"EFEITO DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX E SUPER DUPLEX"

Patrícia Apicelo de Souza Pereira

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais Centro de Ciência e Tecnologia – CCT Campos dos Goytacazes – RJ Julho - 2009

"EFEITO DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX E SUPER DUPLEX"

PATRÍCIA APICELO DE SOUZA PEREIRA

"Dissertação de Mestrado submetido ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Orientador: Luis Augusto Hernandez Terrones

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ JULHO - 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF 30

30/2009

Pereira, Patrícia Apicelo de Souza
Efeito da energia de soldagem na microestrutura de um aço
inoxidável duplex e super duplex / Pa trícia Apicelo de Souza Pereira.
– Campos dos Goytacazes, 2009.
vii, 119 f. : il.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos
Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de
Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2009.
Orientador: Luis Augusto Hernandez Terrones.
Área de concentração: Metalurgia Física.
Bibliografia: f. 115-119.
1. Aço inoxidável duplex e super duplex 2. Soldagem 3.
Energia de soldagem 4. Microestrutura 5. Precipitação de fases
I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

"EFEITO DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX E SUPER DUPLEX"

PATRÍCIA APICELO DE SOUZA PEREIRA

"Dissertação de Mestrado submetido ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre (MSc) em Engenharia e Ciência dos Materiais."

Aprovado em 06 de Julho de 2009.

Comissão Examinadora:

Prof. João José de Assis Rangel (DSc) - IFF

Prof. Ronaldo Pinheiro da Rocha Paranhos (DSc) - LAMAV/ UENF

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (DSc) - LAMAV/ UENF

Prof. Luis Augusto Hernandez Terrones (DSc) - LAMAV/ UENF (Orientador)

Dedicatória

"Às minhas fontes de inspiração e meus grandes incentivadores, meu pai, minha mãe e meu irmão".

Agradecimentos

Ao meu grande e soberano Deus, que me concedeu a oportunidade de conquistar mais uma vitória na minha vida,

graças, especialmente, à Família maravilhosa que Ele me deu _ meus pais Paulo e Eliane e meu irmão, Paulinho_ na qual me deu o privilégio de estudar, de ter uma casa, de ter me educado, me amado e me dar todo o apoio em momentos difíceis e comemorado muito em momentos de alegria e de conquistas, grandes responsáveis por tudo que tenho e que sou, meus exemplos e meus orgulhos de seres-humanos;

graças aos poucos amigos de longos anos, que mesmo com a correria do diaa-dia, pela distância, com a falta de tempo e de contato, permaneceram fiéis e sempre na torcida por mim, como Sérgio, Sueni, Paula, Tatiana, Lívia, Taciana, Sirineu, Lanier, Vanair, Erlon, Luciana, Juliana, Angélica, Mariana e a nova amiga Vanessa.

graças aos novos amigos durante este curso na Pós, que estão sempre por perto, como Anderson, Regina, Elaine Cristina, Miriam, Ellen, Joaquim, Luciana, Hellen, Pedro Ivo, Luis Cláudio, Amanda, Paulo Faria, Camila;

graças ao meu orientador, professor e companheiro, Luis Augusto Hernandez Terrones pelos ensinamentos prestados, dedicação, paciência e amizade desde o início da minha graduação na UENF em 2002;

graças ao fundamental apoio do professor Ronaldo Paranhos, que contribuiu com muitas idéias e que me ensinou muito a respeito de soldagem devido ao seu amplo conhecimento e experiência na área;

graças a Julber Fernandes, soldador e Ed Richard, engenheiro metalúrgico pela a soldagem dos corpos de prova; a Paulo Faria que me concedeu equipamento e apoio da Petrobrás e ao técnico Ronaldo Quintanilha e Juliana pela ajuda na preparação metalográfica das amostras; graças aos professores do LAMAV, Anatoliy, Lioudmila, Ana Lúcia, Rúben Sanchez, Carlos Maurício, Marcello, Herval, Guerald, José Nilson, Eduardo, Rosenthal, Ângelus que desde a Graduação, contribuíram com idéias, informações e muita sabedoria e, além de tudo, prestatividade, respeito e gentileza;

um agradecimento especial dedico com carinho a Victor Real, meu namorado e sua Família, pela força e incentivo para a conclusão na reta final deste trabalho;

e, finalmente, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado com sucesso, o meu muito obrigada.

ÍNDICE GERAL

Índice de Tabelas	II
Ìndice de Figuras	111
Objetivo	VI
Justificativa	VII
Resumo	VIII
Abstract	IX
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS	3
2.1.1. Classificação dos Aços Inoxidáveis	5
2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AUSTENO-FERRÍTICO)	9
2.2.1. Aços Inoxidáveis Duplex X Super duplex	9
2.2.2. Diagrama de equilíbrio de fases	10
2.2.2.1. Sistema binário Fe-Cr	11
2.2.2.2. Sistema Fe-Cr-C	12
2.2.2.3. Sistema Fe-Cr-Ni	13
2.2.3. Solidificação em equilíbrio	14
2.2.4. Microestrutura	15
2.2.5. Propriedades físicas	17
2.2.6. Propriedades mecânicas	18
2.2.7. Diagrama de Schaeffler	19
2.2.8. Diagrama de De Long	20
2.2.9. Precipitação de fases	22
2.2.9.1. Sigma (σ)	24
2.2.9.2. Alfa linha (α')	27
2.2.9.3. Fase chi (χ)	28
2.2.9.4. Fase de laves (R)	29
2.2.9.5. Nitretos	29
2.2.9.6. Austenita secundária (γ₂)	31
2.2.9.7. Carbonetos	32
2.2.10. Elementos de liga	36
2.2.11. Estabilizadores	40
2.3. SOLDAGEM	41

2.3.1. Processo de soldagem TIG	42
2.3.2. Terminologia de soldagem	45
2.4. Metalurgia da soldagem dos AID e AISD	46
2.4.1 Metais de adição	47
2.4.2. Gases de proteção	48
2.4.3. Energia de soldagem	48
2.4.4. Outras variáveis	49
2.4.5. Microestrutura e características dos AIDs dura	ante a soldagem 50
2.4.5.1. Zona termicamente afetada (ZTA)	51
2.4.5.1.1. Zona termicamente afetada de alta tempe	ratura (ZTA-AT) 51
2.4.5.1.2. Zona termicamente afetada de baixa temp	peratura (ZTA-BT) 54
2.4.5.2. Zona fundida (ZF)	55
2.5. CUIDADOS NA SOLDAGEM DOS AID E AISD	57
CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1. Caracterização dos materiais utilizados	59
3.1.1. Metal de Base	59
3.1.2. Consumíveis	60
3.2. Procedimento de soldagem	61
3.3. Preparação metalográfica	62
3.4. Microscopia óptica	63
3.5. Microscopia eletrônica de varredura	64
3.6. Microanálise	65
3.7. Ensaio de Microdureza	65
Capítulo IV. RESULTADOS E DISCUSSÁO	67
Capítulo V. CONCLUSÃO	110
Capítulo VI. SUGESTÒES	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos principais tipos de AID.	15
Tabela 2: Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis.	18
Tabela 3: Influência dos elementos de liga.	39
Tabela 4: Classificações e dimensões dos AID e AISD utilizados.	59
Tabela 5: Composição Química Nominal (% Peso) dos Aços Inoxidáveis.	59
Tabela 6: Especificações das Varetas do processo TIG.	60
Tabela 7: Parâmetros de Soldagem para o Processo TIG.	62
Tabela 8: Relação entre a direção de conformação versus a direção de soldagem.	70
Tabela 9: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA com baixas energias de soldagem.	76
Tabela 10: Susceptibilidade de precipitação de fase sigma segundo o $\sigma_{equivalente}$.	78
Tabela 11: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA com média energia de soldagem.	84
Tabela 12: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA com alta energia de soldagem.	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Perfil Composicional em Profundidade Obtido por XPS num Aço Inoxidável Austenítico Imerso em Solução de 0.1 M HCI + 0.4 M NaCI	4
Figura 02: Comparação entre o PRE dos Aços Inoxidáveis Duplex e Austeníticos	10
Figura 03: Diagrama de fases da liga Fe-Cr	11
Figura 04: Efeito do teor de cromo sobre o campo austenítico	12
Figura 05: Isotermas do sistema Fe-Cr-Ni a (a) 1100ºC e (b) 650ºC	13
Figura 06: Seção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni (a) 70%Fe e (b) 60%Fe constante	16
Figura 07: Diagrama de Schaeffler	20
Figura 08: Diagrama de De Long	21
Figura 09: Perfis "distância x concentração", de uma barra solidificada sob tais condições que o transporte de soluto no líquido é efetuado somente por difusão. (a) Estágio estacionário durante a solidificação (b) Estágio estacionário após a solidificação (c) Diagrama de fases.	21
Figura 10: Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni mostrando o efeito da	22
composição química na morfologia da ferrita e da austenita no cordão de solda. Figura 11: Representação das fases presente em um aço inoxidável super duplex que afetam o comportamento à corrosão.	23
Figura 12: Modelo de Nucleação e Crescimento da Fase σ durante a Transformação Eutetóide ($\delta \rightarrow \sigma + \alpha$) em um AID.	25
Figura 13: Efeito de elementos de liga na precipitação da fase sigma. Ligas solubilizadas a 1100 °C e envelhecidas a 800 °C. (a) Efeito do Cr em ligas 6,5%Ni-2,8%Mo. (b) Efeito do Mo em ligas 25%Cr-6,5%Ni	26
Figura 14: Ampliação do diagrama de equilíbrio Fe-Cr na região da fase σ	27
Figura 15: Curvas TTT Esquemáticas para a Precipitação de Fases Intermetálicas num AID S31803 solubilizado a 1050 °C por 30 min	28
Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura de um aço inoxidável super	31
Figura 17: Imagem por elétrons secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura da Austenita secundária e Fase sigma do Aço UNS S32750 após 72h a 700°C.	32
Figura 18: Imagem de MEV do Contorno de grão δ/γ rico em carboneto de cromo de uma Liga Duplex após 1 minuto a 750 °C	34
Figura 19: Cinética de precipitação de carboneto de cromo $M_{23}C_6$ para um Aço AISI 304 Solubilizado a 1260°C, com teores de Carbono Iguais a (a) 0,05% e (b) 0,038%	35
Figura 20: Mecanismo de corrosão intergranular baseado no empobrecimento de cromo das regiões próximas às extremidades do grão	35
Figura 21: Efeito de diversos elementos de liga no endurecimento por solução sólida da austenita	38
Figura 22: Diagrama esquemático TTT (Tempo - Temperatura-Transformação) mostrando o efeito dos elementos de liga na reação de precipitação de um aço inoxidável duplex.	40

