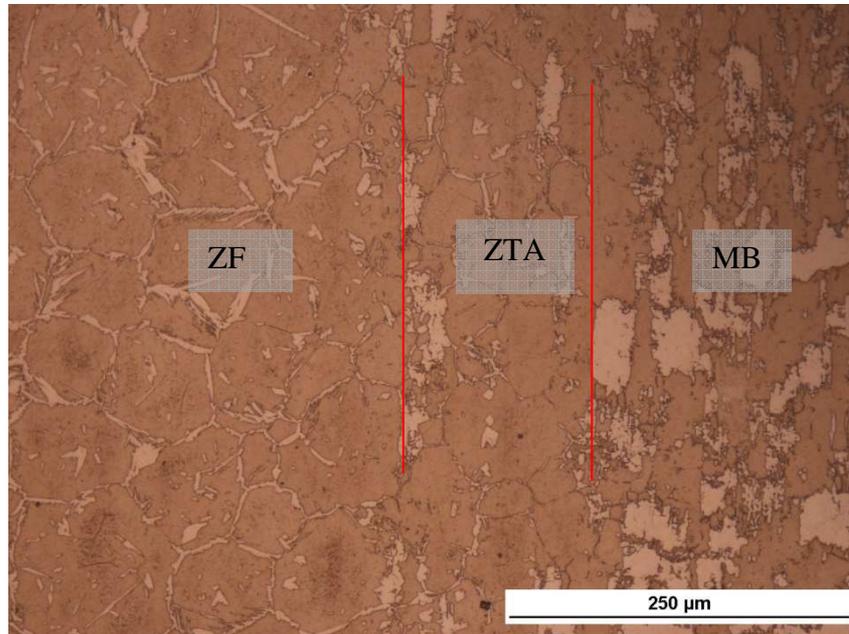


Figura 28– Microestrutura da região soldada da amostra PAR2 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C).

As Figuras 29 e 30 retratam as regiões fundidas das soldas realizadas com a variação da corrente e da temperatura de pré-aquecimento. É nítido a predominância da ferrita (Figura 29), o que já era esperado, uma vez que não se inseriu N_2 no gás de proteção. Isso permite a observação do efeito isolado da temperatura de pré-aquecimento e do tipo de corrente utilizado na soldagem.

Na Figura 29 é nítida a influência da temperatura de pré-aquecimento sobre a fração volumétrica da austenita na região que sofreu fusão, através do aumento desta com a utilização do pré-aquecimento (Figura 29(b)). Com o uso do pré-aquecimento, tem-se uma redução no gradiente térmico, possibilitando que se expanda o tempo de permanência na região de precipitação da austenita

Observando a Figura 30, nota-se também a evolução acerca do uso da pulsação e do pré-aquecimento. Nesse caso, (Figura 30(a)) é nítida a diferença entre esta e a condição sem pulsação do sinal de soldagem (Figura 29(a)). Essa evolução também é notada na condição de pré-aquecimento (Figura 30b).

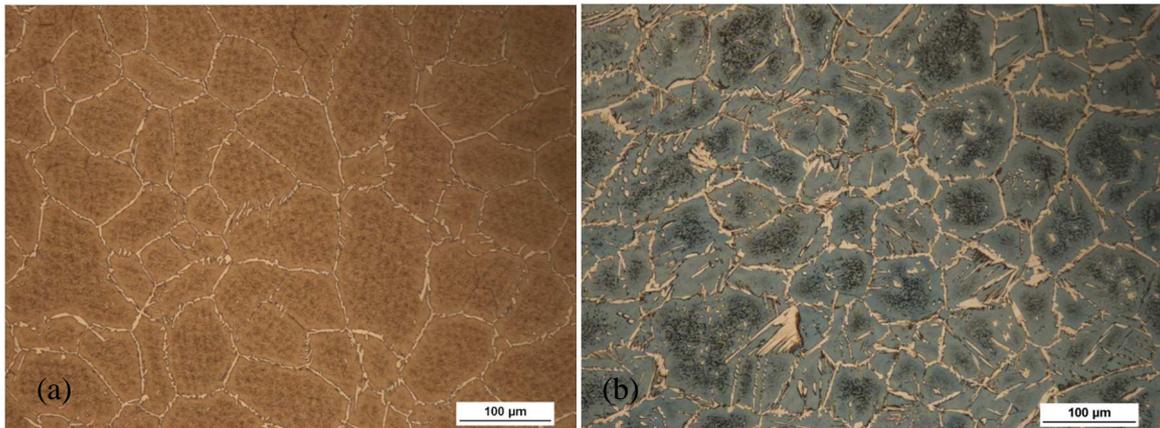


Figura 29– Metalografia da zona fundida a) Amostra NArTa (Amostra soldada com corrente convencional, Ar puro e sem pré-aquecimento); b) Amostra NAr3 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 300°C)

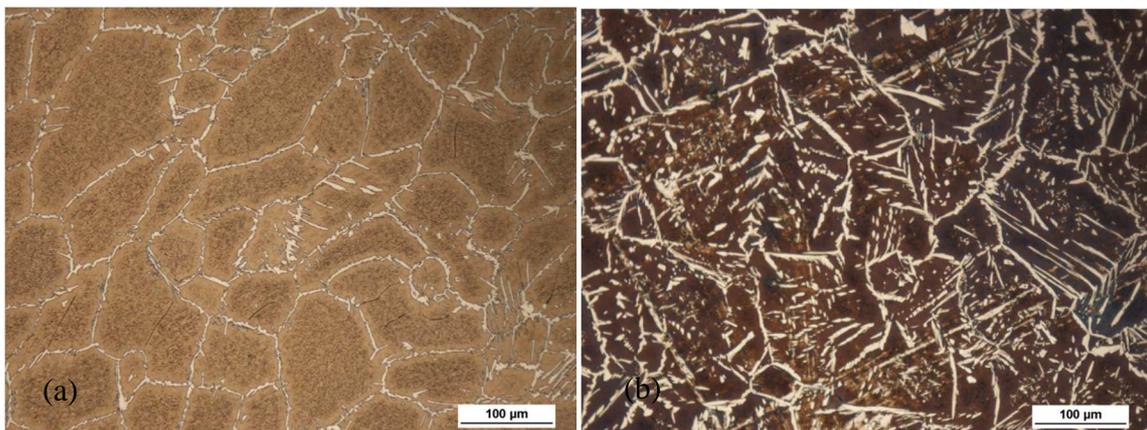


Figura 30– Metalografia da zona fundida a) Amostra PArTa (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro, sem pré-aquecimento); b) Amostra PAr3 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 300°C).

Na Figura 31, é possível observar a microestrutura das amostras NAr2 (Figura 31(a)) e PAr2 (Figura 31(b)) na região da Zona fundida. Visualisa-se que a amostra PAr2 (Figura 31 (b)) possui maiores teores de austenita intergranular (γ_{IGA}) e austenita de Widmanstätten (γ_{WA}). Na soldagem do aço UNS S31803, a fase γ_2' (IGA) apresenta uma diminuição significativa da concentração de Cr e Mo, o que poderia promover uma menor resistência à corrosão (YURTISIKET et al, 2013).

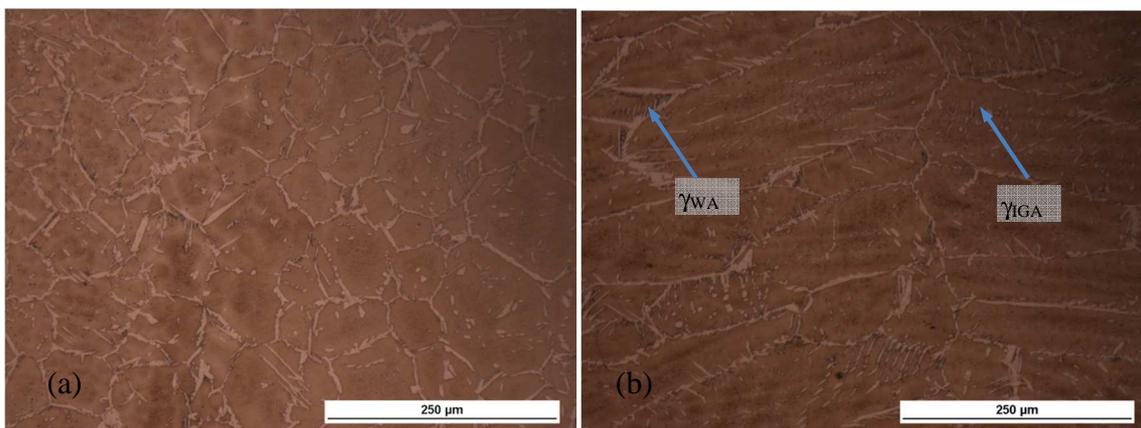


Figura 31– Metalografia da zona fundida a) NAr2 (Amostra soldada com corrente convencional, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C); (b) PAr2 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C)

4.3 AMOSTRAS SOLDADAS COM Ar90% N10%

A Figura 32 mostra as 3 regiões de solda da zona fundida da amostra NN3 (Amostras soldada com corrente convencional, mistura de Ar e 10%N₂ e pré-aquecimento de 300°C). Ao se comparar com a Figura 28, nota-se que a amostra NN3 possui uma zona fundida e uma ZTA com um teor de austenita nitidamente superior as amostras soldadas com Ar puro. A dissolução dos nitretos de cromo pode ser relacionado como uma consequência do aumento da quantidade de austenita (LIPPOLD, 2005), visto que nesta fase a solubilidade do nitrogênio é maior.

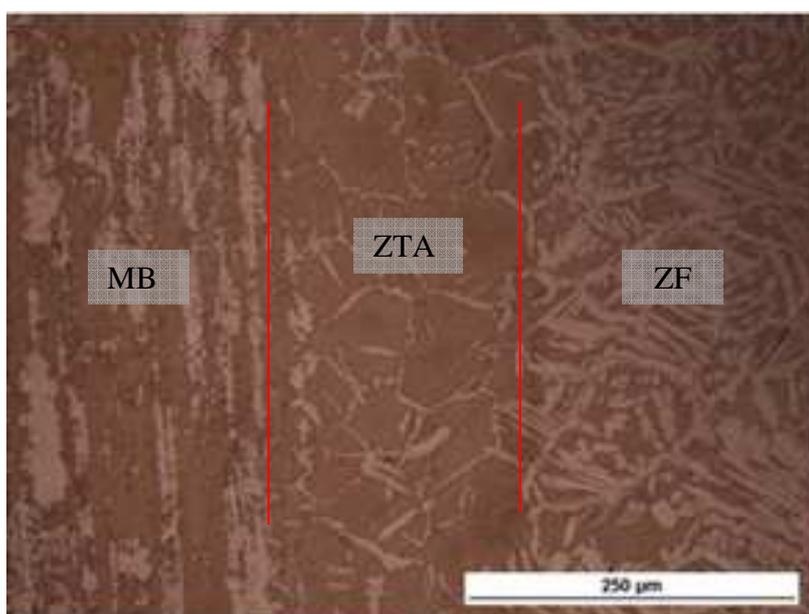


Figura 32– Microestrutura da região soldada com a proteção de Ar + 10% N₂

4.3.1 Zona Termicamente Afetada

Observou-se na ZTA de todas as amostras a presença de nitretos no interior do grão ferrítico. Isso pode ser explicado pelas altas temperaturas atingidas na região por um curto período de tempo. Com uma alta taxa de resfriamento a formação da fase austenita não é favorecida. Assim, dois fatos corroboram para a ocorrência de precipitados na ZTA, o alto teor de ferrita nessa região e a baixa solubilidade do nitrogênio nesta fase.

As Figuras 33(a), 33 (b) e 34 mostram a os nitretos na zona termicamente afetada para amostras com diferentes parâmetros de soldagem.

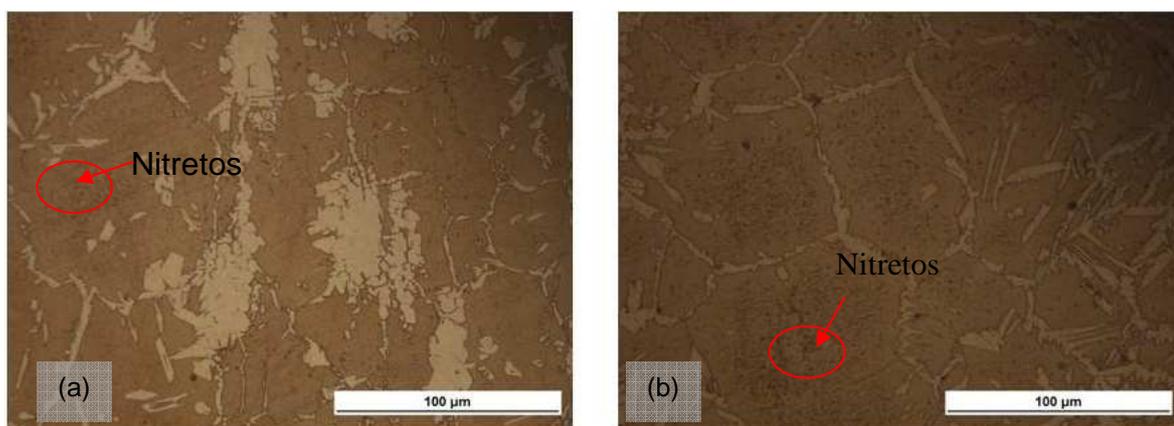


Figura 33– Região da ZTA para as amostras soldadas; (a) PAr2 (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar puro e pré-aquecimento de 200°C; (b) PNTa (Amostra soldada com corrente pulsada, Ar+10%N₂ sem pré-aquecimento)

Nota-se na ZTA a concentração do que pode ser nitretos (pontos pretos) formadas no interior do grão ferrítico e a austenita se formando nos contornos do grão ferríticos. Essa transformação pode ser explicada pela alta temperatura atingida nesta região e a ferrita se manteve predominante neste estado. Com a posterior diminuição da temperatura parte da ferrita transformou-se em austenita e o nitrogênio presente precipitou-se como nitreto de cromo no interior do grão ferrítico (LIPPOLD, 2005).