Figura 23 : Processo de Soldagem TIG	43
Figura 24: Equipamentos do processo de soldagem TIG	44
Figura 25: Efeito da energia de soldagem na taxa de corrosão	49
Figura 26: Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex Figura 27: Regiões de um ciclo térmico de soldagem de uma ZTA-TE.	51 52
Figura 28: Regiões da ZTA-BT durante um ciclo térmico de soldagem em (a) a temperatura máxima acima de $T_{\alpha/\gamma}$ e em (b) dentro do intervalo de precipitação de uma fase.	55
Figura 29: Esquema de Crescimento Competitivo	56
Figura 30: Esquema de corte para obtenção dos corpos de prova: a) da seção do tubo na direção de laminação; b) das subseções para retirada dos corpos de prova.	60
Figura 31: Macrografia dos cordões de solda depositados sobre a chapa de aço inoxidável duplex (AID 1, AID 2 e AID 3) e super duplex (AISD 1, AISD 2 e AISD 3) com baixo, médio e alto aporte de calor (MO – 1x).	67
Figura 32: Micrografia óptica do metal de base mostrando a quantidade aproximadamente igual de austenita (região atacada clara) e ferrita (região atacada escura) (200x).	68
Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários apresentando a estrutura bifásica de um aco inoxidável	69
Figura 34: Vista de topo da região do corpo de prova a) mostrando a direção de soldagem com relação à direção de laminação; b) mostrando como as amostras dos corpos de prova foram extraídas da região de interesse (intermodiária)	70
Figura 35: Micrografias do metal de base das amostras com cordão de solda perpendicular à direção de conformação (a) MEV do AISD com aumento de 1000x, (b) MO do AISD com aumento de 200x, (c) MEV do AID com aumento de 1000x o (d) MO do AID com aumento do 200x	71
Figura 36: Micrografias do metal de base das amostras com cordão de solda paralelo à direção de conformação (a) MEV do AISD – 1000x; (b) MO do AISD – 200x: (c) MEV do AID 2 – 1000x e (d) MO do AID 3 – 200x	72
Figura 37: Microestrutura típica da ZF (MO).	74
Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da microestrutura da ZF.	75
Figura 39: Microanálise na zona fundida (a) e (b) AISD 1 e (c) e (d) AID 1.	77
Figura 40: Micrografias eletrônicas com a precipitação de fases intermetálicas na zona fundida a) AISD 1 e b) AID 1. Figura 41: Espectro de EDS da Amostra AID 1.	79 80
Figura 42: Micrografia eletrônica utilizando a técnica de elétrons	80
retroespalhados (BSE) na zona fundida - Amostra AID 1. Figura 43: Espectro de EDS da Amostra AID 1.	82
Figura 44: Micrografias típicas de ZF para médio aporte de calor a) AISD 2 e b) AID 2.	83
Figura 45: Micrografias com a técnica de campo escuro da zona fundida do AID 2 (MO – Campo escuro - 200X). IV	85

Figura 46: Micrografia eletrônica da zona fundida do AISD 2.	85
Figura 47: Micrografia indicando onde foram realizadas as microanálises da amostra AISD 2: a) ponto 1 – ferrita; b) ponto 2 – ferrita; c) ponto 3 – ferrita; d) ponto 4 – ferrita; e) ponto 5 – fase intermetálica; f) ponto 6 – fase intermetálica. Figura 48: Micrografia eletrônica da zona fundida do AID 2.	86 87
Figura 49: Micrografia e espectros correspondentes a três pontos do metal de solda do AID 2: a) ponto 1 – austenita; b) ponto 2 – ferrita; e c) ponto 3 - austenita.	88
Figura 50: Micrografias ópticas correspondentes ao MS do (a) e (b) AISD 3 e (c) e (d) AID 3.	89
Figura 51: Micrografias eletrônicas do metal de solda (a) AISD 3 e (b) AID 3.	91
Figura 52: Micrografia eletrônica da interface α/γ no metal de solda do AISD 3.	92
Figura 53: Diagrama esquemático mostrando a precipitação cooperativa de Cr_2N e γ a partir da interface α/γ , seguida da dissolução do Cr_2N .	93
Figura 54: Micrografia indicando os pontos onde foram feitos as microanálises e os respectivos espectros (a) ponto 1- ferrita; (b) ponto 2 - ferrita; (c) ponto 3 - sigma; (d) ponto 4 - nitretos; (e) ponto 5 - chi; (f) ponto 6 - chi; (g) ponto 7 - carbonetos.	95
Figura 55: Micrografia eletrônica utilizando a técnica de elétrons retroespalhados para a região do MS do AISD 3. Figura 56: Espectros de EDS na região do MS do AID 3.	96 96
Figura 57: Micrografia eletrônica da região do MS do AID 3.	97
Figura 58: Micrografias representativas da ZTA (a) AISD 1 e (b) AID 1.	97
Figura 59: Micrografia representativa da ZTA do AISD 1.	99
Figura 60: Diagrama Fe-[Cr/Ni]eg com indicação dos Acos duplex SAF 2205 e	99
super duplex SAF 2507. Figura 61: Micrografia eletrônica com a precipitação de fases intermetálicas na	100
Figura 62: Micrografias representativas da ZTA (a) AISD 2 e (b) AID 2.	101
Figura 63: Micrografia eletrônica do AISD 2.	101
Figura 64: Micrografia eletrônica de uma região da ZTA do AISD 2.	102
Figura 65: Micrografia representativa da ZTA do AID 2.	102
Figura 66: Micrografia eletrônica feita pela técnica de elétrons retroespalhados mostrando a precipitação na ZTA do AID 2. Figura 67: Micrografia óptica da ZTA do AISD 3 e AID 3.	103 103
Figura 68: Micrografia eletrônica da ZTA do AISD 3	100
Figura 69: Micrografia eletrônica com a técnica de da ZTA do AID 3	105
Figure 70: Gráfico com as mádias obtidas de microduroza (a) MS α (b) pa 7TA	100
dos AID e AISD. Figura 71: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA nas diversas energias de soldagem.	107

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência da baixa, media e alta energia de soldagem sobre a variação da fração volumétrica das fases ferrita/austenita. Também será avaliado o efeito destes aportes de calor na precipitação de fases intermetálicas nas regiões da zona fundida (ZF) e na zona termicamente afetada (ZTA) das amostras de aço inoxidável duplex (AID) e super duplex (AISD). A obtenção das amostras foi feita por simples deposição de solda através do processo TIG e a caracterização e identificação das fases foram realizadas pelas técnicas de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microanálise EDS e Microdureza.

JUSTIFICATIVA

Este estudo é justificado devido os aços inoxidáveis duplex e super duplex serem aços de última geração e que se encontram em constante desenvolvimento e pesquisa, apresentando melhores propriedades de resistência à corrosão por pites e em meios contendo cloretos e de resistência mecânica.

Do ponto de vista econômico, este estudo se justifica devido ao crescente uso na indústria petrolífera e petroquímica, sendo estas as principais atividades econômicas da região norte-fluminense.

RESUMO

Em geral, os requisitos essenciais exigidos para uma liga metálica utilizada em atividades ligadas à indústria petroquímica são resistência mecânica, tendo em vista os diversos esforços aos quais os materiais serão submetidos, e resistência à corrosão, devido à severidade ambiental ao qual os materiais serão expostos. Os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) vêm conquistando cada vez mais espaço no setor petroquímico justamente por possuir tais requisitos citados acima. Além disso, ele supre as carências dos já tradicionais austeníticos e ferríticos em muitas aplicações, pois esses materiais conseguem aliar as propriedades tanto do ferrítico como do austenítico. As suas altas resistências à corrosão e mecânica é atribuída à sua microestrutura balanceada em aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita.

O presente trabalho foi estudado a influência da energia de soldagem sobre o balanço de fases ferrita/austenita e na precipitação de fases deletérias nas regiões da zona fundida (ZF) e na zona termicamente afetada (ZTA) das amostras de AID e AISD. Os resultados mostraram que o efeito da soldagem sobre as frações volumétricas das fases no metal de base foi baixo e que no metal de solda houve uma tendência de queda na quantidade de ferrita com o aumento da energia de soldagem. Houve também um aumento no reforço e na penetração do metal de adição quando se empregaram altas energias de soldagens.

Palavras chaves: aço inoxidável duplex e super duplex; soldagem; energia de soldagem; microestrutura; precipitação de fases.

ABSTRACT

Routine pre-requisites for a metal alloy petrochemical plants are mechanical strength associated to corrosion resistance due to severe environmental conditions to which it is exposed. Duplex and superduplex stainless steels are being more employed in petrochemical applications because they fulfill the above pre-requisites. Besides this, they combine the advantages of ferritic and austenitic stainless steel grades and are the most adequate grade for many applications. Their superior corrosion resistance and mechanical strength are attributed to the microstructure balance of 50% austenite and 50% ferrite in volume.

The aim of the present work is to study the influence of the heat input on the volume fraction balance between austenite and ferrite phases and precipitation of the intermettalic phases in the welded joints and HAZ. Results showed that the effect of the heat input on the volume fraction of the phases in parent metal was not significant and there was a trend for ferrite volume fraction drop on the weld metal with respect to weld energy increase. There was both an enlargement and deep in adition metal when high heat input were input.

Keywords: superduplex and duplex stainless steel; welding; welding energy; microstructure; precipitation of the phase.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

O aço inoxidável duplex (AID) e super duplex (AISD), cuja microestrutura é composta por partes aproximadamente iguais de ferrita e austenita, têm como principal atrativo conseguir aliar as boas propriedades, tanto do aço inoxidável ferrítico, como do austenítico. Estes aços possuem as principais características: alta resistência à tração e fadiga, boa tenacidade (mesmo em baixas temperaturas), boa soldabilidade e excelente resistência à corrosão, sejam elas por pites, generalizada ou sob tensão. Este conjunto de boas características, tanto do ponto de vista mecânico, quanto corrosivo, tornam os AID e AISD bastante atraente para vários ramos da indústria. Em particular, para a indústria de petróleo e gás, este material é apontado como uma alternativa para ser usado em ambientes aquosos e contendo cloretos. Entre outras aplicações, pode se citar: tubulação de trocadores de calor, tanques de armazenamento de produtos químicos, separadores óleo/gás, tubulações subterrâneas e etc.