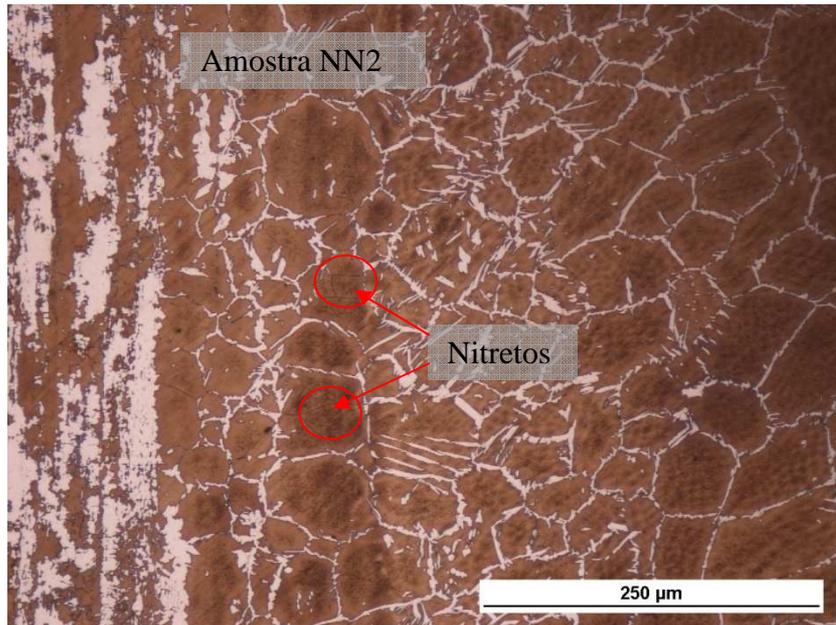


Figura 34– Região da ZTA para amostra NN2 (Amostra soldada com corrente convencional, Ar +10%N₂ com pré-aquecimento de 200°C)

Se o resfriamento for muito rápido não haverá tempo suficiente para o nitrogênio se solubilizar na austenita e como consequência se precipitarão na ferrita formando nitretos de cromo.

4.3.2 Fração volumétrica das fases

A Tabela 6 mostra o resultado das medidas da fração volumétrica na região fundida das amostras soldadas. Foi observado um aumento significativo dos valores de austenita para amostras soldadas com o uso da proteção gasosa contendo N₂.

Tabela 6 – Resultado da fração volumétrica da austenita na região fundida

AMOSTRA	AUSTENITA	DESVIO PADRÃO
PAr2	13,06	1,98
Par3	18,28	3,53
NAr2	11,50	1,45
NAr3	11,03	3,63
PArTa	13,74	1,64
NArTa	7,90	0,29
PN2	44,81	5,36
PN3	52,76	2,25
NN2	46,83	1,30
NN3	46,92	2,69
PNTa	47,44	2,16
NNTa	27,15	2,40

A Figura 35 mostra o percentual volumétrico da fase austenita para cada amostra. O aumento nos teores de austenita das amostras soldadas com Nitrogênio na proteção gasosa está relacionado ao fato deste elemento ser um estabilizante da austenita conforme citado pela literatura (RAMIREZ, 1997).

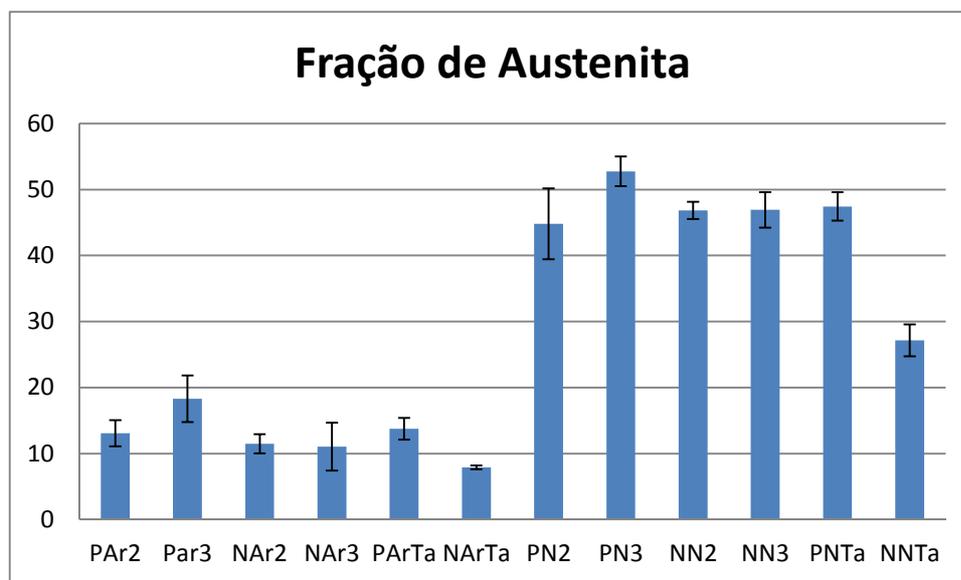


Figura 35– Avaliação da fração volumétrica da austenita para os ensaios realizados

Pela Tabela 6, observa-se que a Amostra PN3 possuiu um balanço de Austenita e Ferrita muito próximo a 1. Conforme mencionado anteriormente uma mistura dos gases de proteção contendo Nitrogênio favorece a formação da austenita, além disso, essa amostra foi pré-aquecida numa temperatura de 300°C, o que faz com que possua uma baixa taxa de resfriamento, o que favorece a formação de austenita.

Observa-se pela tabela que a amostra NArTa (Ar puro proteção gasosa) e a amostra NNTa que não foram pré-aquecidas, possuíram os maiores valores de ferrita em relação as amostras soldadas com as mesma proteção gasosa. Isso pode ser explicado pelo fato das amostras que não foram preaquecidas possuírem uma taxa de resfriamento superior as demais amostras.

Observa-se que a influência do tipo de corrente só ocorreu de forma mais definida para as amostras que não sofreram pré-aquecimento. Para ambos os tipos de proteção gasosa as amostras soldadas com corrente Pulsada apresentaram menores quantidades de ferritas, amostras PArTa e PNTa. Isso pode ser explicado

pelo fato de que na corrente pulsada a energia do arco permite ser usada de forma eficiente para fundir localmente com dimensões controladas em um curto intervalo de tempo produzindo a solda em uma série de pontos sobrepostos, limitando o desperdício de calor por condução para o metal de base adjacente a solda, diferente do que acontece com a corrente constante (YOUSEFIEH et al, 2011). Assim, pode-se relacionar a limitação da perda de calor com uma menor taxa de resfriamento, o que pode contribuir para a formação de austenita.

A clara influência observada na formação da fase austenita em relação ao gás de proteção utilizado, nos permite avaliar separadamente a relação de temperatura e tipo de corrente para cada mistura de gás, conforme pode ser visto na Figura 36 e 37.

Quando observa-se os dados com mais detalhes, nota-se uma certa tendência de aumento da fração volumétrica de austenita na zona fundida com o aumento da temperatura de pré-aquecimento (Figura 36 e 37) para ambas misturas gasosas. Esse efeito tanto se pronuncia para a situação de pulsação de corrente quanto para a situação convencional (corrente constante). Nota-se que a pulsação da corrente atua de maneira a aumentar esse volume (WANG et al, 2006), sendo mais significativo quando não se tem pré-aquecimento. Para situações sem pulsação da corrente, a temperatura de pré-aquecimento proporciona um aumento da fração volumétrica da austenita mais significativo em relação as amostras soldadas na temperatura ambiente, mantendo-se praticamente estável tanto para 200 °C quanto para 300 °C.

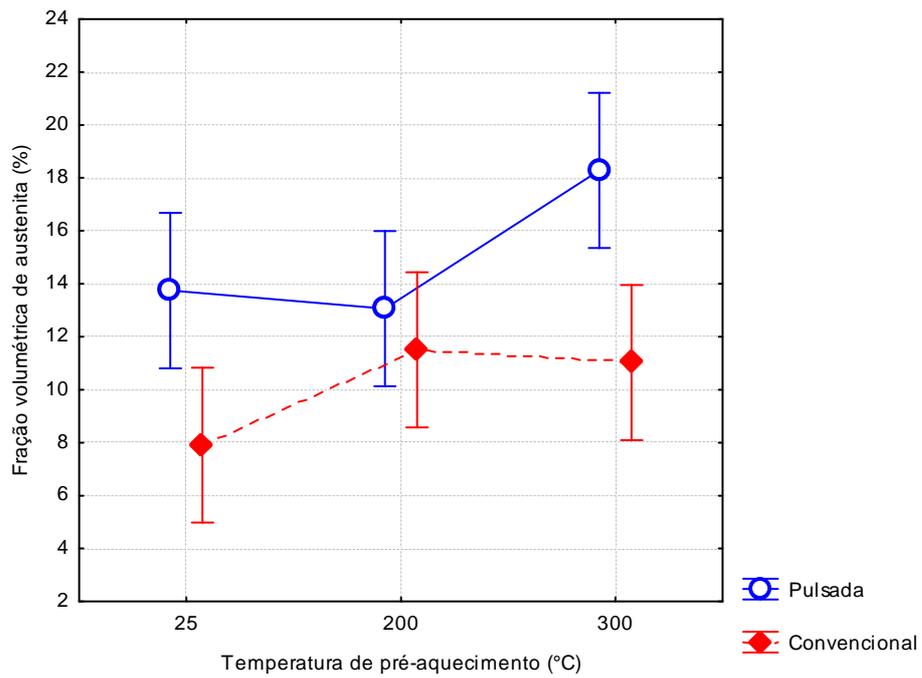


Figura 36– Correlação entre o tipo de corrente e a temperatura de pré-aquecimento sobre a fração volumétrica de austenita utilizando argônio puro como proteção

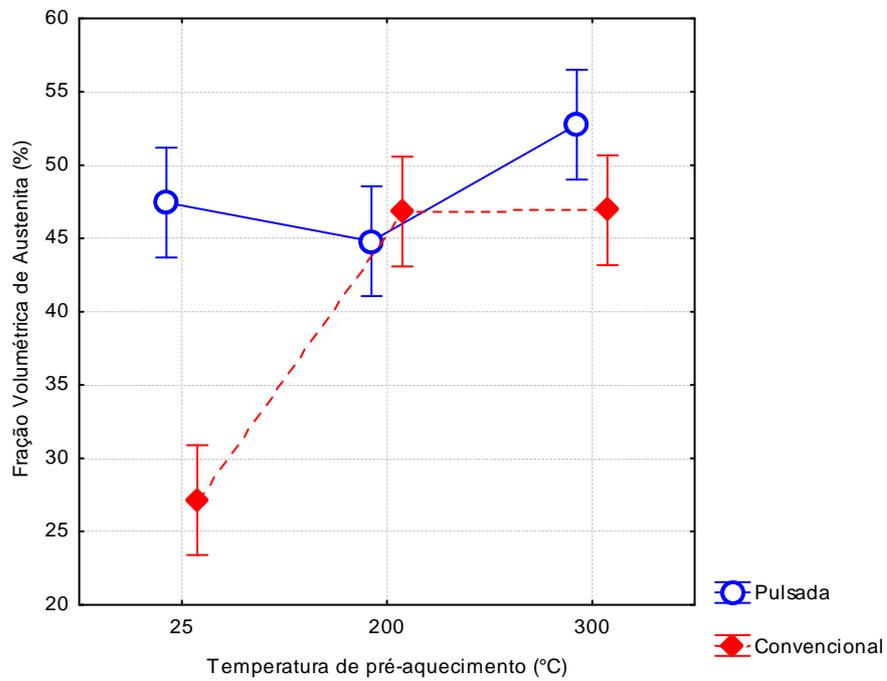


Figura 37– Correlação entre o tipo de corrente e a temperatura de pré-aquecimento sobre a fração volumétrica de austenita utilizando argônio com 10% de N₂ como proteção

4.3.3 Ensaios DL-EPR amostra CR

A Figura 38 apresenta a curva característica do ensaio DL-EPR, para amostra como recebida. Foi utilizado nesse ensaio uma solução de 2M (H₂SO₄) + 0,01M(KSCN) + 0,5 NaCl.

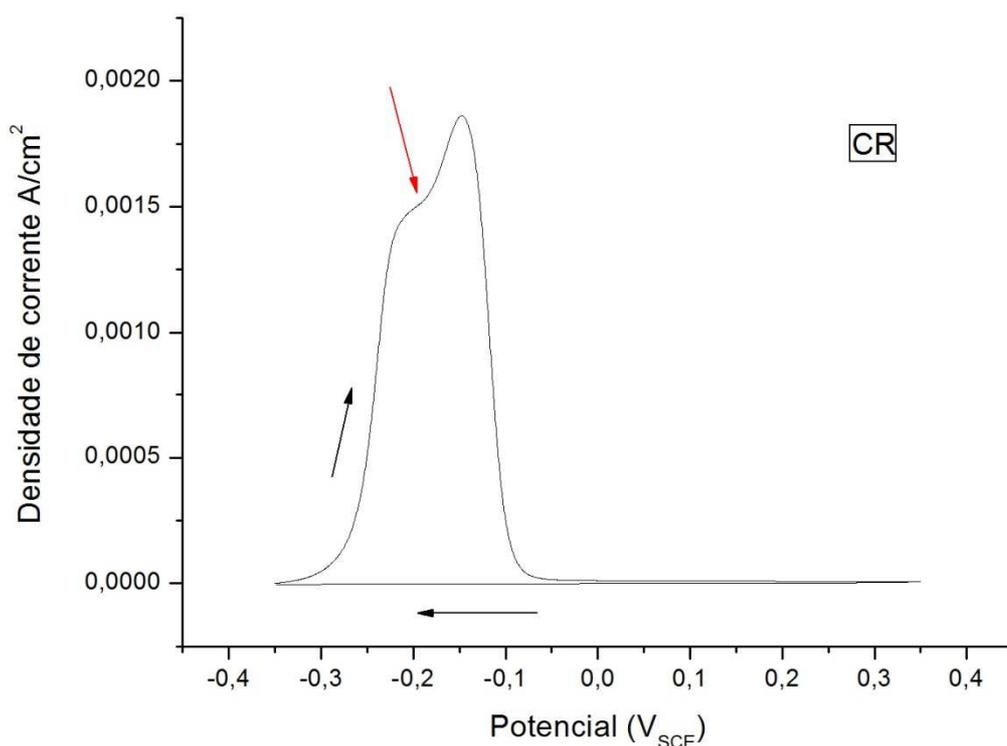


Figura 38– Curva característica do ensaio DL-EPR para o material como recebido

Os ensaios para o material como recebido apresentaram um potencial de circuito aberto (OCP) próximo a - 350 mV_{SCE} e um “ombro” em um potencial próximo de - 200 mV_{SCE}, o qual está indicado pela seta vermelha. As setas em preto indicam o sentido da varredura. A presença de duas fases originais, austenita e ferrita, podem explicar o “ombro” observado. CIHAL e STEFEC (2001) mostraram que a existência de um ombro pode estar relacionada com a presença de duas fases de composição diferentes. LO et al (2006) e TSAI e CHEN (2007) fizeram o mesmo para o aço inoxidável duplex 2205 e mostraram que o pico mais nobre de ativação correspondia a austenita.