Para que este material tenha um alto desempenho é necessário que sua microestrutura seja mantida em aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita. Essa microestrutura é obtida graças à composição química e tratamento termomecânico que este material é submetido durante sua fabricação. No entanto, devido aos ciclos térmicos ao qual o material é submetido durante um processo de soldagem, há uma tendência de desbalanceamento de sua microestrutura. A soldagem também expõe o material a faixas de temperaturas perigosas, nas quais ocorre a precipitação de compostos intermetálicos (fase sigma, fase chi, nitretos de cromo, carbonetos de cromo, entre outros) de efeitos danosos ao material.

Como resultado de uma microestrutura desbalanceada na região soldada e precipitação de compostos intermetálicos têm-se quedas drásticas de resistência mecânica e resistência à corrosão do aço.

Sendo assim, torna-se clara a necessidade da quantificação de fases (ferrita e austenita) e do estudo de precipitação de compostos intermetálicos na região soldada, tendo em vista suas fortes influências sobre as características do material. Nota-se que diante das características apresentadas, os aços inoxidáveis duplex e super duplex são materiais que podem trazer uma elevada redução de custos com matéria-prima e mão-de-obra nas construções em que são empregados. Porém deve se tomar muito cuidado na sua aplicação devido à complexidade das suas estruturas e a possível formação de fases indesejáveis durante os processos pelos quais são submetidos.

O presente trabalho visa correlacionar as microestruturas e as fases obtidas tanto na região da zona fundida (ZF) quanto na zona termicamente afetada (ZTA) quando baixo, médio e alto aportes de energia de soldagem são empregados. A caracterização microestrutural da simples deposição de solda em amostras de AID e AISD foi realizada por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e também com a propriedade mecânica de microdureza.

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – AÇOS INOXIDÁVEIS

De uma forma geral, os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com conteúdo mínimo de 12% em peso de Cr, podendo possuir outros elementos em sua composição. É considerado inoxidável devido à resistência à corrosão em meios aquosos na presença de inúmeros agentes orgânicos e minerais agressivos, sendo sua resistência à corrosão atmosférica um caso particular, e a altas temperaturas (Castro, 1975).

As características destes aços são: alta resistência à corrosão atmosférica, geral e química, resistência mecânica elevada e boa tenacidade, resistência moderada ao calor, baixa rugosidade superficial, facilidade de conformação, e mantêm suas propriedades mesmo quando submetidos à elevadas temperaturas ou à temperaturas muito baixas (criogênicas), possuem uma relação custo/beneficio favorável, baixo custo de manutenção, além de constituir um material reciclável.

Uma combinação favorável das propriedades, tais como, resistência à corrosão e oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade, faz dos aços inoxidáveis terem uma vasta aplicabilidade (Padilha e colaboradores, 1994).

Camada Passiva

O mecanismo que protege os aços inoxidáveis tornando-os resistentes e que os diferem dos demais aços é resultante da formação do óxido ou hidreto na superfície do metal, que é estabilizado pelo cromo (Souza, 1989) e impede o contato do metal base com a atmosfera agressiva. Estes metais, que são extremamente ativos, sob condições ambientais específicas, se tornam inertes, perdendo toda a sua reatividade química. Esse fenômeno é conhecido como passividade. Esse comportamento pode ocorrer com o cromo, ferro, níquel, titânio e com algumas ligas destes metais. Portanto, diante deste processo de passivação, justifica-se a alta resistência à corrosão que os aços inoxidáveis apresentam perante a uma grande variedade de atmosferas (Callister, 2002).

Embora adições de 1 a 11% de cromo ao aço dêem um significativo aumento na resistência à oxidação a temperaturas ambientes e elevadas e ao enferrujamento, com

3

teores acima de 11% pode-se observar em ambientes mais agressivos um aumento exponencial. A resistência à corrosão de um aço inoxidável atinge seu máximo quando o aço é totalmente exposto e a superfície é mantida livre de depósitos de umidade.

Sendo o cromo o principal constituinte para este filme passivador, o seu efeito é aparentemente favorável mesmo quando em uma pequena quantidade desse elemento está presente na liga. Alguns outros elementos de liga podem ser adicionados ao aço para a obtenção de melhores características mecânicas, dependendo da composição química do aço inoxidável e do pH do meio no qual está exposto, sendo eles: o Ni, Mo, Cu, Al, SI, Nb, Se (Metals Handbook, 1990), como visto na *Figura 01*. Seu crescimento na superfície do aço ocorre em segundos ou minutos ao ar ou em meio oxidante (Olsson, 2003 et. al., 2003).



Figura 01: Perfil Composicional em Profundidade Obtido por XPS num Aço Inoxidável Austenítico Imerso em Solução de 0.1 M HCI + 0.4 M NaCI (Olsson, 2003).

Numa alta temperatura de oxidação, os aços inoxidáveis utilizam geralmente um modelo similar de proteção contra a corrosão. Porém a baixas temperaturas aços inoxidáveis não formam uma camada de óxido. Ao invés disso, um filme passivo é formado. Um dos mecanismos que tem sido sugerido é a formação de um filme de óxidos hidratados, mas não há total acordo sobre a natureza do óxido complexo sobre a superfície do metal. Contudo, o filme de óxido deveria ser contínuo, sem poros, insolúvel, e se refizesse, se quebrado, na presença de oxigênio.

Entretanto sob certas condições severas de serviço (meios agressivos, temperaturas elevadas, presença de tensões trativas, etc) esse filme protetor pode

ser dissolvido ou rompido localmente podendo propiciar, no caso de seu não restabelecimento, a subseqüente corrosão do aço.

2.1.1 – Classificação dos Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são normalmente designados pelos sistemas de numeração AISI (*American Iron and Steel Institute*), UNS (*Unified Numbering System*) ou por identificação própria do fabricante da liga. Entre estes, o sistema AISI é o mais utilizado, sendo esta classificação designada por um conjunto de três dígitos. A série UNS, sistema conjunto da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e SAE (*Society of Automotive Engineers*) (ASTM E527-83, 1997), possui um maior número de ligas classificadas que a AISI, pois incorpora todos os da série AISI e os de desenvolvimento mais recente. Neste sistema, os aços inoxidáveis são representados pela letra S, seguida de cinco algarismos. Neste sistema, os três primeiros dígitos representam seu similar AISI, caso seja classificado. Os dois últimos dígitos serão 00 se pertencer a um aço comum da designação AISI, e se não, isso significa que o aço tem alguma característica especial reconhecida pela UNS.

Os aços inoxidáveis são classificados segundo cinco categorias, de acordo com a microestrutura, estrutura cristalina das fases presentes ou tratamento térmico utilizado, sendo essas: ferríticos, austeníticos, martensíticos e austeno-ferríticos (duplex) (Gerken, 1990 e Lula, 1993), conforme será descrito a seguir:

Ferríticos (AISI série 400 / UNS série S40000)

São essencialmente aços contendo cromo como principal elemento de liga e possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Como o teor de carbono é baixo, no máximo 0,20%, a faixa austenítica fica totalmente eliminada e, em conseqüência, esses aços não são endurecíveis por têmpera. Alguns tipos podem conter Mo, Si, Ti e Nb para conferir características particulares. O enxofre ou selênio pode ser adicionado para melhorar a trabalhabilidade (ASM Handbook, 1990).

As ligas ferríticas são ferromagnéticas. Elas podem ter boa ductilidade e conformabilidade, limite de escoamento relativamente alto, mas a resistência a altas temperaturas é relativamente boa comparando com o tipo austenítico. A dureza pode ser um pouco limitada a baixas temperaturas e grandes seções. Esses aços possuem tenacidade menor do que o tipo austenítico. A resistência é aumentada moderadamente por trabalho a frio (ASM Handbook, 1990).

São constituídos, a temperatura ambiente, de uma solução sólida de ferrita rica em cromo com muito pouco carbono dissolvido, dado o seu baixíssimo limite de solubilidade na ferrita. A maior parte do carbono presente na liga está na forma de carbonetos de cromo (Guimarães, 2004 e Kuzucu et. al., 1998).

Seu maior problema de soldabilidade está relacionado ao fato deste aço possuir uma matriz ferrítica desde sua fusão, não havendo, desta maneira, nenhuma transformação de fase intermediária no estado sólido. Assim, a energia da soldagem proporciona o coalescimento e crescimento dos grãos da zona termicamente afetada (ZTA) e da zona fundida (ZF), gerando uma junta soldada com baixa tenacidade à fratura. Este problema é menos evidente nos aços estabilizados e pode ser evitado pela soldagem com baixo aporte térmico e alta velocidade (Mohandas et. al., 1999).

Austeníticos (AISI série 200 e 300 / UNS série S20000 e S30000)

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados, representando cerca de 65 a 70% do total produzido. Os mais conhecidos possuem o teor médio de cromo de 18% e o de níquel de 8%. A adição de níquel para teores acima de 3,5% Ni provoca um aumento do intervalo de temperatura em que a liga é totalmente austenítica, e que se amplia com maiores teores de Ni, enquanto que a temperatura de início de formação da martensítica (M_S) é diminuída. Para teores superiores a 8% de Níquel, é possível manter a estrutura austenítica à temperatura ambiente (Modenesi, 2001).

A substituição do Ni pelo Mn torna o aço mais adequado à estampagem profunda, trabalhos a quente, usinagem e para serem soldados, porém com menor resistência mecânica e química. A presença de carbono e nitrogênio ainda intensifica a austenitização, por serem estabilizadores da austenita. Esta fase permanece mesmo a temperaturas mais altas.

O carbono tem efeito similar ao do Ni nos aços inoxidáveis austeníticos, quando a temperatura está acima de 900°C. Entretanto, a solubilidade do carbono na austenita diminui com a redução da temperatura. O carbono pode permanecer em solução à temperatura ambiente se o aço for resfriado rapidamente, pois durante um resfriamento lento ou uma breve permanência entre as temperaturas de 550°C e 900°C, um carboneto de cromo pode se formar, prejudicando particularmente sua resistência à corrosão e sua ductilidade a baixas temperaturas (Modenesi, 2001).

Os aços inoxidáveis austeníticos são sujeitos à corrosão intercristalina a temperaturas entre 430 e 870°C, a menos que a estrutura esteja "estabilizada" para

evitar a presença de carbonetos (Cr₄C) nos contornos de grão ou próximo deles (Souza, 1989).

A corrosão intercristalina num aço inoxidável austenítico pode ser evitada com a redução do teor de carbono para 0,02% máximo; evitando o uso do aço no intervalo de temperatura entre 430 e 870°C, dispersando os carbonetos através dos grãos por meio de trabalho a frio. A adição de elementos estabilizadores como o titânio e o nióbio também reduz à corrosão intercristalina, pois estes formam carbonetos preferencialmente ao cromo. Contudo estes elementos exigem um teor mínimo de níquel de 9% pra compensar a perda de austenabilidade, devido à remoção de carbono e nitrogênio da solução e ao efeito ferritizante do titânio e do nióbio em solução sólida. O silício aumenta a resistência ao descascamento (Padilha, 1994).

Martensíticos (AISI série 400 / UNS série S40000)

Estes aços são essencialmente uma liga Fe-Cr-C. Geralmente o teor de cromo presente nessas ligas se encontra na faixa de 12 e 18% de carbono entre 0,1 e 0,5%, embora em alguns casos esse teor pode chegar até 1%.

Seu comportamento metalúrgico pode ser comparado ao dos aços-carbono temperáveis devido a sua semelhança. Ao serem aquecidos a uma temperatura suficientemente alta, são austenitizados, pois este é o novo campo de estabilidade. Dependendo da taxa de resfriamento da austenita, a mesma se transformará em produtos. Uma taxa de resfriamento suficientemente baixa produzirá ferrita e carbonetos, e se esta for suficientemente elevada, a ponto de suprimir a difusão de carbono, a martensita será formada (Modenesi, 2001). A martensita é uma fase metaestável supersaturada em carbono de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado.

São considerados de difícil soldabilidade, menos resistente à corrosão que os aços inoxidáveis ferríticos e comumente utilizados em aplicações que se requer boa resistência ao desgaste.

Seu principal problema de soldabilidade é a possível formação de trincas a frio na ZF ou ZTA e que está associada à formação de martensita nessas regiões, juntamente com tensões residuais, quando submetidas aos ciclos térmicos usuais de soldagem. Como se sabe, a martensita é uma fase dura e frágil e o risco de ocorrência de fissuração aumenta com a dureza dessa fase que depende fortemente do teor de carbono da liga. A dureza dessas regiões aumenta também com o

aumento da temperatura de têmpera, o que ocorre em operações de soldagem. O problema se agrava quando há concentradores de tensão e hidrogênio em solução (Davis, 1993).

Algumas medidas para se evitar a ocorrência das trincas são:

- minimizar o teor de hidrogênio na solda, pela utilização de processos de baixo hidrogênio juntamente com isenção de umidade e substâncias orgânicas na junta a ser soldada;
- pré-aquecer a junta, controlar a temperatura entre passes, utilizar pósaquecimento e tratar termicamente a peça após soldagem, quando necessário;
- usar quando possível metal de adição austenítico.

Duplex (UNS série S30000)

Os aços inoxidáveis duplex são ligas de uso relativamente recente, e nos últimos anos tem-se visto uma crescente utilização principalmente onde se exigem maior resistência à corrosão, maior resistência à oxidação, resistência mecânica elevada e alta tenacidade, quando em comparação a dos aços inoxidáveis austeníticos (Borsato, 2001). Como todos os outros metais e ligas, as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex dependem de fatores como tamanho de grão, textura e grau de segregação.

No caso dos produtos beneficiados existem três categorias de aços inoxidáveis duplex. Da mesma forma que os aços inoxidáveis austeníticos, os aços inoxidáveis duplex são também freqüentemente designados pelas quantidades de cromo e níquel presentes. Sendo elas:

- Categoria 1: contém 23%Cr, 4%Ni e 0,10%N. São ligas mais baratas, que não contêm molibdênio. Para a maioria das aplicações pode ser usada em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 304 e 316 (Nickel Development Institute, 2002).
- Categoria 2: compreende as ligas cuja composição química é composta por 22%Cr, 5%Ni, 3%Mo e 0,17%N e que são consideradas a família de aços inoxidáveis duplex padrão. A resistência à corrosão recai entre os austeníticos do tipo AISI 316 e as ligas superausteníticas com 4 a 5%Mo do tipo 904L. O valor do equivalente à corrosão por pites (PREN) situa-se entre 33 e 36 (Nickel Development Institute, 2002).

Categoria 3: a liga é denominada superduplex devido aos seus elevados valores de PREN. Estes aços inoxidáveis contêm em torno de 25%Cr, 6 a 8% Ni, 3,7%Mo e 0,27%N com ou sem adição de Cu e W com PREN superior a 40. Estes aços são projetados para aplicações marinhas, químicas e petroquímicas onde se requer alta resistência mecânica e à corrosão em meios extremamente agressivos (Nickel Development Institute, 2002).

2.2 – AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AUSTENO-FERRÍTICO)

A família dos aços duplex é caracterizada por uma estrutura bifásica que consiste de uma mistura de aproximadamente 50% em volume de austenita em uma matriz ferrítica. O balanço entre estas duas fases depende principalmente do fabricante, porém normalmente o teor de austenita varia dentro de uma faixa de 30 a 70%. Esta estrutura é conseguida através de um controle simultâneo da composição química e da temperatura de solubilização. As frações volumétricas de ferrita e austenita para os aços inoxidáveis duplex fundidos ou conformados são praticamente equivalentes (Borsato, 2001). A introdução de novas tecnologias de refino de aço nos anos 70 e o seu contínuo aprimoramento, possibilitou a redução dos elementos residuais e o controle das composições, incluindo o nitrogênio. Isto permitiu também um domínio bastante preciso das frações de ferrita e austenita na chapa, além do melhoramento da resistência à corrosão e da trabalhabilidade a quente.

2.2.1 – Aços inoxidáveis Duplex X Super duplex

A diferença de denominação entre os aços duplex (AID) e super duplex (AISD) não está relacionado com diferenças em sua microestrutura ou tratamento térmico empregado, mas baseado simplesmente nas diferenças de composição química. Para os aços em questão refletem direta e fortemente na sua resistência à corrosão por pites em meios contendo cloretos, traduzida por um conceito proposto na década de 70, e muito utilizado ainda hoje, denominado PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) (Brigham, 1974).

O PRE é calculado pela adição das porcentagens em peso dos elementos que afetam diretamente a resistência à corrosão por pites (cromo, molibdênio, nitrogênio e tungstênio) e então normalizados com respeito ao efeito equivalente de 1%Cr. Das muitas expressões existentes, a mais comumente utilizada é:

O número PRE fornece então uma previsão da resistência à corrosão por pites, e aços inoxidáveis com PRE > 40 são ditos super-duplex (AISD), bem como os com PRE < 40 são denominados de duplex (AID).

A Figura 02 abaixo mostra uma comparação entre o PRE dos aços inoxidáveis duplex e os austeníticos, demonstrando sua melhor resistência à corrosão prevista.



Figura 02: Comparação entre o PRE dos Aços Inoxidáveis Duplex e Austeníticos (Hemmer, 1999).

As precauções que devem ser tomadas na soldagem desses aços visam basicamente à manutenção do balanço original de suas fases constituintes e a isenção de fases deletérias, que também serão vistas com maior detalhe em itens posteriores.

2.2.2 – Diagramas de equilíbrio de fases

Há uma forte correlação entre microestrutura *versus* propriedades mecânicas de uma liga e, o diagrama de fases está ligado ao desenvolvimento desta microestrutura. Portanto, compreender os diagramas de fases para um sistema de ligas é fundamental. A seguir será descrito dois diagramas de equilíbrio importantes para interpretar a microestrutura e as fases presentes de um aço inoxidável.

2.2.2.1 - Sistema Binário Fe-Cr

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem estrutura bem simples e são compostos por uma matriz de ferrita α , estando cromo em solução sólida,

juntamente a outros elementos de liga. Devido a estrutura ser cúbica de corpo centrado, esta fase pode conter baixíssimo teor de carbono e nitrogênio em solução, tornando esta fase de muito fácil precipitação de fases secundárias, principalmente carbonetos e nitretos de cromo. Torna-se importante estudar o diagrama Fe-Cr, - *Figura 03* - já que o cromo é o principal elemento de liga destes aços, além disso, este elemento de liga também ser estabilizador da ferrita, o que amplia o campo da mesma.



Figura 03: Diagrama de fases da liga Fe-Cr (Chiaverini, 1996)

Pode-se ressaltar alguns pontos principais:

 A fase austenítica (γ) compreende a um teor de no máximo 12,7-13%, limitado numa faixa de temperatura entre 850 a 1400°C; além disso, haverá a formação da ferrita;

 As fases ferrítica e austenítica vão coexistir numa composição de cromo entre 12-13%, a temperaturas de 900 a 1200°C. Esta composição bifásica é importante, pois caracteriza o aço inoxidável duplex, que é de maior interesse neste trabalho;

 Pode-se constatar também que existe uma fase Fe-Cr numa percentagem variando de 42 a 48% de cromo na porção central inferior do diagrama. Esta fase é chamada de fase sigma. Ela é formada na exposição do aço em temperaturas entre 500 e 850°C, caracterizada como prejudicial por ser quebradiça, tornando a liga com propriedades mecânicas inferiores e, conseqüentemente, afetando na resistência à corrosão devido a perda de cromo para a fase precipitada;

• Observa-se que no lado esquerdo da fase sigma (σ), que há um campo bifásico que compreende a ferrita e a fase sigma, a partir de uma percentagem de aproximadamente 23% de cromo (Modenesi, 2001).

A conclusão é que, teores de cromo maior que 23% em peso, possibilita a formação desta fase indesejável na liga. Entretanto, outros elementos também estarão presentes na liga, intencionalmente ou não, e isto poderá modificar tanto as faixas de temperatura como a de composição das fases formadas. Um acréscimo de Ni na liga, por exemplo, pode ter um forte efeito no aumento do campo de existência da austenita.

2.2.2.2 - Sistema Fe-Cr-C

Quando o carbono é adicionado ao sistema Fe-Cr este ficará mais complexo; porém seu estudo é simplificado pela observação do que ocorre no diagrama Fe-C quando se introduz cromo em teores crescentes (Chiaverini, 1996). O efeito mais importante é verificado na região austenítica, como mostrado na *Figura 04* (Chiaverini, 1996).



Figura 04: Efeito do teor de cromo sobre o campo austenítico (Chaverini, 1996).

Esta Figura mostra o efeito do teor de cromo no campo austenítico através de cortes do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-C. Nota-se que o campo de estabilidade da austenita diminui à medida que o teor de cromo aumenta chegando quase a desaparecer com teores de cromo superiores a 20%. Esse fato leva à conclusão de que, à medida que aumenta a porcentagem de cromo, há redução da obtenção do

endurecimento total por têmpera devido a alteração da composição das ligas Fe-Cr-C.

Para teores de cromo acima de 13 % uma quantidade de carbono deve ser adicionada para garantir a formação de uma estrutura completamente austenítica em uma faixa de temperatura. Para tal, quanto maior o teor de cromo, maior deve ser o de carbono.