Analisando os dados do ensaio tem-se que o valor da corrente de reativação (I_r), bem como a razão I_r/I_a foram de uma grandeza inferior a 10^{-3} A, esses valores indicam que não houve quebra do filme passivo nessa amostra. LOPEZ et al. (1999) estabeleceram uma relação crítica de I_r/I_a de 0,05 para a temperatura de 30°C , logo, para razões menores o material não estaria susceptível à corrosão intergranular, após análise por DL-EPR da influência da fase sigma (σ) na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S21803 envelhecido a 675°C e 900°C em diversos tempos de tratamento.

4.4 ENSAIO DL-EPR

4.4.1 Metal de base

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as curvas características do ensaio DL-EPR na região de metal de base.

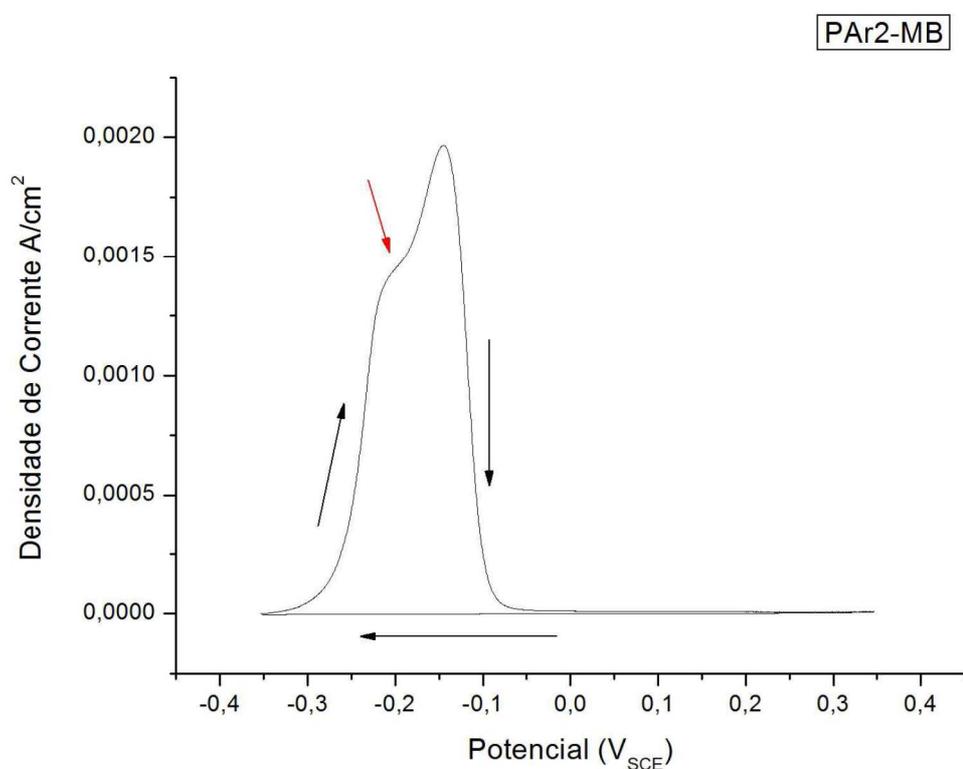


Figura 39- Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PAr2 (Corrente pulsada, Ar puro, pré-aquecimento de 200°C e presença de “ombro”) na região do metal de base

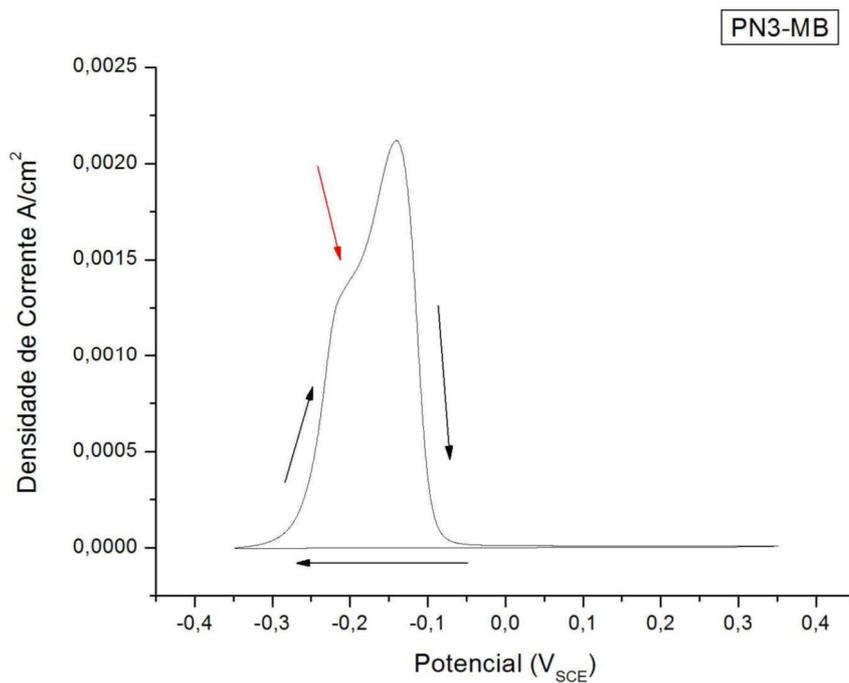


Figura 40– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PN3 (Corrente pulsada, Ar+10%N₂, pré-aquecimento de 300°C e presença de “ombro”) na região do metal de base

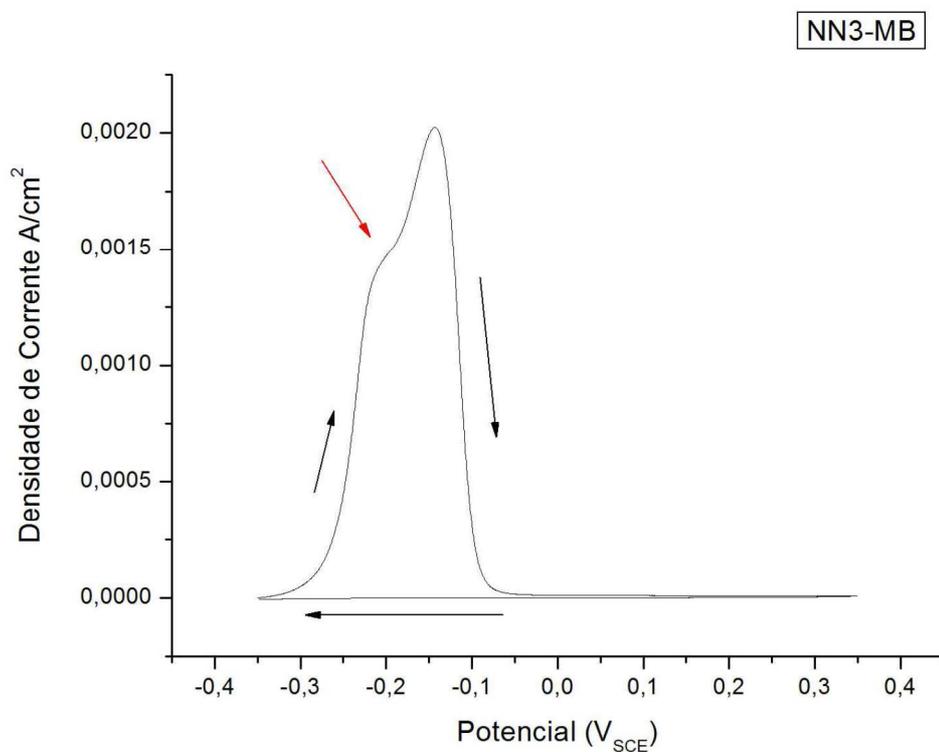


Figura 41– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra NN3 (Corrente convencional, Ar+10%N₂, pré-aquecimento de 300°C e presença de “ombro”) na região do metal de base

Observa-se que o resultado obtido é semelhante ao da amostra como recebida, apresentando um potencial de circuito aberto (OCP) de aproximadamente $-350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e um ombro num potencial de aproximadamente $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Avaliando os dados e observando a curva nota-se que, não houve sensitização da amostra. Todas as amostras ensaiadas na região do metal de base possuíram o mesmo comportamento como mostrado nas Figuras 39, 40 e 41, encontram-se nos Apêndices A e B. Observou-se nas curvas obtidas para essas amostras a presença de “ombro”, que pode ser relacionado a presença de duas fases originais, austenita e ferrita. CIHAL e STEFEC (2001) mostraram que a existência de um ombro pode estar relacionada com a presença de duas fases de composição diferentes. LO et al (2006) e TSAI e CHEN (2007) fizeram o mesmo para o aço inoxidável duplex 2205 e mostraram que o pico mais nobre de ativação correspondia a austenita.

No Apêndice C encontra-se os dados obtidos dos ensaios DL-EPR na região de metal de base de todas as amostras.

4.4.2 ENSAIO DL-EPR REGIÃO DA ZTA

As Figura 42 e 43 apresentam as curvas características do ensaio DL-EPR na região da ZTA da amostra PNTa e NAr3. Observa-se mais uma vez que o resultado obtido é semelhante ao da amostra como recebida e ao do metal de base, apresentando um potencial de circuito aberto (OCP) de aproximadamente $-350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e um ombro num potencial de aproximadamente $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Avaliando os dados e observando a curva nota-se que, não houve sensitização da amostra. Todas as amostras possuíram o mesmo comportamento observado nas figuras 42 e 43. Os gráficos das demais amostras para região da ZTA encontram-se no apêndice E e F.

Essa região possui uma extensão pequena, como pode ser observada pela Figura 44, de aproximadamente $192 \mu\text{m}$, o que pode ter dificultado na obtenção exata dos dados já que o diâmetro da ponta da célula é de aproximadamente $4,2 \text{ mm}$.

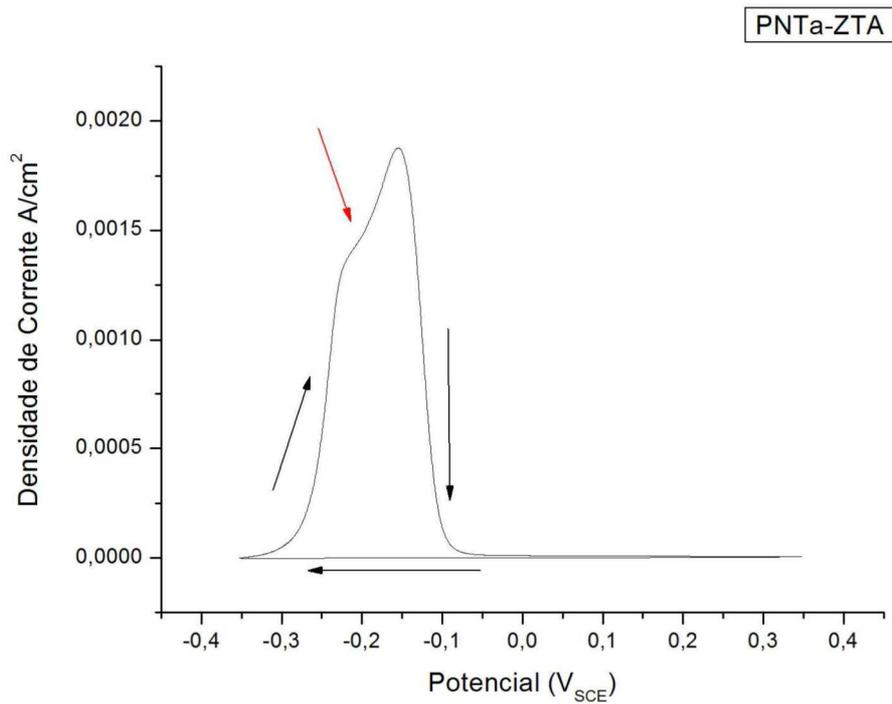


Figura 42– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PNTa (Corrente pulsada, Ar +10%N₂, sem pré-aquecimento e presença de “ombro”) na região da ZTA.

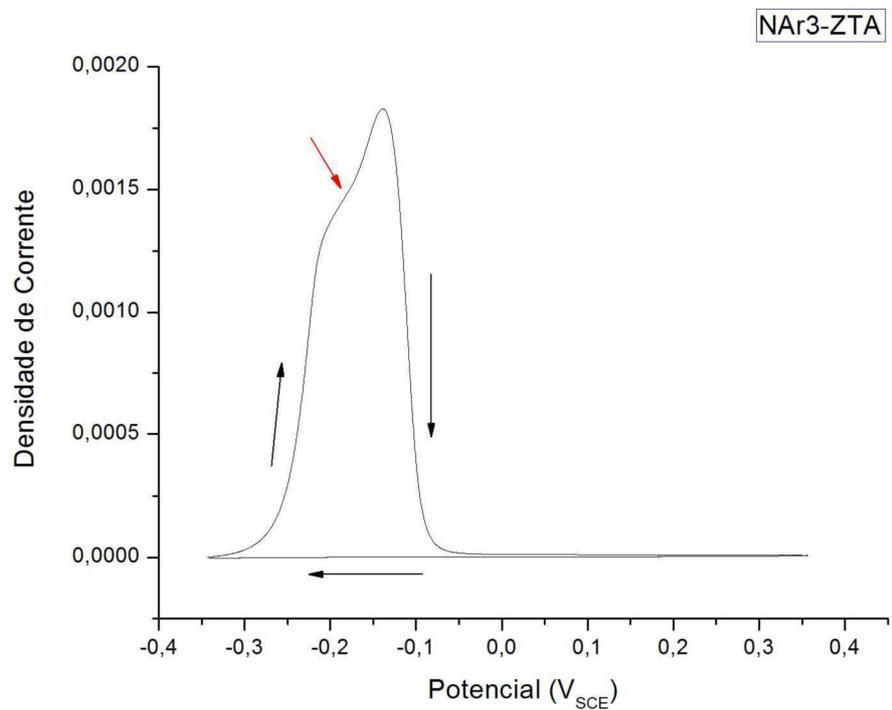


Figura 43– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PNTa (Corrente pulsada, Ar +10%N₂, sem pré-aquecimento e presença de “ombro”) na região da ZTA.



Figura 44–Extensão da ZTA

Os resultados do ensaio DL-EPR na região da ZTA de todas as amostras encontram-se no apêndice D.