Certos aços inoxidáveis com teores de cromo elevados – entre 16 e 20%podem tornar-se quebradiços pelo esfriamento muito lento, admitindo-se que esse fenômeno seja associado a uma precipitação de carbonetos. Essa fragilidade pode, no entanto, ser eliminada pelo reaquecimento a temperaturas entre 790 e 850°C seguido de resfriamento razoavelmente rápido.

2.2.2.3 - Sistema Fe-Cr-Ni

Este sistema constitui a base dos aços inoxidáveis e resistentes ao calor com matriz predominantemente austenítica, as quais apresentam ligas com estrutura parcialmente ferrítica ou totalmente austenítica no estado bruto de fusão. A *Figura 05* a seguir mostra secções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a temperaturas de 1100 e 650°C:



Figura 05: Isotermas do sistema Fe-Cr-Ni a (a) 1100°C e (b) 650°C (www.infomet.com.br, acesso em 05/05/06)

Acima de 1000°C pode-se notar a presença de ferrita e austenita, sendo que a primeira se localiza próxima às composições ricas em cromo e a segunda se localiza próxima às composições ricas em níquel e, um campo de coexistência dessas duas fases. Na temperatura de 650°C percebe-se a presença de uma terceira fase: sigma, sendo prevista a sua formação na faixa de temperatura de 500-850°C, quando a composição é de aproximadamente 50% de ferro e 50% de cromo, conforme verificado na figura 03.

2.2.3 Solidificação em equilíbrio

Os aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni pode se iniciar sua solidificação com a formação de ferrita e/ou de austenita, dependendo, principalmente da composição química e do balanceamento dos elementos de liga ditos gamagênicos ou alfagênicos. Desta forma, pode-se identificar quatro modos diferentes de se solidificar (Padilha, 1994):

 Formação de dendritas de austenita sendo esta a única fase do início ao fim, até atingir a temperatura ambiente, com composição química aproximada 2%Ni-28%Cr, não sendo considerada, dessa forma, um aço inoxidável duplex;

 Formação de dendritas de austenita, entretanto a fase ferrítica se forma na região interdendrítica devido a conseqüente segregação de elementos que são afins desta fase;

• Formação primeiramente de ferrita, e depois transformação no estado sólido para a austenita. Aumentando-se o teor de níquel e diminuindo-se o teor de cromo, uma liga com composição aproximada 4%Ni-26%Cr, se solidificará como ferrita mantendo-se desta maneira até aproximadamente 1200 - 1300°C, e continuando-se o resfriamento, esta entrará no campo bifásico ($\delta + \gamma$). Assim, uma microestrutura bifásica será desenvolvida e mantida até a temperatura ambiente. Apesar da composição microestrutural bifásica dessa liga, devido ao seu balanço de fases, esta não é considerada duplex.

• Formação de dendritas de ferrita e, posteriormente a austenita formar-se-á de dois modos: através de uma reação peritética na interface líquido/ferrita ou por uma reação eutética dos três componentes (L+ δ + γ). A liga com composição aproximada 7%Ni - 23%Cr, típica dos aços inoxidáveis super duplex comerciais, entra no campo bifásico com uma temperatura muito maior permitindo, assim, uma maior facilidade na transformação ferrita $\delta \rightarrow \gamma$, e mantendo-se bifásica até a temperatura ambiente (Noble, 1993).

A ferrita pode ainda se decompor de duas outras formas: através de uma reação eutetóide formando austenita e carbonetos, ou ainda através da

decomposição em austenita e fase sigma, tema no qual será tratado mais adiante em precipitação de fases.

Essas seqüências não são rigorosamente obedecidas, isto quer dizer que, poderá haver nucleação de ferrita e/ou austenita no meio líquido devido a flutuações de composição química durante a solidificação ou também por mudanças na velocidade de resfriamento.

As ligas em que na solidificação ocorre a transição da fase ferrítica para a austenítica é necessário uma atenção em especial. Isto porque essa é uma transformação complexa e porque as ligas que iniciam a solidificação com a formação de ferrita possuem menor probabilidade de ocorrer trincas à quente na solidificação e em processos de soldagem.

2.2.4 Microestrutura

A microestrutura básica dos AID laminado é formada por lamelas alternadas de ferrita e austenita, as quais são policristalinas, sendo obtida diretamente de uma liga bruta de fusão, ou através de tratamentos termomecânicos posteriores. Os aços inoxidáveis duplex pertencem ao sistema Fe-Cr-Ni, porém podem possuir um grande número de outros elementos que alteram sua microestrutura e conseqüentemente suas propriedades. Entre os principais elementos adicionados no sistema Fe-Cr-Ni incluem-se o N, Mo, Cu, Si e W. A composição química dos principais tipos duplex está apresentada na *Tabela 01*.

Aço Duplex	Desig.Padrão UNS	%Cr	%Ni	% Мо	% N	% Cu
Zerom 100	S 32760	25	7	3,5	0,24	0,7
SAF 2205	S 31803	21-23	4,5-6,5	2,8	0,15	-
SAF 2507	S 32750	25	7	3,8	0,28	-
SAF 2304	S 32304	23	4	0,2	0,1	-

Tabela 01: Composição química dos principais tipos de AID (ASM Handbook).

A Figura 06a mostra esquematicamente as fases em equilíbrio de uma seção vertical de um diagrama pseudo-binário 70% Fe-Cr-Ni, que representa os aços inoxidáveis super duplex_ pois a maioria destes aços contém cerca de 70% de ferro_ no qual a solidificação é completamente ferrítica. Convém ressaltar que a utilização deste diagrama deve ser feita com cuidado, principalmente no caso da

análise de transformações de fase próximas ao equilíbrio. Além disso, este diagrama não considera outros elementos presentes nos super duplex, como é o caso do nitrogênio que possui caráter fortemente gamagênico mesmo em pequenos teores (Borsato, 2001). A composição química do superduplex cai num campo bifásico α + γ , onde os limites entre as fases δ , δ + γ e γ + (δ + γ) não são verticais. Isto conseqüentemente faz com que haja uma variação na proporção entre as fases com a temperatura, sendo que em altas temperaturas a estrutura se torna cada vez mais ferrítica (Lula, 1989).



Figura 06: Seção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni a) 70%Fe e b) 60%Fe constante.

A *Figura 06b)* faz uma comparação do diagrama ternário de Fe-Cr-Ni quando a percentagem de ferro diminui para 60%.

O processo de laminação a quente dos aços inoxidáveis duplex é realizado a uma temperatura de 900 a 1200°C. No caso dos aços s uper duplex a laminação pode ser de até 1300°C, dependendo da composição da liga, onde eles ainda são bifásicos. No final realiza-se um tratamento térmico de solubilização em temperatura variando entre 1050 e 1150°C seguido de um resfriam ento rápido até a temperatura ambiente. Com esse processo obtém-se uma microestrutura duplex, onde a fração volumétrica de ferrita é de 40-45%. Esta fração é explicada pelo incremento dos

teores dos elementos estabilizadores da austenita, visando um melhor controle da microestrutura da zona afetada termicamente nas soldas.

Em temperaturas da ordem de 1300°C, a austenita com eça a nuclear-se primeiramente nos contornos de grãos da ferrita e, em seguida, em direções cristalográficas preferenciais nos grãos de ferrita. Os elementos de liga se difundem no momento da transformação da ferrita em austenita, cada tipo com percurso preferencial, se concentrando e estabilizando uma das fases. Devido a variedade de elementos de liga presentes, é muito difícil prever a microestrutura dos AID, alterando o diagrama básico Fe-Cr-Ni. Portanto, diversos pesquisadores desenvolveram trabalhos de formulação empírica que tentam predizer as frações de austenita e ferrita presentes. Desta forma, existem os estabilizadores da ferrita e da austenita, cada qual com seu fator de potência, agindo diretamente proporcional ao seu efeito no balanço destas fases. Assim, são calculados o cromo e níquel equivalentes (Cr_{eq}, Ni_{eq}).

Durante o resfriamento do AID, deve-se ter cuidado com a austenita, que é uma fase altamente temperável e, se essa queda de temperatura for um pouco mais rápida, pode-se facilmente transformá-la em martensita, causando uma forte perda de tenacidade e ductilidade do material, com a obtenção no final de ferrita e martensita. Para impedir a formação da martensita, pode-se adicionar certos elementos estabilizadores da austenita, particularmente Ni e Mn. Desta forma, o aço tenderá a apresentar uma estrutura duplex, à temperatura ambiente.

No caso de estruturas brutas de fusão resfriadas rapidamente, como é o caso do metal de solda, é possível ter uma aproximação da fração volumétrica de ferrita através de diagramas como os de Delong e Schaeffler, como veremos posteriormente.

2.2.5 Propriedades Físicas

Algumas das propriedades físicas dos aços inoxidáveis duplex, ferríticos e austeníticos são resumidas na *Tabela 02*. Pode se observar que a condutividade térmica dos AID é superior a dos austeníticos, assim como a expansão térmica possui baixo coeficiente, similar aos dos ferríticos.

	Grau UNS	Mó Temp. Yo (°C) (G	Módulo	Calor	Condutividad e	Coeficiente de Expansão Térmica Linear	
Тіро			Young (GPa)	(J/Kg.K)	Térmica (W/m.K)	Temp. (°C)	10 ⁻⁶ /K
Ferrítico	S 43000	20	205	480	22	20-100	10
	S 44700	20	205	480	21	20-100	10
Austenítico	S 30400	20	205	520	16	20-100	16
Austennico	S 08904	20	205	544	15	20-100	16
Duplex S	S 31803	20	200	450	17	20-100	13,5
		100	190	450	18	20-100	
		200	180	500	19	20-200	14
		300	170	550	20	20-300	14,5
	S 32550	20	200	450	17	20-200	13,5
		100	190	450	18	20-300	14
		200	180	530	19	20-500	14,5
	S 32750	20	200	470	16	20-100	13
		100	190	-	17	20-100	
		200	180	-	19	20-200	13,5
		300	170	-	20	20-300	14
		400	160	-	21	20-400	14,5

Tabela 02: Propriedades físicas de alguns aços inoxidáveis

2.2.6 Propriedades Mecânicas

Os AID apresentam muitas vantagens sobre os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Dentre elas, a resistência mecânica dos AID chega a ser quase duas vezes a dos inoxidáveis austeníticos, além da maior tenacidade. Apresentam uma elevada resistência ao trincamento por corrosão-sob-tensão em cloretos e corrosão localizada e sua soldabilidade é superior à dos aços inoxidáveis ferríticos.

Essa combinação de propriedades mecânicas só é válida se a microestrutura do aço estiver balanceada. Dependendo da velocidade de resfriamento e do tempo de estadia em determinadas faixas de temperatura, eles são propensos à deterioração de propriedades mecânicas, em especial a tenacidade, e de resistência à corrosão devido a precipitação de fases deletérias, principalmente carbonetos, nitretos, fase σ (sigma), α `(alfa linha), fase χ (chi), fase η (fase Laves), dentre outras, levando à fragilização destes aços. Os aços mais ligados são mais susceptíveis a

essas precipitações (Noble, 1993). Segundo a temperatura na qual acontece, a fragilização dos AIDs pode ser dividida em dois grupos:

• Fragilização de baixa temperatura, como será descrito suscintamente no item 2.2.9.2, normalmente acontece numa faixa de temperatura de 300 a 500°C, onde ocorre a chamada fragilização a 475°C, sendo geralmente associada à utilização do equipamento em serviço, o que limita a temperatura máxima de aplicação dos AIDs;

• Fragilização de alta temperatura, ocorre na faixa de temperatura de 600 a 1000^oC, onde precipitam diversas fases intermetálicas. Este tipo de fragilização pode ocorrer durante a soldagem ou o tratamento térmico póssoldagem.

2.2.7 Diagrama de Schaeffler

Muito embora os diagramas pseudobinários possam fornecer uma série de informações sobre a solidificação das ligas no sistema Fe-Cr-Ni ainda não se consegue avaliar os efeitos dos outros elementos na liga. Muitos pesquisadores têm desenvolvido expressões que agrupam os elementos presentes nas ligas da família duplex conforme seus efeitos ferritizantes ou austenitizantes, denominadas respectivamente *cromo equivalente* e *níquel equivalente* (Padilha, 1994). Estas duas expressões são expressas por:

Cr_{equiv.} = %Cr + 1,37 (%Mo) + 1,5 (%Si) + 2 (%Nb) + 3 (%Ti) Ni_{equiv.} = %Ni + 0,31 (%Mn) + 22 (%C) + 14,2 (%N) + %Cu

A partir destas expressões foram construídos diversos diagramas, dentre os quais o mais conhecido é o diagrama de Schaeffler (Modenesi, 2001). Este diagrama permite a obtenção, em primeira aproximação, da microestrutura do material para uma dada composição química. Este diagrama, mostrado na *Figura 07*, permite:

- Prever o comportamento de um determinado depósito a fissuras ou fragilização pela presença de fases indesejáveis;
- Fazer a escolha correta do metal de adição;
- Determinar o teor de ferrita presente.
D. Seférian propôs uma fórmula derivada do diagrama de Schaeffler que permite o cálculo do teor de ferrita em um depósito de solda com tal composição que a estrutura final seja austeno-ferrítica. Esta expressão é dada por:



% $\delta = 3$ [Crequiv. - 0,93 x Niequiv. - 6,7]

Figura 07: Diagrama de Schaeffler (Modenesi, 2001)

2.2.8 Diagrama de De Long

A maioria dos estudos de solidificação na soldagem foi realizado em aços inoxidáveis austeníticos. Os modos de solidificação dos cordões de solda desse grupo de ligas foram bastante estudados com o objetivo de entender a influência destes no aparecimento de trincas de solidificação. Foram propostos três modos de solidificação (Brandi, 1992): ferrita primária (F), austenita primária (A) e ferrítico-austenítico (FA), que podem ser visualizados no diagrama de De Long, *Figura 08*, através dos campos delimitados por linhas interrompidas (Solomon, 1983).



Figura 08: Diagrama de De Long (Southwick e Honeycombe, 1980).

Um mecanismo de solidificação de soldas de um aço inoxidável foi proposto por Lippold e Savage (1988), onde eles supõem que a solidificação ocorre numa situação de não equilíbrio, sem difusão no sólido, sem agitação do líquido, com ajuste da composição química do líquido por difusão na interface sólido-líquido e com equilíbrio microscópico na interface. Este tipo de solidificação é caracterizado por três estágios: estágio transiente inicial, estágio estacionário e estágio transiente final, como mostrados na *Figura 09*.



Figura 09: Perfis "distância x concentração", de uma barra solidificada sob tais condições que o transporte de soluto no líquido é efetuado somente por difusão.
(a) Estágio estacionário durante a solidificação. (b) Estágio estacionário após a solidificação. (c) Diagrama de fases.

Analisando-se a figura observa-se inicialmente um empobrecimento de soluto no centro da região solidificada de uma estrutura celular ou celular-dendrítica. A composição química *CO* da liga á atingida durante o estágio estacionário, e finalmente, ocorre um enriquecimento de soluto, que tende a composição química eutética ou peritética *CE*. A região delimitada pela composição química maior que *CSM* é geralmente bifásica. Segundo Lippold e Savage, na região do estágio transiente final forma-se um eutético divorciado de ferrita ou austenita, dependendo de qual delas a solidificação ocorre primeiro.

Lippold e Savage também estudaram o efeito da composição química do aço inoxidável na morfologia da ferrita. A partir do diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe foram determinadas às faixas de composição química onde ocorrem mudanças na morfologia da ferrita, conforme *Figura 10*.



Figura 10: Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni mostrando o efeito da composição química na morfologia da ferrita e da austenita no cordão de solda.

2.2.9 Precipitação de fases

Na faixa de temperaturas de 300°C a 1000°C, outras fases estão presentes além das fases ferrita e austenita que compõem a microestrutura dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, como pode ser observado na *Figura 03*, sendo resultado de condições de serviço, de ciclos térmicos de soldagem ou de tratamentos térmicos inadequados. A microestrutura básica desses aços, se torna instável se transformando em outras fases, como sigma, alfa linha, chi, austenita secundária, dentre outras. Tanto a ferrita como a austenita são suscetíveis de se decompor em fases secundárias. Entretanto, essas transformações ocorrem

preferencialmente na matriz ferrítica. A precipitação das fases mencionadas é indesejável, uma vez que tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, como as de resistência à corrosão são prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase precipitada. A *Figura 11* esquematiza algumas fases que ocorrem no AID que afetam a resistência à corrosão.

A decomposição da ferrita é muito rápida, sendo instável em temperaturas entre 500 a 1000°C, o que induz o aparecimento de austenita regenerada, fase sigma e nitretos de cromo. A supersaturação da ferrita de elementos como C, Cr e Mo explica o aparecimento dessas fases dentro da ferrita, sendo que para haver o processo de nucleação, esses estabilizadores alfagênicos também estarão presentes nessas novas fases. Ao passo que havendo crescimento dos mesmos, haverá uma redução no teor da ferrita em função da sua decomposição para a formação de fases secundárias.

O nitrogênio exerce uma influência ao reduzir a formação das fases intermetálicas, pois ele diminui a atividade do cromo, o qual é estabilizador dessas fases.



Figura 11: Representação das fases presente em um aço inoxidável super duplex que afetam o comportamento à corrosão

Este estudo é enfocado basicamente no estudo da precipitação em temperaturas relativamente elevadas e, por isto, as fases que precipitam nesta faixa de temperatura serão estudadas com mais detalhe a seguir:

2.2.9.1 Sigma (σ)

A fase σ é formada numa grande variedade de AID, assim como em alguns aços inoxidáveis austeníticos, sendo esta fase a mais estudada de todas em função da sua grande fração volumétrica e influência nas propriedades do aço. O aparecimento desta fase, que é um composto intermetálico com uma composição de Fe, Mo e Cr, bastante dura e não-magnética, ocorre em geral na exposição do aço a temperaturas entre 510 a 820° C por longas horas. Observa-se com o seu surgimento um aumento brusco da dureza e grande perda da ductilidade, principalmente ao submeter o material a temperatura ambiente. A fase pode ser prevista no diagrama Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, conforme mostram as *Figuras 3 e 5*, respectivamente e em diversos outros sistemas binários e ternários que contém metais de transição (Londoño, 1997).

Esta fase possui uma estrutura cristalina tetragonal, com 30 átomos por célula. Apresenta uma certa ordem, isto é, lugares cristalográficos específicos são preferidos por átomos de determinados componentes. Isto explica sua elevada dureza (900-1000 Vickers) e a fragilidade na temperatura ambiente, devido à dificuldade para gerar discordâncias móveis. É uma fase não-magnética na temperatura ambiente, mas apresenta ferromagnetismo em temperaturas muito baixas (Londoño, 1997).

Sua precipitação ocorre mais freqüentemente nas junções triplas, ou no contorno de grão ferrita / austenita, finalmente crescendo na direção dos grãos de ferrita adjacentes na forma de uma decomposição eutetóide. Forma-se a partir da ferrita que é termodinamicamente metaestável na faixa de temperaturas de precipitação da fase sigma, sendo de 600 a 1000° C e por essa possuir um teor mais elevado dos elementos formadores da fase sigma. Esta fase (σ) não dissolve carbono, boro e nitrogênio (elementos intersticiais), o que atrasa a sua formação, dando oportunidade para a formação de outras fases antes, como nitretos de cromo (Cortie, 1997). Já o Mo, Si e Cr são elementos encontrados, especialmente, nos aços inoxidáveis super duplex que podem ser dissolvidos pela fase sigma, a qual promove a sua formação.

Um modelo representativo para a nucleação e crescimento da fase σ durante a transformação eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \alpha$ é mostrado na *Figura 12*.



Figura 12: Modelo de nucleação e crescimento da fase σ durante a transformação eutetóide $(\delta \rightarrow \sigma + \alpha) \text{ em um AID}.$

A cinética para a precipitação da fase σ é influenciada pelos principais fatores:

- Composição química da liga;
- Frações volumétricas de ferrita e austenita;
- Deformação plástica a frio ou a quente;
- Temperatura do tratamento de solubilização.
- Tamanho de grão da ferrita;

Este último fator influencia na medida em que quanto menor o tamanho, maior a área de contorno de grão, já que sua nucleação é preferencialmente heterogênea, o que favorece esta etapa que é crítica. Seu núcleo é incoerente com a matriz e os locais de alta energia, como contorno de grão e de macla, são preferenciais. O seu crescimento é lento, pois depende da baixa taxa de difusão dos elementos substitucionais, entretanto devido a grande disponibilidade de elementos formadores destas fases secundárias presentes no aço, esse processo poderá ser mais rápido. Levando-se em conta que não é somente a difusão o fator principal no controle da precipitação da fase sigma, mas sim o rearranjo atômico em pequena escala para formar a complexa estrutura desta fase.

A deformação plástica pode retardar ou acelerar a precipitação. O favorecimento da precipitação ocorre quando a deformação plástica é seguida de recristalização. A grande movimentação atômica produzida por este fenômeno promove a formação de núcleos de sigma.

O aumento da temperatura do tratamento térmico de solubilização faz com que cresça a fração volumétrica de ferrita. Com isto, a ferrita fica empobrecida em Cr e Mo, e a quantidade de interfaces α/γ é reduzida. Estes efeitos combinados retardam a precipitação da fase sigma.