4.4.3 Ensaio DL-EPR REGIÃO DA ZF

- **Amostras Soldadas com Ar puro**

As Figuras 45 e 46 mostram o resultado do ensaio de DL-EPR para a região da zona fundida para as amostras soldadas com Ar puro. Os gráficos das demais amostras soldadas com Ar puro encontram-se no apêndice G.

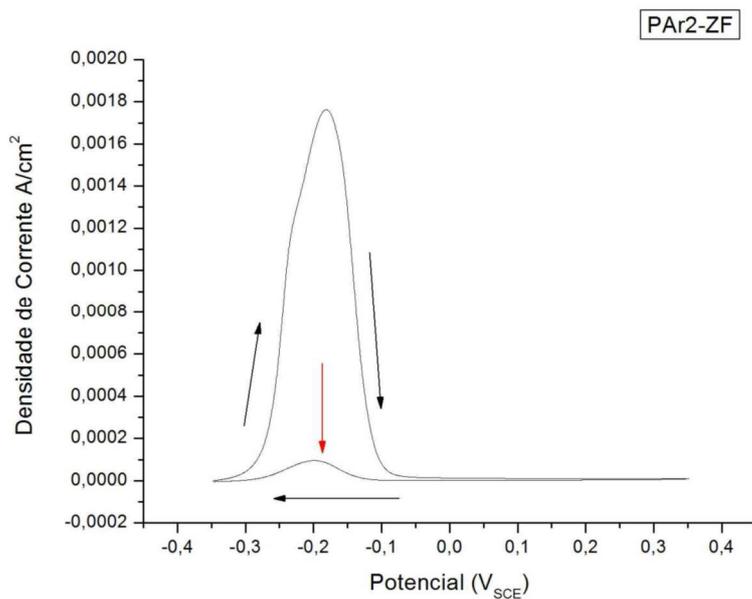


Figura 45– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PAr2 (Corrente pulsada, Ar puro, pré-aquecimento de 200°C, 13,06% de austenita, presença de pequeno “ombro” e pico de reativação) na região da zona Fundida

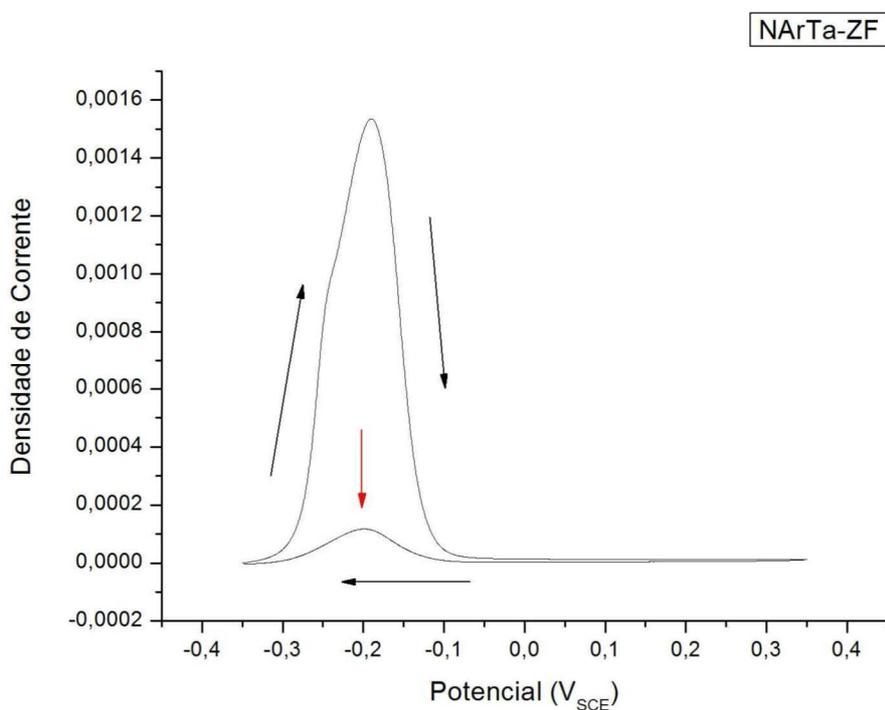


Figura 46– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra NArTa (Corrente Convencional, Ar puro, sem pré-aquecimento, 7,9% de austenita, presença de pequeno “ombro” e pico de reativação) na região da Zona Fundida

Nos ensaios realizados na região da zona fundida observou-se que, todas as amostras soldadas com Ar puro apresentaram pico de reativação, conforme Figuras 45 e 46. Como forma de se avaliar a resistência à corrosão calculou-se a razão Ir/Ia e Ar/Aa, uma vez que, a magnitude do pico na varreura anódica tende a ser independente do grau de empobrecimento de Cr, enquanto o pico da corrente de reativação pode aumentar significativamente com o grau de empobrecimento de Cr (DENG, 2010; PARK, 2002)

O pico na varredura catódica pode ser atribuído ao ataque preferencial de regiões empobrecidas em Cr (ao redor de nitretos de Cr, α' e outras fases ricas em Cr se presentes) em um aço inoxidáveis duplex (DENG, 2010; IACOVIELLO, 2005; PARK, 2002; TAVARES, 2005).

Observou-se também a presença de um pequeno “ombro”, que pode ser relacionado com a presença de duas fases de composição química diferente conforme avaliado por CIHAL e STEFEC (2001).

Segue abaixo a Tabela 7, com os resultados de GDS para razões entre correntes e áreas após ensaio DL-EPR na zona fundida das amostras soldadas com Ar puro.

Tabela 7 – Resultado do Ensaio DL-EPR na zona fundida para as amostras soldadas com Ar puro.

Zona Fundida						
Amostra	OCP Médio	OCP Desvio Padrão	Ir/Ia Médio	Ir/Ia Desvio Padrão	Ar/Aa Médio	Ar/Aa Desvio Padrão
PAr2	-0,348	0,001	0,057	0,005	0,056	0,004
PAr3	-0,344	0,002	0,081	0,027	0,083	0,028
NAr2	-0,346	0,001	0,012	0,003	0,020	0,006
NAr3	-0,347	0,005	0,034	0,009	0,039	0,009
PArTa	-0,353	0,003	0,029	0,007	0,035	0,005
NArTa	-0,352	0,003	0,073	0,022	0,078	0,024

A zona fundida em geral exibe maior teor de ferrita e grãos mais grosseiros do que o metal base, o que pode resultar em um aumento da sensitização (SIUERIN, 2006). De acordo com a relação crítica de Ir/Ia de 0,05 proposta no estudo de LOPEZ e colaboradores (1999), as amostras PAr2, PAr3 e NArTa podem ter sofrido quebra do filme passivo e ou precipitação de fases deletérias num maior grau que as demais amostras soldadas como a mesma proteção gasosa.

Após realização do ensaio DL-EPR, a região atacada foi analisada no MEV. Pelas Figuras 47, 48 e 49, observa-se a diferença da degradação das amostras PAr2, PAr3 e NArTa em relação as outras amostras soldadas com Ar puro (Figuras 50, 51 e 52), o que serve para corroborar com os dados obtidos no ensaio DL-EPR.

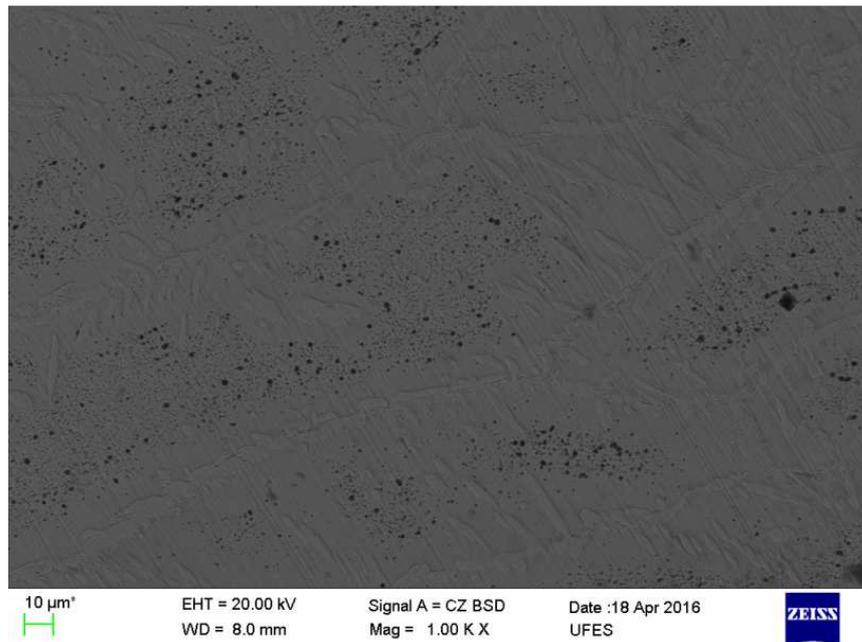


Figura 47– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra PAr2, mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)

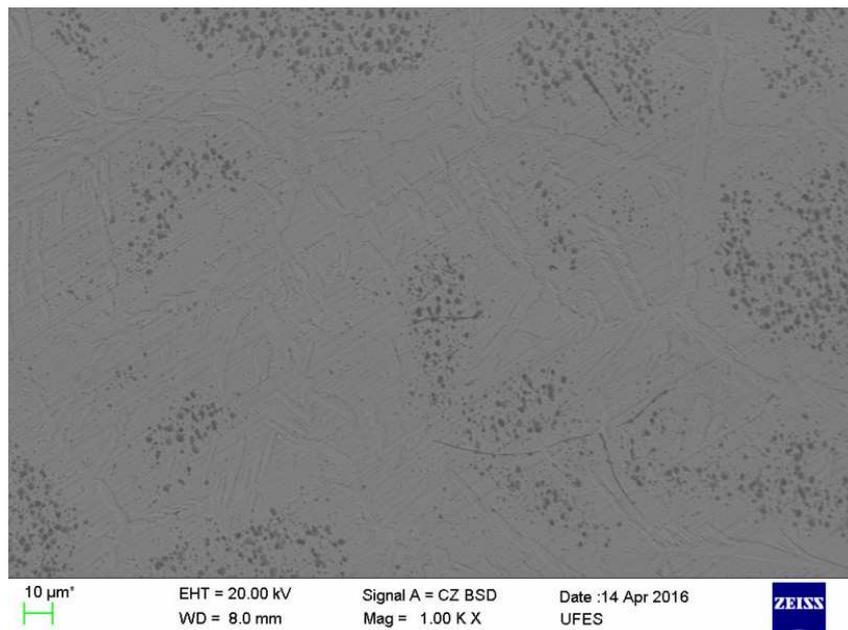


Figura 48– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra PAr3 mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)

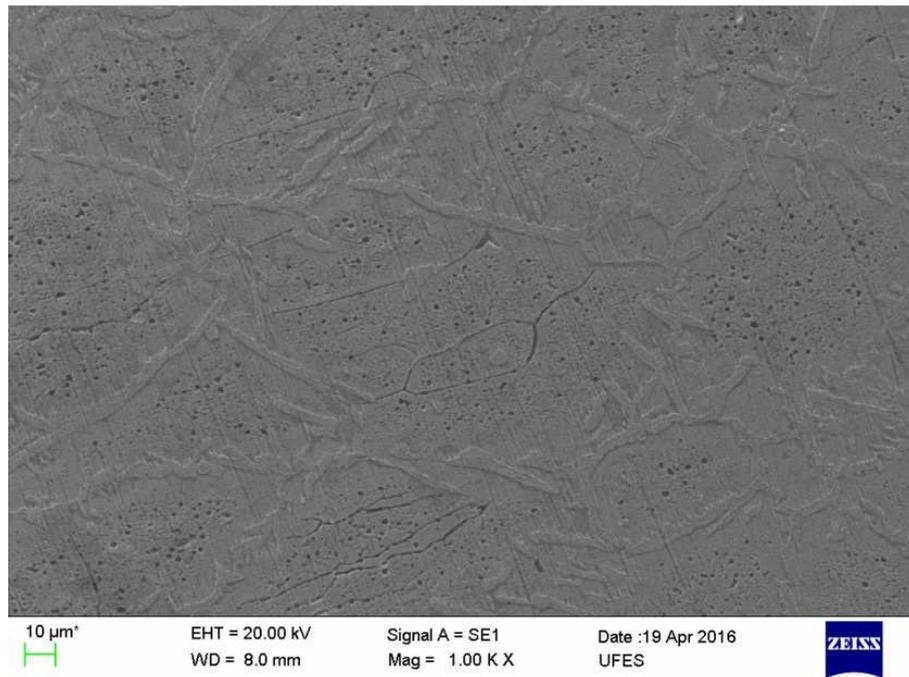


Figura 49– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra NArTa mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)

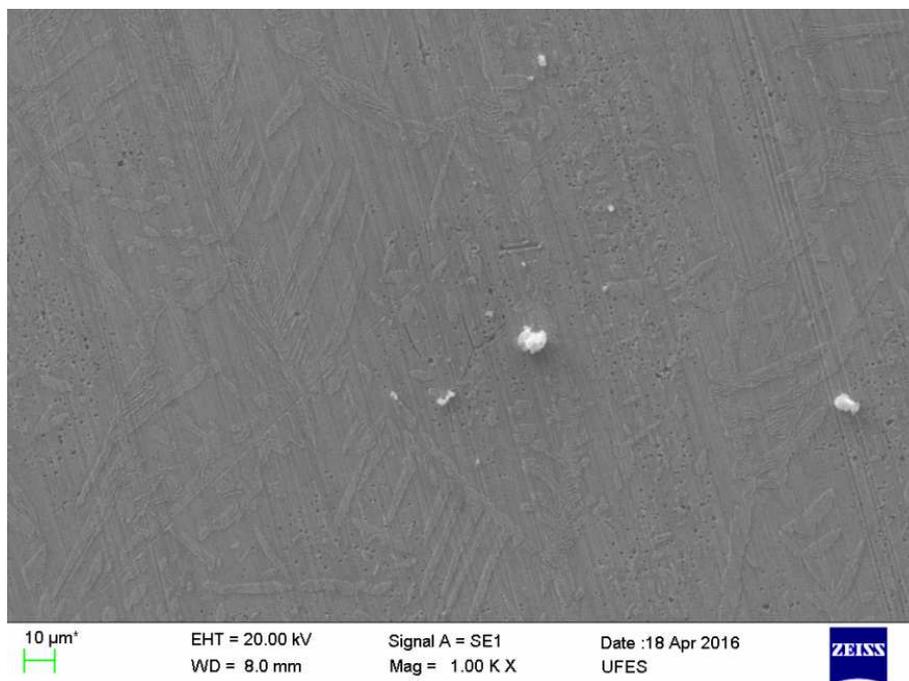


Figura 50– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra NAr2, mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)

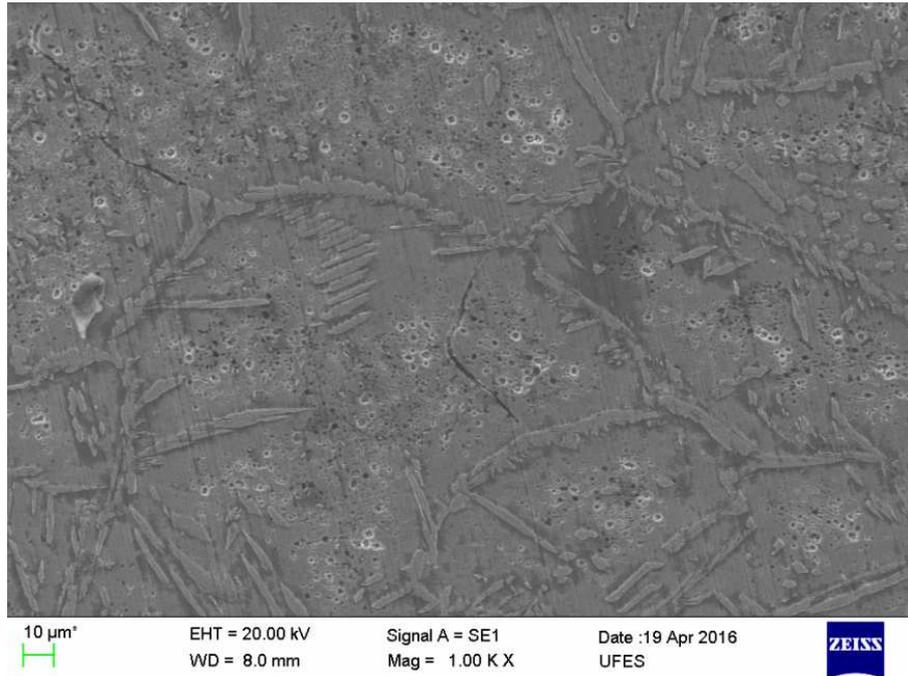


Figura 51– MEV após ensaio DL-EPRna Zona Fundida amostra NAr3 mostrando o ataque sofrido pelos Nitretos de Cromo (pontos pretos)

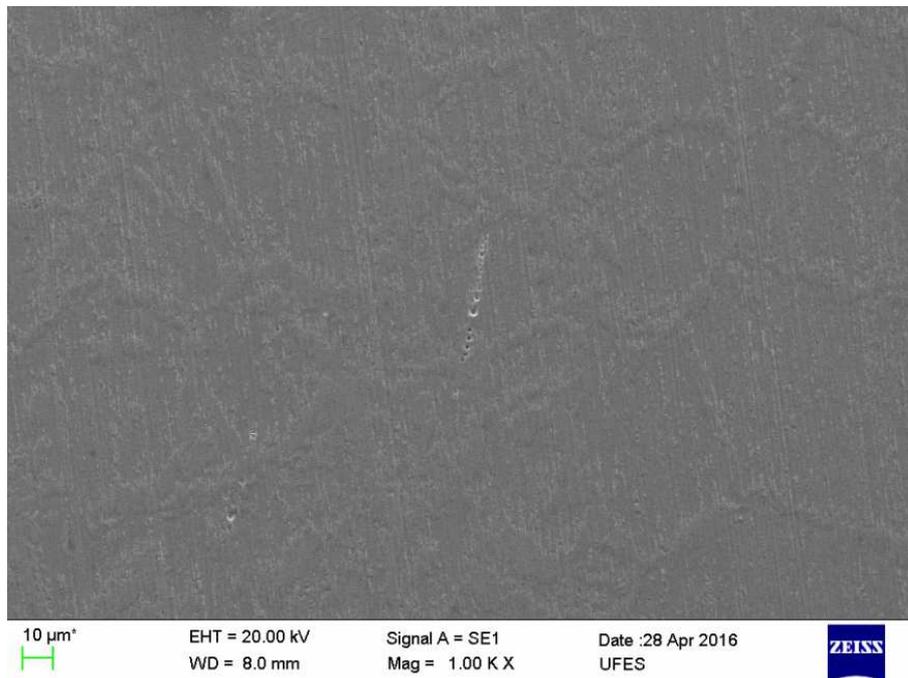


Figura 52– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra PArTa

- **Efeito dos parâmetros de processo na corrosão**

Após avaliar que as amostras soldadas com Ar puro apresentaram pico de reativação, elaborou-se um gráfico para tentar relacionar os parâmetros de temperatura e corrente com I_r/I_a . Pela Figura 53 observa-se uma tendência antagônica entre os modos de corrente. Embora os desvios sejam elevados, nota-se a tendência de aumento da relação I_r/I_a com o aumento da temperatura de pré-aquecimento para o modo de corrente pulsada. Para corrente constante esse efeito foi benéfico, ou seja, nota-se uma tendência estatisticamente relevante. Observou-se na Figura 36 que as amostras soldadas com corrente pulsada apresentaram um teor de austenita superior, sendo significativamente maior na temperatura de 300°C, no entanto esse efeito na resistência à corrosão não foi benéfico, o que pode ser associado a formação de austenita secundária, como cita Wang et al (2006).

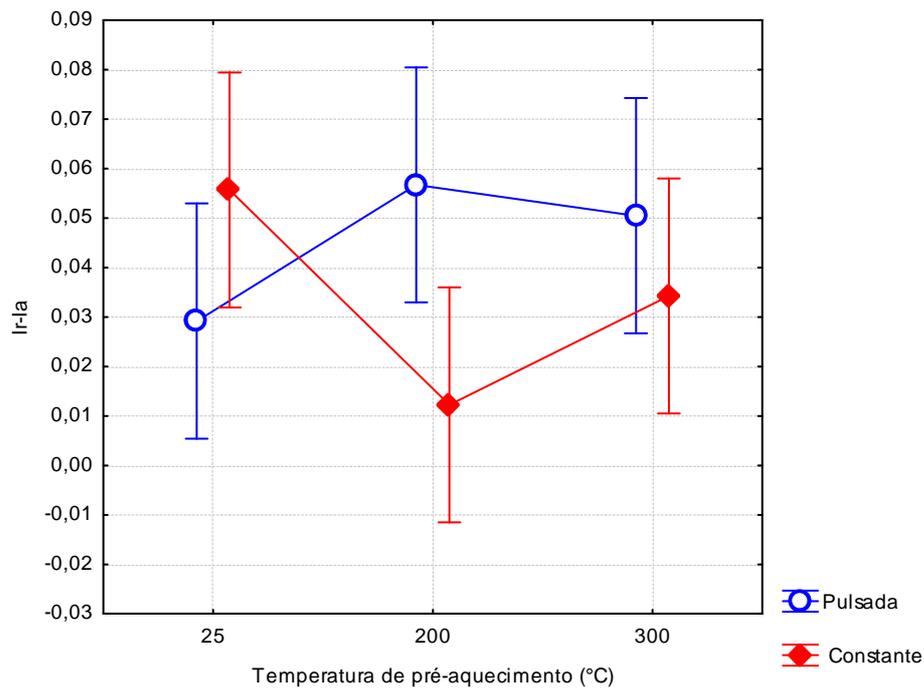


Figura 53– Correlação entre o tipo de corrente e a temperatura de pré-aquecimento sobre I_r/I_a utilizando argônio puro como proteção

- **Amostras Soldadas com Ar90%N10%**

As Figuras 54 e 55 mostram o resultado do ensaio de DL-EPR para a região da zona fundida para as amostras soldadas com Ar90% N10%.

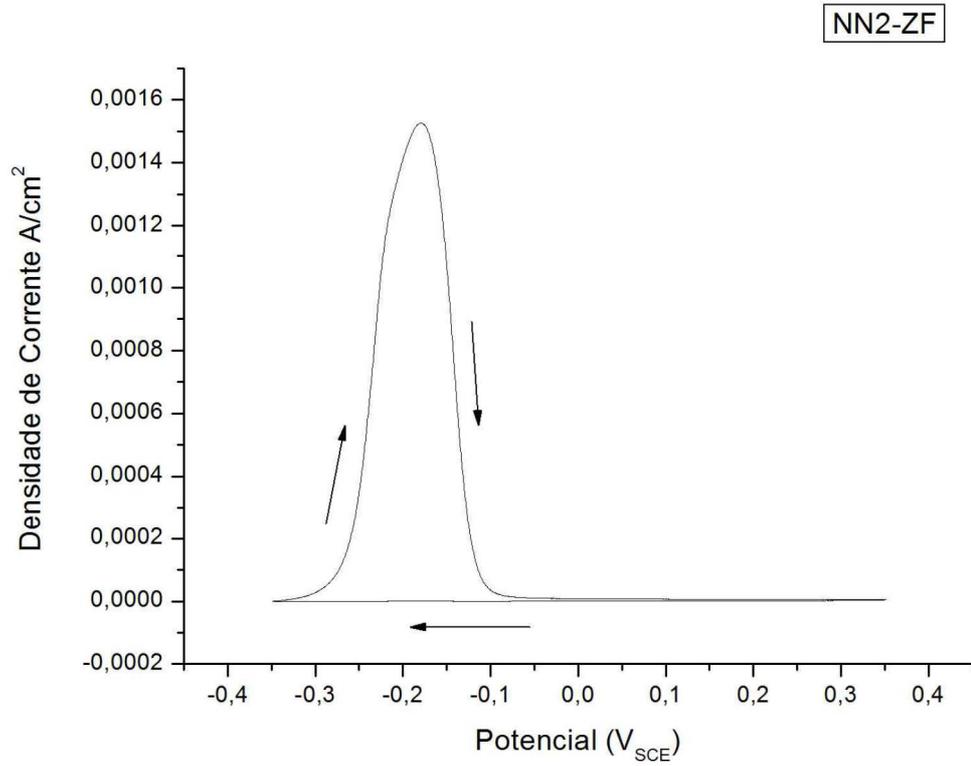


Figura 54– Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra NN2 (Corrente convencional, Ar+10%N₂, pré-aquecimento de 200°C, 46,83% de austenita) na zona fundida

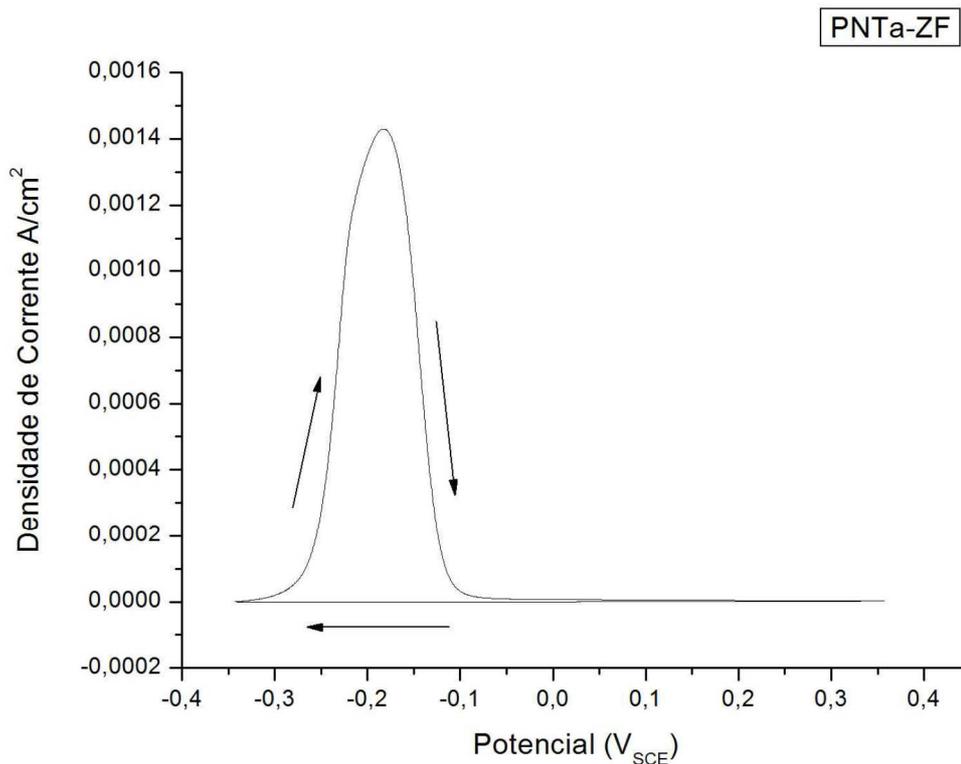


Figura 55— Curva característica do ensaio DL-EPR para a amostra PNTa (Corrente pulsada, Ar+10%N₂, sem pré-aquecimento 47,44% de austenita) na zona fundida

Ao analisar os demais gráficos do ensaio DL-EPR (Apendice H) verificou-se que, aquelas que foram soldadas com proteção gasosa de Ar90%N10% não apresentaram pico de reativação. Isso pode ser explicado pelo fato da adição de nitrogênio ao gás de proteção em teores de 1 a 10% favorecer a formação de austenita (RAMÍREZ at al, 1997). A dissolução dos nitretos de cromo é uma consequência do aumento de austenita, visto que nesta fase a solubilidade do nitrogênio é maior.

Visualiza-se que mesmo com um balanço de austenita e ferrita próximo a 1, o comportamento da curva após o ensaio DL-EPR não apresenta o “ombro” observado no metal de base. O que pode estar relacionado com uma mudança na composição química da austenita e ferrita.

Após ensaios DL-EPR, a região atacada foi analisada no MEV. Pela Figura 56 observa-se a diferença entre as amostras soldadas com mistura que contém N₂ daquelas soldadas com Ar puro (certo grau de degradação, Figuras 47-52).