É necessário que para reduzir a formação da fase sigma que se adicione menores teores de cromo na produção do aço inoxidável duplex, o que se torna inviável, devido a presença deste elemento de liga ser indispensável para a resistência à corrosão; mas este é também o elemento determinante na formação desta fase indesejável no material. A eliminação completa desta fase pode ser obtida com sucesso após longos períodos de envelhecimento a altas temperaturas.

O aumento na quantidade de elementos de Cr e Mo nos AISD comparado aos convencionais AID resulta na precipitação da fase σ em tempos menores e amplia a sua área de estabilidade através de maiores temperaturas, aumentando assim sua fração quando a liga é exposta a temperaturas suficientes para a sua precipitação (Machado, 1996), como visto na *Figura 13*.



Figura 13: Efeito de elementos de liga na precipitação da fase sigma. Ligas solubilizadas a 1100 °C e envelhecidas a 800 °C. (a) Efeito do Cr em ligas 6,5%Ni-2,8%Mo. (b) Efeito do Mo em ligas 25%Cr-6,5%Ni (Machado, 1996).

A precipitação da fase sigma reduz a resistência à corrosão dos AIDs. A presença desta fase pode aumentar a velocidade de corrosão de um AID em até oito vezes (Londoño, 1997). Quando submetidos a ambientes ácidos, o ataque preferencial da matriz empobrecida em Cr e Mo perto das partículas de fase sigma, tem sido uma das explicações mais comuns para este comportamento. As propriedades mecânicas também são seriamente afetadas com a presença da fase sigma. A precipitação de 25 a 40%_{vol} de fase sigma eleva a dureza, o limite de

escoamento e o limite de resistência à tração. O alongamento reduz e a tenacidade também.

Nos AID a fase sigma e o Cr₂N geralmente precipitam a partir da ferrita. Ambas são fases ricas em cromo e podem precipitar em lugares comuns, desta maneira, pode existir algum tipo de competição entre elas.

2.2.9.2 Alfa linha (α')

A fase α ' ocorre na faixa de temperatura entre 300 e 525°C e causa considerável aumento do limite de escoamento e da dureza do material, e considerável diminuição na tenacidade (Gunn, 1997). A *Figura 14* mostra uma ampliação na região da fase σ do diagrama de equilíbrio Fe-Cr.



Figura 14: Ampliação do diagrama de equilíbrio Fe-Cr na região da fase σ (Souza, 2001)

Geralmente a formação desta fase é através da decomposição da fase σ que ocorre a temperaturas inferiores a 600°C. A reação é a seguinte: $\sigma \rightarrow \alpha' + \alpha$, isto é, sigma se decompõe formando duas fases: a fase α , que é rica em ferro e a fase α' , que é rica em cromo, tem estrutura cúbica de corpo centrado, coerente com a ferrita e é dispersa finamente. A fase alfa linha reduz a resistência à corrosão da liga quando exposta por um tempo relativamente curto a temperaturas próximas a 475°C e por isso sua precipitação está relacionada a *fragilização a 475°C*.

Duas medidas podem ser tomadas: diminuindo o teor de cromo na liga, a fragilidade não é tão pronunciada, pois haverá menor quantidade de α '; remoção da fragilidade através da dissolução, reaquecendo a liga até acima de 550°C.

A falta de miscibilidade desta parte central do diagrama Fe-Cr é o que justifica a sua formação. Em torno de 475°C, por tempos relativamente curtos ocorre mais rapidamente a fragilização do aço devido à presença desta fase, conforme *Figura 15.*



Figura 15: Curvas TTT esquemáticas para a precipitação de fases intermetálicas num AID S31803 solubilizado a 1050 °C por 30 min (Rademarkers, 1991).

2.2.9.3 Fase chi (χ)

A fase intermetálica χ é comumente encontrada nos AID após envelhecimento numa faixa de temperatura de 700 a 900 °C. Esta está freqüentemente associada a fase σ , embora o "cotovelo" de sua curva em C (curva TTT) esteja situado a menores temperaturas e com menores tempos de exposição.

A fase chi tem uma composição similar à de sigma, se diferenciando apenas porque ela consegue dissolver carbono, é coerente com a matriz e possui diversas morfologias. Está presente principalmente nos aços inoxidáveis austeníticos e se forma no aço quando expostos entre temperaturas de 400 a 950°C, com períodos de tempo inferiores aos das outras fases. A partir de 900°C, essas partículas são envolvidas dentro das partículas de sigma. Isto indica que a pequena dissolução de chi está associada a sua formação nos estágios iniciais de envelhecimento, havendo transformação em sigma após um longo período de envelhecimento. Sua formação

logo no início do envelhecimento é explicada devido à baixa energia interfacial entre chi e ferrita, no qual ambas são cúbicas.

Essas partículas precipitam principalmente em contornos ferrita-austenita e dentro da ferrita, ocorrendo com maior facilidade nesta última fase em função da semelhança cristalográfica e assim prejudica a formação da fase sigma, que é tetragonal e requer maior energia (Nilsson, 1996). São constituídas de cromo e molibdênio, sendo mais fortemente de Mo. Essa fase reduz as propriedades mecânicas do aço, principalmente a tenacidade e resistência à corrosão (Modenesi, 2001), por ser dura e frágil, mesmo diante da dificuldade de separar o seu efeito ao da fase σ .

Sua precipitação está também associada a formação de austenita secundária γ_2 , e apesar da fase χ normalmente não ser encontrada em grandes quantidades nos aços inoxidáveis, devido a sua composição química, Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, esta consome uma quantidade significativa de cromo e molibdênio, deixando o seu produto de reação pobre nesses elementos. Este fato pode acarretar numa diminuição da resistência a corrosão por pites (Smuk, 2004).

2.2.9.4 Fase de Laves (R)

E uma fase indesejável também por causar uma menor resistência à corrosão aos aços inoxidáveis. A fase de Laves é rica em Mo e se precipita numa faixa de temperaturas entre 550 a 800°C.

Poderá haver uma concorrência com elementos estabilizadores (Nb, Ti, V, Zr) entre a fase sigma e de Laves. Entretanto, assim como a fase chi, a fase da Laves também dissolve carbono, e então a sua precipitação é mais favorecida com relação a sigma. Os aços com maiores teores de carbono ajudam na formação deste precipitado.

2.2.9.5 Nitretos

A presença do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex favorece e auxilia na formação e estabilização da austenita e, por estar dissolvido nela, a endurece fortemente, sendo sua solubilidade muito maior que a do carbono. Contudo, ao se aquecer este aço a temperaturas superiores a 1300°C, o nitrogênio pode se dissolver também na ferrita. Se o material for resfriado bruscamente, poderá haver uma supersaturação de nitrogênio, ocasionando a precipitação de nitretos de cromo

nos grãos de ferrita ou nos contornos de grão ferrita/ferrita e ferrita/austenita, pois não houve tempo suficiente para o nitrogênio voltar para a austenita. A solubilidade do nitrogênio na austenita é consideravelmente maior.

O nitrogênio pode ser introduzido no aço durante o procedimento de soldagem quando utilizados os processos com eletrodo revestido ou tubular.

Em aços estabilizados com Nb ou Ti, os carbonetos e nitretos de cromo são parcial ou completamente substituídos por carbonitretos de nióbio Nb(C,N) ou de titânio Ti(C,N). Estes precipitados são mais estáveis que os de Cr, apresentando menor solubilidade, só se dissolvendo acima de 1200°C. A cinética de precipitação é altamente dependente da temperatura e da composição química da liga (Padilha, 1994).

Os nitretos de cromo podem estar presentes na estrutura se o aço não for tratado termicamente ou soldado adequadamente. A formação dos nitretos ocorre em forma de bastonetes de Cr2N ou plaquetas de CrN precipitam-se a partir da ferrita em temperaturas em torno de 550 e 1000°C. O Cr, Mo e W aceleram a formação do nitreto ao mesmo tempo que aumentam o campo de precipitação desta fase para maiores temperaturas (Modenesi, 2001).

O nitreto M₂N é formado nos grãos da ferrita a temperaturas entre 400 e 800°C. A precipitação deste composto depende do teor de nitrogênio, elemento este presente na grande maioria desta classe de aços, e também é dependente da quantidade da fase austenítica, da exposição a altas temperaturas e da velocidade de resfriamento. Quanto a esta última, está relacionada a um rápido resfriamento (têmpera em água) a partir de uma temperatura de solubilização causa a supersaturação do nitrogênio na ferrita e leva a formação do nitreto de cromo. O nitreto de cromo deste tipo nuclea-se na interface ferrita/ferrita. Eles são acumulados somente nas regiões centrais dos grãos ferríticos e raramente são encontrados no contorno ferrita /austenita, como pode ser visto na *Figura 16*. Unida com a fase alfa linha, este composto pode comprometer as propriedades mecânicas do aço (Padilha, 1994).

Uma conclusão equivocada é que uma quantidade pequena de nitrogênio seria favorável, pois reduziria a probabilidade de formação dos nitretos de cromo. No entanto, teores elevados de nitrogênio auxiliam na taxa de formação da austenita no metal de solda e na ZTA, facilitando a difusão do nitrogênio da austenita para a ferrita (Gunn, 1997).



Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura de um aço inoxidável super duplex solubilizado a 1250°C: os nódulos pretos são nitreto de cromo (Par ren e colaboradores, 2000).

2.2.9.6 Austenita secundária (γ₂)

A austenita secundária pode ser formada relativamente rápida e por diferentes mecanismos dependendo da temperatura envolvida. Abaixo de 650°C, a austenita secundária tem uma composição similar à da ferrita, sugerindo uma transformação adifusional, com características similares à formação da martensita.

Em temperaturas entre 650 e 800°C, onde a difusão ocorre mais rapidamente, muitas formas de austenita podem precipitar. Entre 700 e 900°C, um eutetóide do tipo γ_2 + σ pode ser formado.

Podem ser ressaltadas duas diferenças básicas com relação a austenita primária: sua composição química que contem baixo teor de Cr e Mo e elevado conteúdo de Ni e Fe; a sua morfologia, que tem uma forma de hastes ou um formato mais ou menos cilíndrico.

A sua precipitação é explicada pelo fato do contorno de ferrita, próximo aos precipitados de fase chi, ser instável devido ao empobrecimento de Cr e Mo na região. Desta forma, haverá crescimento de austenita secundária em direção à região da ferrita. Durante a sua formação poderá haver também precipitação da fase sigma e *chi*, em torno de 850°C e, em seguida, um consumo de *chi*, existindo apenas sigma e austenita secundária. A reação eutetóide ser resumida da seguinte forma: $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$, como se pode ver na *Figura 17*.