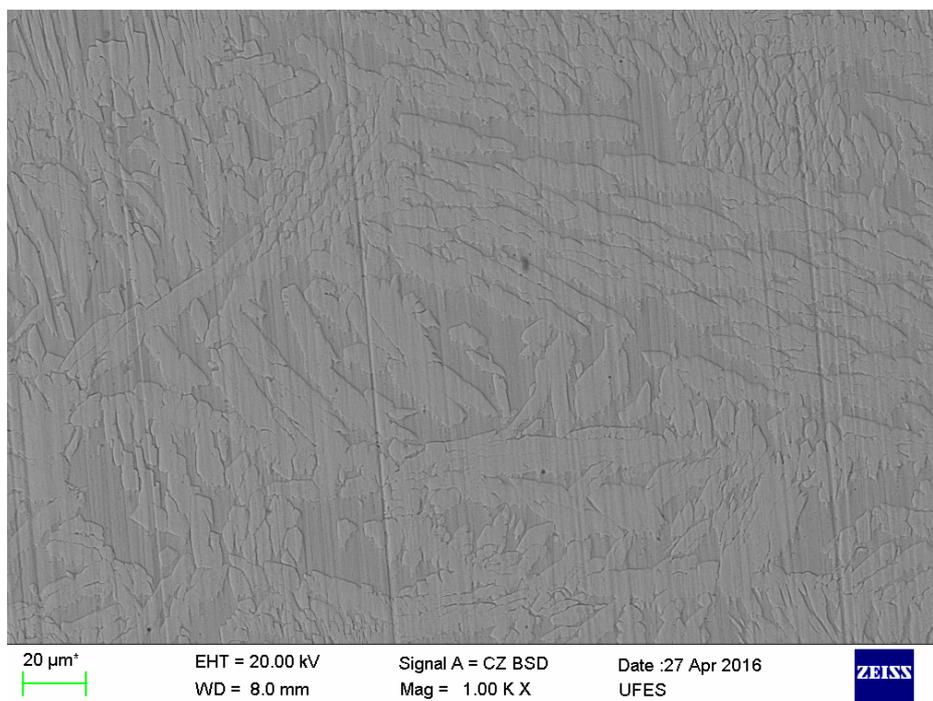


Figura 56– MEV após ensaio DL-EPR na Zona Fundida amostra NN3, onde não se observa a presença de Nitretos de Cromo

Os dados obtidos do ensaio de DL-EPR na região da ZF de todas as amostras contendo N₂ na proteção gasosa encontram-se no apêndice H.

5 CONCLUSÕES

Para amostras que foram soldadas utilizando uma mistura de Ar 90% e N₂ 10%, o balanço de fases ferrita/austenita foi próximo do ideal e com isto não houve pico de reativação para as amostras soldadas com este tipo de gás. Isto ocorreu devido ao aumento do teor de Austenita, permitindo a difusão do nitrogênio para a mesma e evitando a precipitação de nitretos.

Para amostra soldadas com uma proteção gasosa contendo 10% de nitrogênio, a corrente pulsada com pré-aquecimento de 300°C aumentou o teor de austenita de forma significativa, não sendo isto notável quando se analisa amostra soldadas na temperatura ambiente e com pré-aquecimento de 200°C. Já na corrente convencional o pré-aquecimento aumentou os teores de austenita.

Já para as amostras protegidas com Ar puro, todas apresentaram pico de reativação. Além disso, houve variação da razão Ir/Ia com o tipo de corrente e o pré-aquecimento.

Para amostra protegidas com Ar puro sem pré-aquecimento, o efeito do pulso foi benéfico. Para as amostras pré-aquecidas a corrente pulsada produziu maiores relações Ir/Ia independente da temperatura de pré-aquecimento, sendo assim, menos eficiente quanto à corrosão que o processo utilizando corrente convencional.

Para as amostras obtidas com corrente convencional o efeito do pré-aquecimento foi benéfico, sendo que, para as temperaturas estudadas em 200°C apresentou a menor relação Ir/Ia. Porém, para as amostras obtidas com correntes pulsada a relação Ir/Ia aumentou em comparação com a amostra sem pré-aquecimento.

As micrografias após ensaio DL-EPR confirmam os ensaios eletroquímicos onde as amostras PAr2, PAr3 e NArTa obtiveram maior grau de sensitização.

A redução da resistência à corrosão das amostras PAr2, PAr3 e NArTa pode estar relacionada com a precipitação de Nitretos de Cromo.

O pulso aumentou ligeiramente os teores de austenita nas amostras soldadas com Ar puro, porém, não promoveu um aumento na resistência à corrosão.

A redução de resistência à corrosão na condição pulsada apresenta uma relação com a formação secundária de γ_{WA} e γ_{GA} .

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar como gás de proteção uma mistura de Argônio com Nitrogênio com valores inferiores a 10% para este último, para se avaliar o balanço das fases ferrita/austenita na zona fundida.
- Comparar com um outro aço Duplex os resultados obtidos para as mesmas condições de soldagem.
- Desenvolvimento de uma célula com um o-ring capaz de avaliar a ZTA.

7 BIBLIOGRAFIA

ALBUQUERQUE, V. H. C. **Sistema de visão computacional para a caracterização da grafita usando microfotografias.** 2007. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

ASTM A763-15. **Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.

CALLIARI, I.; RAMOUS, E.; BASSANI, P. **Phase transformation in duplex stainless steels after isothermal treatments, continuous cooling and cold working.** Materials Science Forum. p 2986-2991, 2010.

CALLIARI, I. RAMOUS, E. PELLIZZARI, M. **Thermal and mechanical treatments effects on phase transformation in duplex stainless steels.** http://www.stainless-steel-world.net/pdf/sswNNB_duplex_padova.pdf?resourceId=105. Acessado em: 05/07/2015.

CANADIAN WELDING BUREAU. **Welding Metallurgy of Stainless Steel.** Modulo 22, p 42-43.

CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificações.** Acesita, 2001.

CHARLES, J.; FARIA, R.A. **Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: Uma revisão incluindo a nova oferta da Arcelormittal.** Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_247-254.pdf> Acesso em 15 de Abril de 2015.

ČÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M.; KALABISOVÁ, E.; KRHUTOVÁ, Z.; LASEK, S. **Applications of electrochemical polarization reactivation method: EPR test.** Journal of nuclear materials, 2007.

CÍHAL, V., e R. STEFEC. **“On the development of the electrochemical potentiokinetic method.”** Electrochimica Acta 46, 2001: 3867–3877.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns.** 4. ed. SãoPaulo: Edgard Blucher, 2008.

DAVIS, J.R. **Handbook of Stainless Steels.** ASM International, 1994.

DENG, B. **Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101.** Corrosion Science v.52, p. 969–977, 2010.

DEVINE, T.M.; DRUMMOND, B.J. **Use of accelerated intergranular corrosion tests and pitting corrosion tests to detect sensitization and susceptibility to intergranular stress corrosion cracking in high temperature water of duplex 308 stainless steel.** Corrosion, 37(2): 104-15, 1981.

DIAS, A.O. **Análise da Influência dos Parâmetros de Pulsção na Soldagem do Aço Inoxidável AISI 304 Através do Arame Tubular AWS E316LT1-4,** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, 2009.

DUARTE, B.S., LIPPOLD, J.C. **Considerações sobre a Metalurgia da Soldagem de Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.** Metalurgia & Materiais. 141-146, 1997.

DUNN, J. J.; BERGSTROM, D. S. **Development of a new “lean” duplex stainless steel AL 2003™ Alloy (UNS S32003).** Stainless steel world. p. 44-49. Dezembro 2003.

ESCRIBA, D.M.; MORRIS E.M.; PLAUT R.L.; PADILHA, A.F. **Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel.** Materials Characterization, 60, p. 1214-1219, 2009.

FEDELE, R. A. **Influência da energia de soldagem no desempenho da zona fundida de soldas multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação (Mestrado). Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil, 179p, 2001.

FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52 N+.** 93f. Dissertação (Mestrado em ciências na área de tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**, Editora LTC, 3ª Edição, 1996.

GENET, M.; ORBAN, C. Steel, **Alloys and Stainless.** Laplace Conseil and COMC 2010.

GIRALDO, S.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor detemperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação (Mestrado em metalurgia e materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001

GUNN, R.N. **Duplex stainless steels: Microstructure, properties, and applications.** Cambridge – England: AbingtonPublishing, 204 p., 2003.

HA, H.Y.; JANG, M.H.; LEE, T.H.; MOON, J. **Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel.** Corrosion Science, 2014, Vol.89, pp.154-162.

HAN. D.; et al. **Influence of the microstructure and alloying element on the polarization behaviour within the crevice of UNS S32304 duplex stainless steel.** Corrosion Science, 53, p. 3796–3804, 2011.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. **Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance.** Corrosion Science, v. 47, p. 909–922, 2005.

LASEK, S.; STRÍLKOVÁ, L.; ČÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M. **Electrochemical testing of passivity state and corrosion resistance of Supermartensitic Stainless Steels.** METABK, 49(1), p. 23-27, 2010.

LEE, K.M.; CHO, H.S.; CHOI, D.C. **Effect of Isothermal Treatment of SAF 2205 Duplex Stainless Steel on Migration of δ/γ Interface Boundary and Growth of Austenite.** Journal of Alloys and Compounds. Vol. 285 (1999).156-161, 1999.

LIPPOLD, J.C., KOTECKI, D.J. **Welding Metallurgy and weldability of stainless steels.** John Wiley & Sons, Inc, 2005.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. **Recent developments in stainless steel.** Materials Science and Engineering, p. 39-104, 2009.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; **Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels.** Corrosion Science, Volume 41, Issue 8, 1 August 1999, Pages 1615-1631, ISSN 0010-938X, [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00009-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00009-8).

MAGRI, M.; ALONSO, N. **Métodos eletroquímicos para a avaliação de sensibilização em aços inoxidáveis martensíticos.** In: 50º CONGRESSO ABM- Corrosão e tratamento de superfície. São Paulo-1995.p.136.

MARQUES, Paulo V. MODENESI, Paulo J. BRACARENCE, Alexandre Q. **Soldagem: fundamentos e tecnologia. 3ª edição.** Editora UFMG. Belo Horizonte, 2011.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. **Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel.** Materials Characterization, 60, p 792-795, 2009.

MAGNABOSBO, R.; BORBA, R. **Alterações Microestruturais Entre 550°C e 650°C Para o Aço Uns S31803 (Saf 2205).** In: INOX 2008: IX SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇOS INOXIDÁVEIS, II., São Paulo: NUCLEOINOX, p. 22, 2008.

MENEZES, J.W.A.; REIS, F.E.U.; ABREU, H.F.G; MIRANDA, H.C.; RIBEIRO, J.E.M.; OLIVEIRA, H.R. **Efeito da energia de soldagem sobre a fração volumétrica da fase ferrítica no aço inoxidável duplex uns s 31803.** 3º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, 2005.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Austeníticos.** Coleção tecnologia da Soldagem, Osasco-Sp, Editora SENAI, v 1, 2001.

MOREAU, F. **Noções básicas de aços inoxidáveis para cursos de tecnologia.** São Paulo: Apostila do CEFET-SP, 1998.

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

PALÁCIO, Felipe O. **Estudo do efeito de parâmetros do processo GTAW pulsado na resistência à corrosão intergranular e por pite do aço inoxidável duplex UNS S32304.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2011.

PARK, C.J.; KWON, H.S. **Effects of aging at 475 °C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels.** Corrosion Science, v. 44, p. 2817–2830, 2002.

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J. **Estudo da Precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.

RIAD BADJI, MABROUK BOUABDALLAHB, BRIGITTE BACROIXA, CHARLIE KAHLOUNA, BRAHIM BELKESSAC, HALIM MAZAC, **Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds,** materials characterization 59 2007.

SASSDA. ***Stainless Steel Buyers Guide 2003/2004***. South Africa: Southern Africa Stainless Steel Development Association, 2003.

SEDRIKS, A.J. ***Corrosion of Stainless Steel***. Second Edition, Princeton. New Jersey. p 51-52. 240-241, 1996.

Shing-Hoa Wang , Po-Kay Chiu , Jer-Ren Yang , Jason Fang. **Gamma (γ) phase transformation in pulsed GTAW weld metal of duplex stainless steel** Materials Science and Engineering A 420 (2006) 26–33.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª edição, Editora Blucher, 2006.

STRAFFELINI, G; BALDO, S; CALLIARI, I; RAMOUS, E. **Effect of Aging on the fracture behavior of lean duplex stainless steel**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 40 A, 2009, p. 2616-2621.

STREICHER, M. A. **“Stainless Steel.”** In: *Climax Molybdenum Co.*, 1. London: Ed. R. Q. Barr, 1977.

TAVARES, S.S.M. **475°C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803**. **Materials Research**, p. 237-240, 2001.

TAVARES, S.S.M.; TERRA, V.F.; NETO, P. DE LIMA; MATOS, D.E. **Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DL-EPR tests**. Journal of Materials Science, p. 4025 – 4028, 2005.

TSENG, C.M., LIOU, H.Y., TSAI W.T. **The influence of nitrogen content on corrosion fatigue crack growth behavior of duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering, A344, p. 190/200, 2003.

TSUNG, F.W.; WEN, T.T. ***Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution.*** Corrosion Science, 45, p. 267–280, 2003.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica de São Paulo, 2003.

YOUNG, M.C.; TSAY, L.W.; SHIN, C.S.; CHAN, S.L.I. **The effect of short time post-weld heat treatment on the fatigue crack growth of 2205 duplex stainless steel welds.** International Journal of Fatigue 29, 2155–2162, 2007.

YOUSEFIEH M.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, A. **Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method.** Journal of Alloys and Compounds, 509, p. 782–788, 2011.

ZANETIC, S.T.; FALLEIROS N.A. **Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR.** FATEC-SP, 2001.

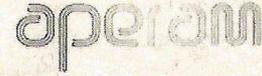
ZANETIC, S.T.; FALLEIROS N.A. **Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR.** FATEC-SP, 2001.

ZHANG, Z.; WANG, Z.; JIANG, Y.; TAN, H.; HAN, D.; GUO, Y. **Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds.** Corros. Sci., 62, pp. 42–50, 2012.

ANEXO 1

Ficha do material fornecido pelo fabricante

Aperam Inox América do Sul S.A.



Head Office: Av. Carandá, nº 1115, 23º Andar - Centro - Belo Horizonte - MG - 30130-915 - Brazil
 Plant: Praça 1º de Maio, nº 9 - Centro - Timóteo - MG - 35180-018 - Brazil
 Branches: Av. Mercedes Benz, nº 1.420 - Distrito Industrial - Campinas - SP - 13054-750 - Brazil
 Rodovia RSC 453, Km 2,2 - S/N - Distrito Industrial - Caxias do Sul - RS - 95110-690 - Brazil

QUALITY CERTIFICATE

According to EN 10204-3.1.

Number: 1604451
 APERAM Order: 74064001
 Date: 14/12/2013
 Invoice: 380765

Customer:
 FLEXIBRAS TUBOS FLEXIVEIS LTDA
 R ERWIN BALLE 1323, ST A GALP2
 29135000 - VIANA - ES
 BRASIL
 P.O.NR.: 250142
 Part Number: MP180

Steel grade: UNS S32205 Finish: 2B Product: COIL Process: E
 Dimensions: 1,80 mm x 72 mm
 Marks:

Chemical composition

Heat nr.	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	N PPM	Ti %	Cu %	Co %	PREN
307080B	0,016	1,82	0,330	0,027	0,001	22,45	5,34	3,023	1544	0,0014	0,2397	0,111	34,898
3067271	0,014	1,86	0,290	0,028	0,001	22,51	5,56	3,023	1528	0,0013	0,2151	0,085	34,933

Results

Test/Variable	Unit	307080B3080B		307080B3081B		307080B3083B		307080B3084B		307080B3085B		30672712082B	
		H	T	H	T	H	T	H	T	H	T	H	T
Tensile Strength	MPA	879,00	850,00	879,00	850,00	879,00	850,00	879,00	850,00	879,00	850,00	857,00	850,00
Yield Strength 0.2%	MPA	701,00	680,00	701,00	680,00	701,00	680,00	701,00	680,00	701,00	680,00	688,00	675,00
Yield Strength 1.0%	MPA	763,00	740,00	763,00	740,00	763,00	740,00	763,00	740,00	763,00	740,00	738,00	732,00
Elongation 2"	%	29,00	26,00	29,00	26,00	29,00	26,00	29,00	26,00	29,00	26,00	26,00	25,00
Bend Test (180) T.		S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Hardness RC	HRC	22,67	22,67	22,67	22,67	22,67	22,67	22,67	22,67	22,67	22,67	22,33	23,00
Ferrite	%	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	50,9	50,9
Net Weight	Kg	1.530		1.530		2.310		2.310		1.540		2.868	
Gross Weight	Kg	1.612		1.612		2.385		2.385		1.615		2.950	

Heat & Lot identification (U.M.): Ok
 Surface quality / dimensions: Ok
 Heat treatment: Minimum Solution anneal temp. 1900 F
 Standards: DIN EN ISO9445-2 10 ASTM A240/A240M 13A DIN EN 10204-3.1 05
 DIN EN 10088-2 05 DIN EN ISO 6892-1 09E FLEXIBRA-FE04-REV.11 09
 FLEXIBRA FE04FE0801AS 121

Remarks: According to UNS S31803
 a) Free from mercury contamination.
 b) Material free of contamination from radioactivity. (Guarantee while stored under responsibility of Aperam Inox América do Sul S.A.).
 c) The products supplied are in compliance with the requirements of the order and the product specification.
 d) Quality management system certified acc to standard ISO 9001 - Certificate ABS QE Nº 30071.
 e) Quality management system certified acc to standard ISO/TS 16949 - Certificate ABS QE Nº 38324.
 f) Environmental management system certified acc to standard ISO 14001 - Certificate ABS QE Nº 65989.
 g) Product and system certified according to standard AD2000 / MERKBLATT and PED (Directive 97/23/EC) by TÜVNORD (Notified Body Nº 10045).
 h) The manufacturer operates a Quality Management System complying to annex I, section 4.3 of the Directive 97/23/EC.
 i) Country of Melt: Brazil. Country of manufacture: Brazil.

Wesley Henrique de Oliveira
 Bureau Veritas
 12/01/14

Paulo Sérgio Ribeiro
 Qualified Inspector
 - Aperam South America

QA4

INSPECTION
 27 DEZ. 2013

Anderson Nicolini
 IDP

APÊNDICE A

Gráficos DL-EPR da região do Metal de Base

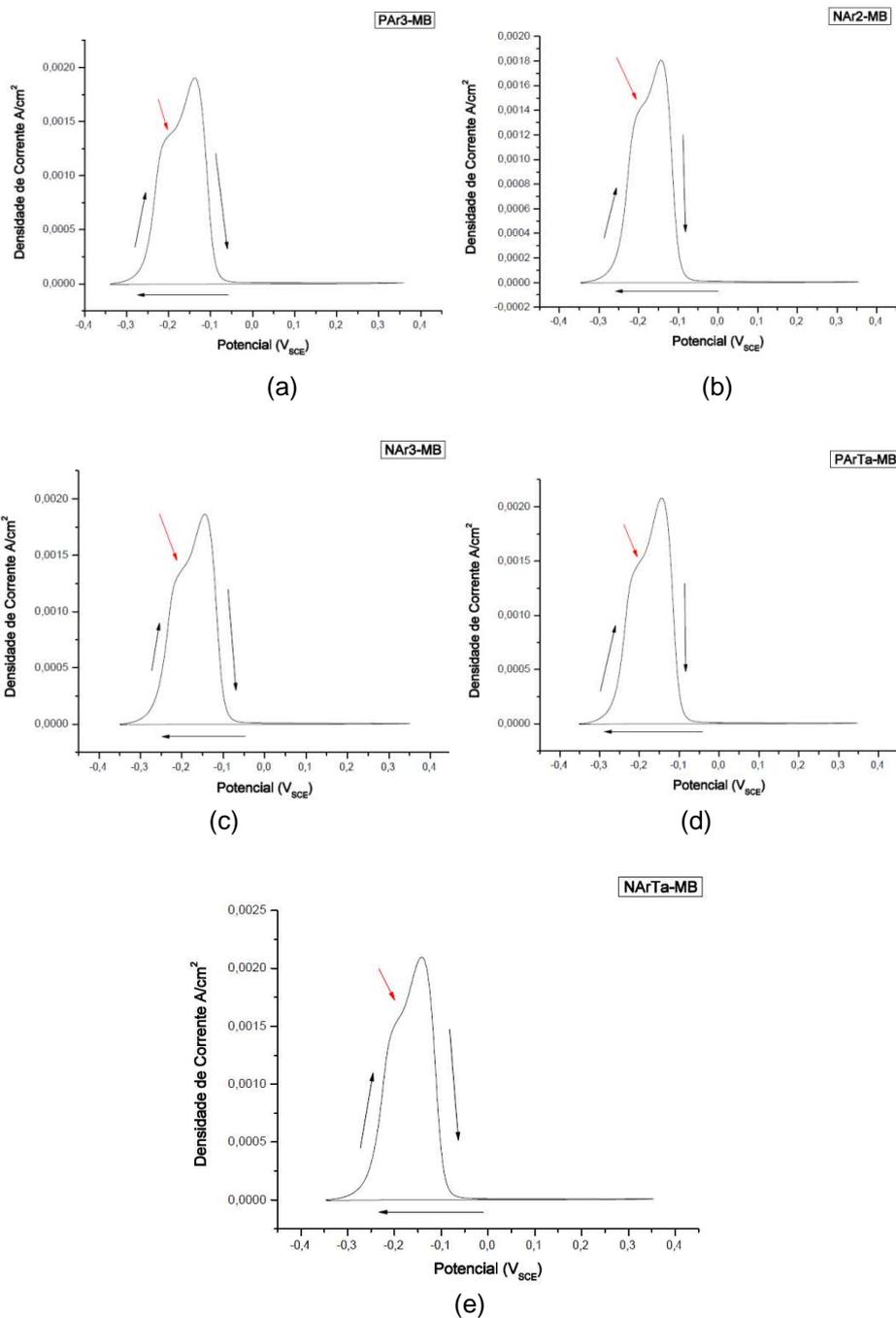


Figura 57- Curva característica do ensaio DL-EPR para amostras soldadas com Ar puro na região do metal de base : (a) Amostra PAR3; (b) Amostra NAr2; (c) Amostra NAr3; (d) Amostra PArTa; (e) Amostra NArTa.

APÊNDICE B

Gráficos DL-EPR da região do Metal de Base

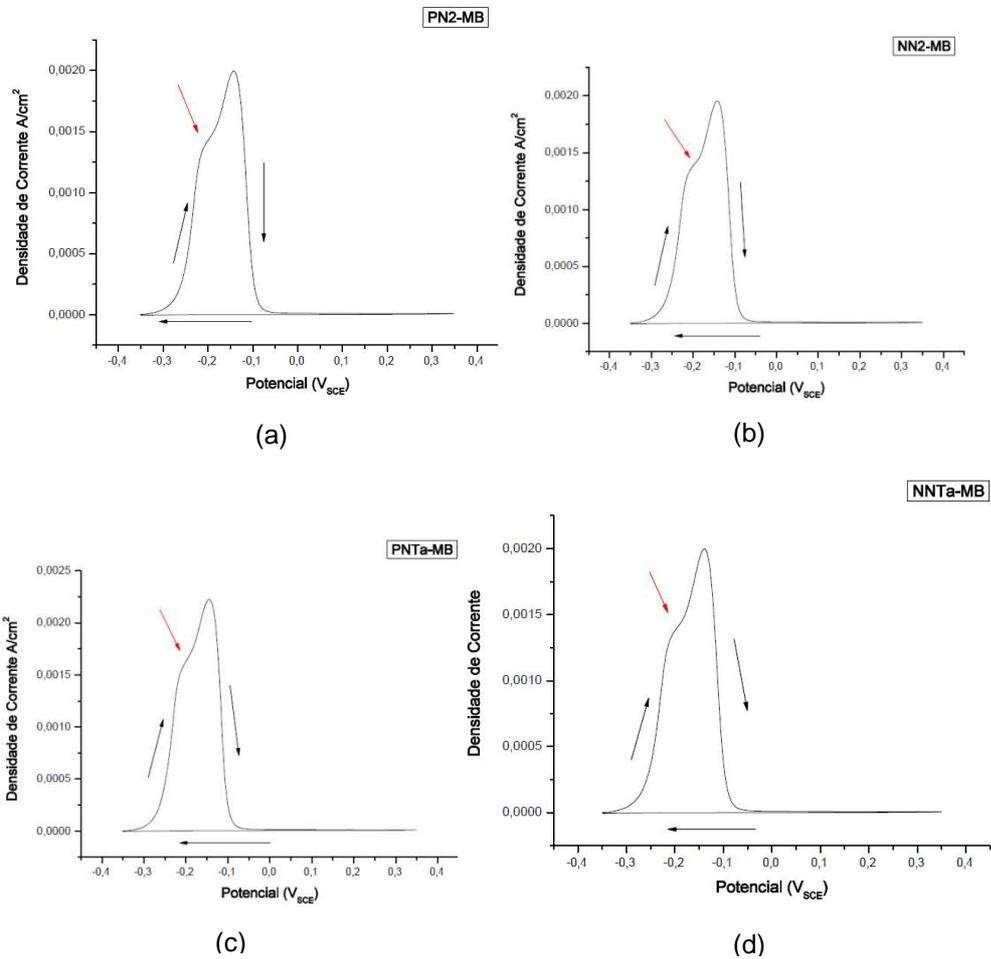


Figura 58- Curva característica do ensaio DL-EPR para amostras contendo N₂ no gás de proteção na região do metal de base: (a) Amostra PN2; (b) Amostra NN2; (c) Amostras PNTa; (d) Amostra NNTa.

APÊNDICE C

Dados obtidos dos Ensaio DL-EPR

Tabela 8-Resultado do Ensaio DL-EPR para a região do metal de base.

METAL DE BASE		
AMOSTRA	OCP MÉDIO	DESVIO PADRÃO
PAr2	-0,352	0,001
PAr3	-0,328	0,033
NAr2	-0,349	0,002
NAr3	-0,350	0,001
PArTa	-0,351	0,002
NArTa	-0,349	0,002
PN2	-0,352	0,001
PN3	-0,351	0,002
NN2	-0,353	0,003
NN3	-0,350	0,000
PNTa	-0,351	0,001
NNTa	-0,349	0,001

APÊNDICE D

Dados obtidos dos Ensaio DL-EPR

Tabela 9- Resultado do ensaio DL-EPR para a região da ZTA.

ZONA TERMICAMENTE AFETADA		
AMOSTRA	OCP MÉDIO	DESVIO PADRÃO
PAr2	-0,343	0,004
PAr3	-0,346	0,002
NAr2	-0,347	0,002
NAr3	-0,345	0,003
PArTa	-0,352	0,003
NArTa	-0,348	0,001
PN2	-0,348	0,002
PN3	-0,346	0,003
NN2	-0,350	0,003
NN3	-0,349	0,003
PNTa	-0,354	0,002
NNTa	-0,357	0,001

Tabela 10-Resultado do ensaio DL-EPR para a região da Zona Fundida para proteção gasosa contendo 10%N.

Zona Fundida		
amostra	OCP médio (V)	Desvio Padrão
PN2	-0,348	0,000
PN3	-0,340	0,001
NN2	-0,348	0,002
NN3	-0,341	0,000
PNTa	-0,343	0,001
NNTa	-0,351	0,001

APÊNDICE E

Gráficos DL-EPR da região da Zona Termicamente Afetada

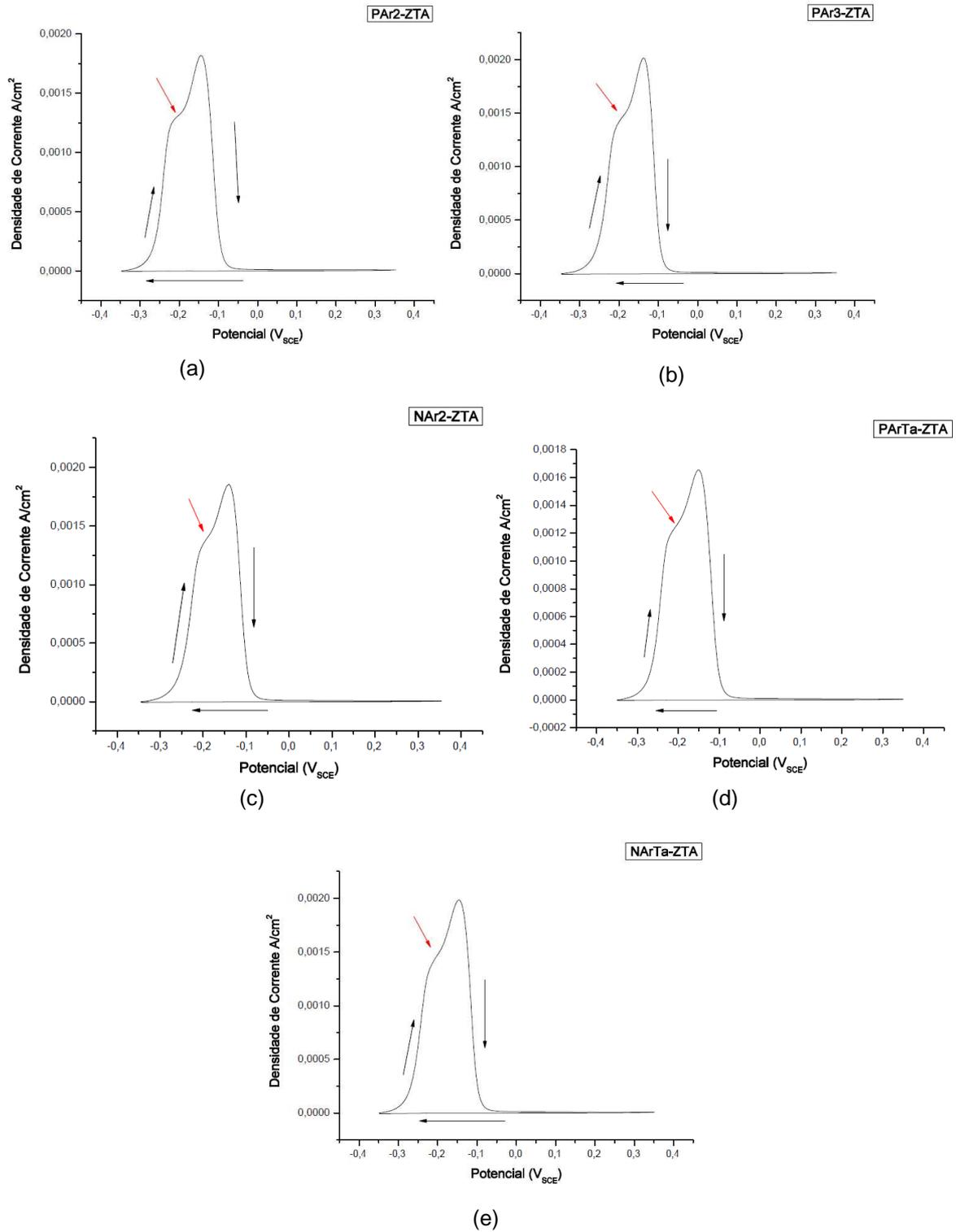


Figura 59- Curva característica do ensaio DL-EPR na ZTA para amostras soldadas com Ar puro: (a) Amostra PAR2; (b) Amostra PAR3; (c) Amostra NAr2; (d) Amostra PArTa; (e) Amostra NArTa.

APÊNDICE F

Gráficos DL-EPR da região da Zona Termicamente Afetada

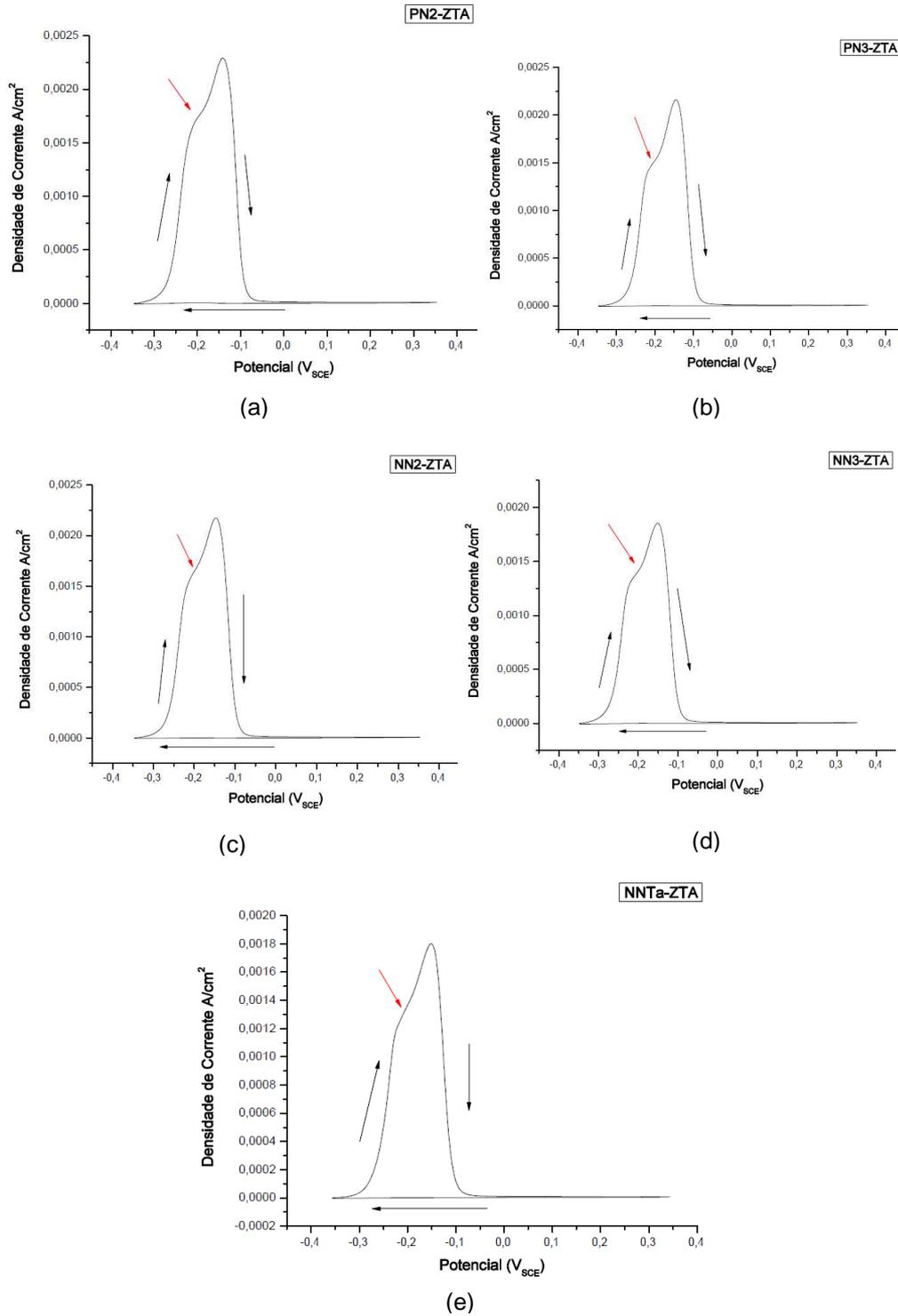


Figura 60- Curva característica do ensaio DL-EPR na ZTA para amostras contendo N₂ na proteção gasosa:(a) Amostra PN2 (b) Amostra PN3; (c) Amostra NN2; (d) Amostra NN3; (e) Amostra NNTa.

APÊNDICE G

Gráficos DL-EPR da região da Zona Fundida

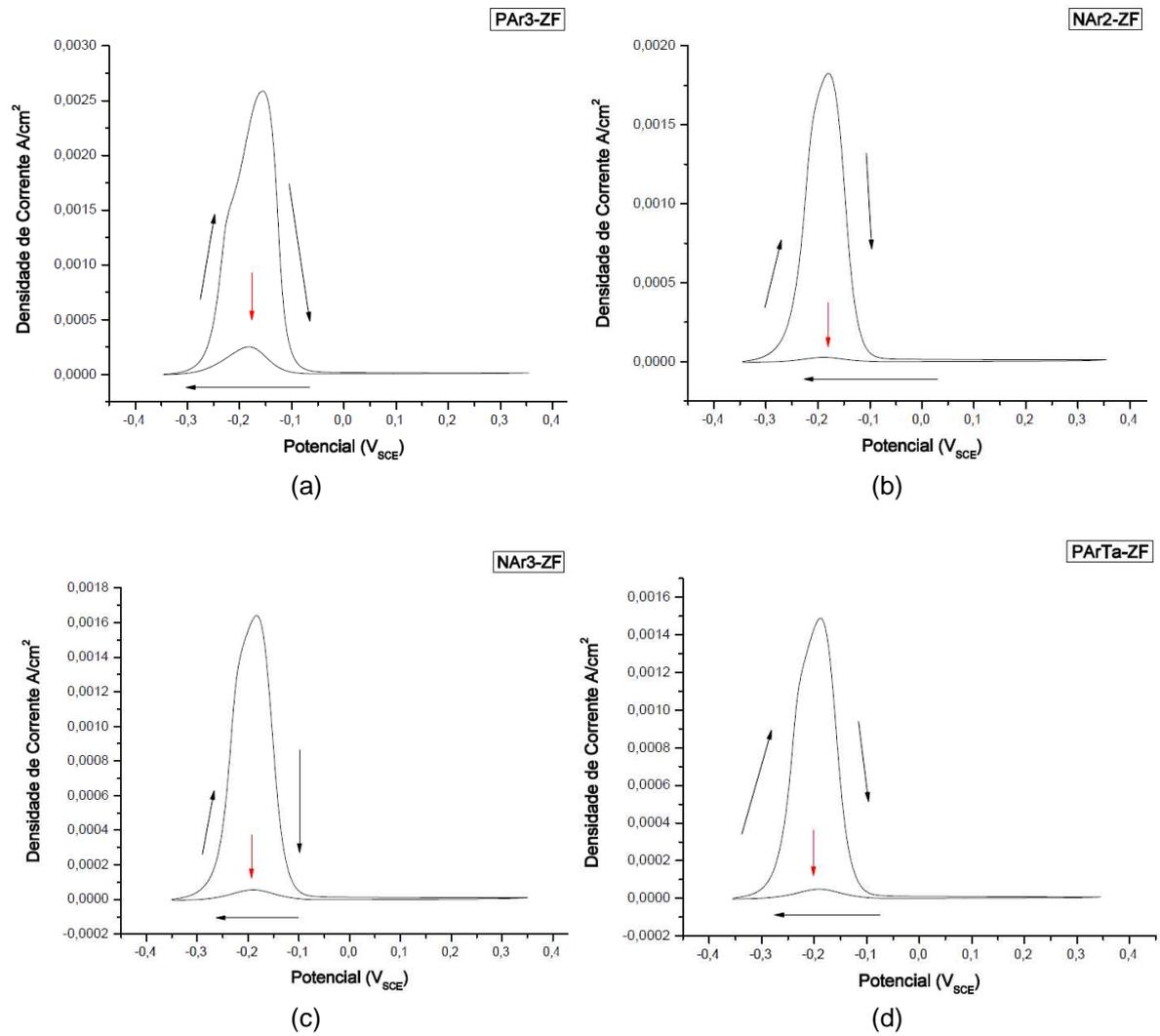


Figura 61- Curva característica do ensaio DL-EPR para amostras soldadas com Ar puro na ZF: (a) Amostra PAr3; (b) Amostra NAr2; (c) Amostra NAr3; (d) Amostra PArTa.

APÊNDICE H

Gráficos DL-EPR da região da Zona Fundida

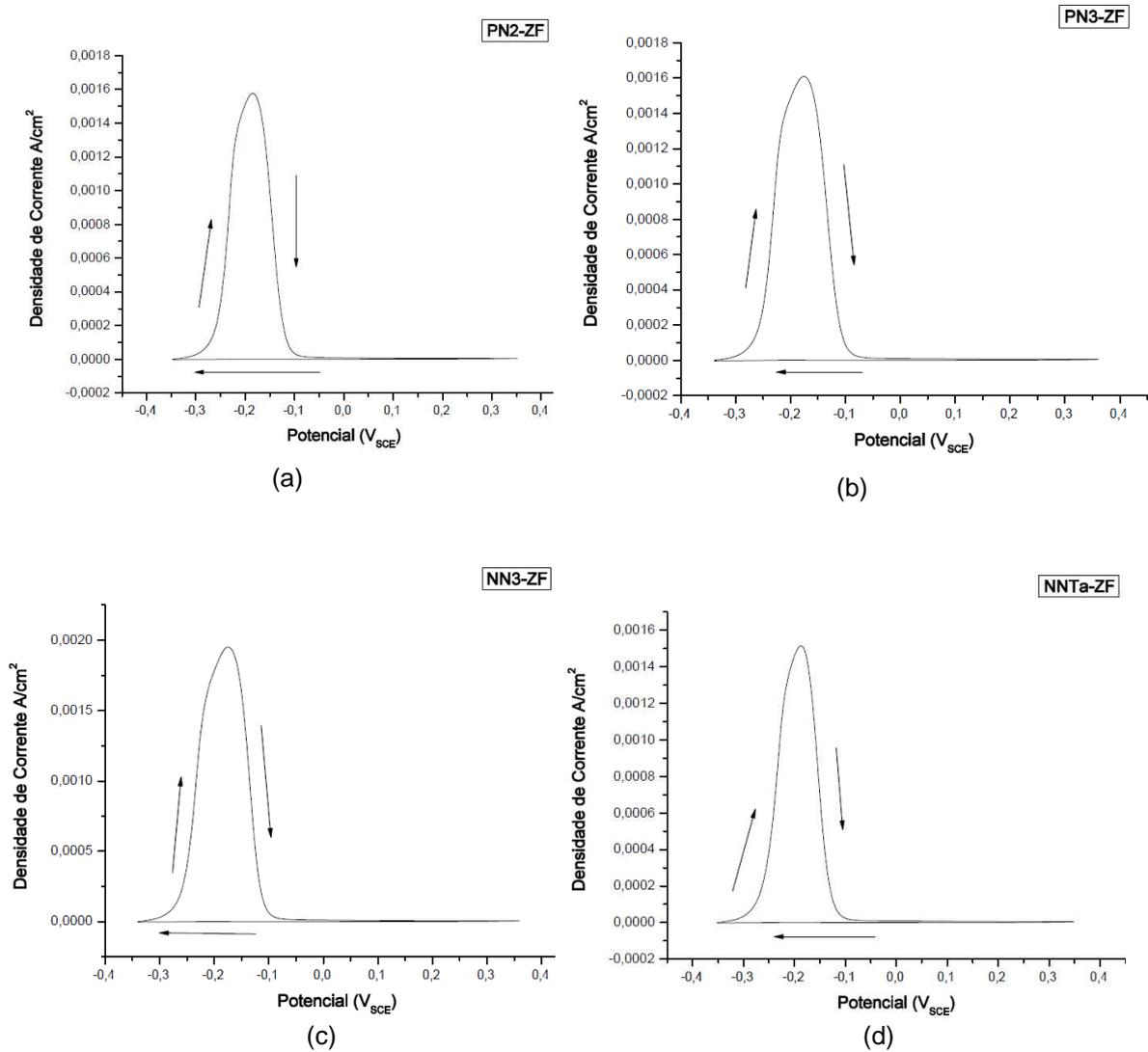


Figura 62- Curva característica do ensaio DL-EPR na ZF para amostras contendo N₂ na proteção gasosa: (a) Amostra PN2; (b) Amostra PN3; (c) Amostra NN3; (d) Amostra NNTa.