Figura 17: Imagem por elétrons secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura da austenita secundária e fase sigma do aço UNS S32750 após 72h a 700°C (Hemmer, 1999).

2.2.9.7 Carbonetos

A cinética de precipitação destes carbonetos é influenciada principalmente pela composição química, tipo de matriz e pelo tamanho dos grãos.

O cromo altera o diagrama Fe-C, de forma a deslocar o ponto eutetóide para menores teores de carbono e para maiores temperaturas, ocasionando uma menor solubilidade deste elemento e proporcionando a formação de carbonetos diferentes da cementita quando na presença de baixo teor de cromo. Entretanto, quando este teor aumenta, há formação de carbonetos do tipo (Cr, Fe)₇C₃ e (Cr, Fe)₂₃C₆. Isto significa que os teores de carbono e cromo, assim como os tratamentos térmicos, influenciam fortemente nas propriedades dos aços inoxidáveis (Modenesi, 2001). A medida que aumentamos o teor de cromo, há uma drástica redução do campo da austenita, num tal ponto que, ao adicionarmos 19%Cr, esta fase chega quase a desaparecer. Isto pode ser explicado por este elemento de liga ser estabilizador da ferrita. Deve se considerar que quanto maior o teor de cromo, maior deve ser o de carbono para garantir uma estrutura totalmente austenítica.

A formação de carbonetos numa liga do sistema Fe-Cr-Ni-C se deve a supersaturação de carbono na austenita e, com a conseqüente reação com o cromo ou outros elementos formadores de carboneto. Eles podem ser formados de dois modos:

• Durante a solidificação: as ligas que possuem alto teor de carbono e são resfriadas lentamente, têm propensão de ter uma rede de carbonetos, sendo este de

composição eutética. Isto se deve à segregação de carbono e elementos formadores de carbonetos para regiões interdendríticas;

 No estado sólido: encontra-se carbono na forma de carbonetos e também um excesso dissolvido na austenita. Havendo um reaquecimento a temperaturas elevadas ocorrerá então a precipitação de carbonetos ou mesmo durante o resfriamento no estado sólido, com a decomposição do tipo eutetóide da ferrita em austenita e carbonetos.

Essa decomposição da ferrita citada acima pode ser explicada da seguinte forma: núcleos de austenita forma-se-ão primeiramente na ferrita, e crescerão; devido ao efeito da segregação, concentram elementos que são formadores de ferrita ao redor da austenita. Estes elementos formam novas fases, visto que também são fortemente formadores de carbonetos e da fase sigma (Padilha, 1994).

Os carbonetos podem formar-se tanto durante a solidificação como no estado sólido. Na solidificação formam-se, geralmente, carbonetos complexos, contendo cromo e/ou outros elementos formadores de carbonetos. Ao final da solidificação parte do carbono estará na forma de carbonetos, permanecendo o restante dissolvido na austenita, estando esta supersaturada em carbono, podendo ocorrer a precipitação de carbonetos durante o resfriamento no estado sólido, ou após reaquecimento a temperaturas elevadas.

Carbonetos secundários, os quais são finos e se encontram dispersos na austenita, também podem ser formados quando há um aquecimento das ligas a temperaturas entre 700 a 1050°C, sendo quanto mais fina essa dispersão quanto menor a temperatura durante a exposição ou quando se expõe pouco tempo a altas temperaturas. Geralmente essas partículas se alojam em contornos de grão, de macla e inclusões e, posteriormente no interior dos grãos em discordâncias e falhas de empilhamento. Isto significa um aumento na resistência à fluência, devido a grande dispersão, favorecendo o endurecimento por precipitação da matriz austenítica, entretanto reduz a ductilidade e a tenacidade do aço à temperatura ambiente. Neste caso, realiza-se um tratamento térmico de solubilização para que haja um coalescimento ou uma dissolução parcial ou total desses carbonetos, com a conseqüente redução da resistência à fluência e logo em seguida, um tratamento de envelhecimento para aumentar a ductilidade. A solubilização consiste de uma espécie de têmpera que visa garantir a manutenção da estrutura austenítica à temperatura ambiente e deve ser feita aquecendo-se o aço a uma temperatura

suficientemente elevada e, após um tempo necessário à esta temperatura, resfriar bruscamente de forma a evitar a precipitação de carbonetos que ocorre na faixa de 450-850°C (Chiaverini, 1996).

A baixas temperaturas, devido à sua baixa solubilidade na ferrita, os elementos intersticiais ficam, em grande parte, precipitados em forma de carbonetos, $(Cr, Fe)_7C_3$ e $(Cr, Fe)_{23}C$, e nitretos, Cr_2N , que podem ser tanto intra como intergranulares, de acordo com a *Figura 18*:



Figura 18: Imagem de MEV do Contorno de grão δ/γ rico em carboneto de cromo de uma Liga Duplex após 1 minuto a 750 °C (Suutala et. al., 1980)

É importante ressaltar que a estabilidade relativa entre os carbonetos numa determinada matriz depende além das energias livres do carboneto puro, também das atividades do metal e do carbono na liga (Padilha, 1994).

Em materiais solubilizados e envelhecidos, a seqüência de precipitação ocorre preferencialmente na seguinte ordem: nos contornos de grão ou fase, nos contornos incoerentes das maclas, nos contornos coerentes das maclas e no interior dos grãos. A cinética de precipitação do $M_{23}C_6$ para um aço AISI 304 solubilizado a 1260°C, com teores de carbono iguais a 0,05 *(a)* e 0,038% *(b)* é mostrada *na Figura 19*:



Figura 19: Cinética de precipitação de carboneto de cromo M₂₃C₆ para um aço AISI 304 solubilizado a 1260°C, com teores de carbono Iguais a (a) 0,05% e (b) 0,038% (Brandi, 1992).

Convém lembrar que nos atuais aços inoxidáveis duplex, o teor de carbono é baixo, em torno de 0,03%, dificultando, assim a sua formação.

Um problema que comumente pode ocorrer é a formação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis, sendo esse fenômeno conhecido como sensitização, no qual sensibiliza o aço devido a uma corrosão intergranular. Este fato foi proposto por Bain et. al., em 1933, e é proveniente da ausência de cromo nas extremidades do grão que reagiram com o carbono e migram para o contorno de grão em forma de carbonetos. Ao expor este aço em ambientes mais agressivos, ele poderá se romper em função do ataque corrosivo ao longo da fina região, justamente devido ao empobrecimento do cromo, que é o principal elemento químico que promove a resistência à corrosão (*Figura 20*).



Figura 20: Mecanismo de corrosão intergranular baseado no empobrecimento de cromo das regiões próximas as extremidades do grão (Modenesi, 2001).

As condições que favorecem a formação dos carbonetos de cromo são temperaturas menores, em torno de 650°C, e tempos mais longos, pois os átomos de cromo possuem baixa velocidade de difusão para se precipitarem no aço.

Algumas alternativas podem ser tomadas para reduzir o risco da corrosão intergranular:

 Adicionar nióbio ou titânio, para que se formem carbonetos mais estáveis do tipo NbC ou TiC ao invés de carbonetos de cromo, devido a baixa solubilidade desses carbonetos, evitando que não se dissolva durante o processo de fabricação e desta forma, não tenha carbono disponível para a formação dos carbonetos de cromo;

 Redução do teor de carbono para quantidades inferiores a 0,03%, o que reduz as probabilidades da reação com o cromo para formar carbonetos.

De todas as fases apresentadas na *Figura 23*, as que apresentam uma cinética favorável e/ou um efeito fragilizante mais acentuado, são:

Os nitretos de cromo, que normalmente são encontrados nas soldas dos AID;

A fase sigma, a qual causa grandes reduções na tenacidade dos materiais;

 A fase α', que por ser detectada após longos períodos de tempo em temperaturas tão baixas como 300°C, limita a máxima temperatura de aplicação dos AID.

2.2.10 Elementos de liga

Após o surgimento dos primeiros núcleos da fase sólida, os elementos de liga serão distribuídos conforme esta seqüência de solidificação, e conjuntamente, a velocidade de crescimento destes núcleos e a velocidade de resfriamento no estado sólido influenciam fortemente neste processo.

Em ligas que iniciam a solidificação com a formação de austenita, verificou-se que durante o crescimento desta fase primária, há uma segregação de elementos de liga em regiões mais específicas. Assim, elementos segregados que são estabilizadores da ferrita, como Cr, Mo e Mn, tendem a se concentrar no líquido e, desta forma, proporcionam um ambiente favorável para a formação de ferrita a partir do líquido. Uma vez que esta foi formada, haverá uma partição dos elementos de liga entre as duas fases iniciais. Os coeficientes de partição de cromo e níquel na ferrita, isto é, a relação entre a concentração de um determinado elemento na ferrita e na austenita à temperatura ambiente num aço inoxidável, proporcionam a fase

sólida secundária um empobrecimento em níquel e o inverso em cromo, no momento em que a liga ainda está sendo solidificada. Este resultado pode ser um pouco intensificado quando calculado na liga completamente solidificada, pois há uma regressão de parte da ferrita que se transforma em austenita, aumentando o teor de elementos ferritizantes na ferrita. Este fato explica o porquê de encontrarmos ferrita entre as dendritas.

No caso em que a solidificação inicia-se com a formação de ferrita, o oposto vem a ocorrer: o níquel tende a ir mais intensamente para o líquido que o cromo, proporcionando uma concentração tal que permite a nucleação de austenita na interface L/ô, de modo que ela cresce em direção a estas duas fases e em volta da fase sólida primária. A reação continua a ocorrer, mesmo com o envolvimento da ferrita pela austenita, através de difusão no estado sólido pela fase intermediária, o que acarreta uma menor velocidade da reação. Por este motivo, a reação peritética se completa ou não e, no fim da solidificação, pode-se obter a ferrita e a austenita. Durante o crescimento da austenita, ela expulsará para o líquido e para a ferrita já existente, elementos que são estabilizadores da ferrita, devido ao fenômeno da segregação. Desta forma haverá nucleação de ferrita também no líquido. Se a velocidade de resfriamento for rápida, então esta liga se caracterizará por uma morfologia lamelar.

Se não for encontrado ferrita no eixo das dendritas, isto não deve ser concluído que em nenhum momento tenha ocorrido formação de ferrita, e sim que ela foi toda transformada em austenita numa reação peritética. Pode-se afirmar que o perfil de segregação influência na estabilidade da estrutura formada dependendo da temperatura em que for exposta, ou seja, a estrutura ferrítica tem maior estabilidade e até poderá ser aumentada em quantidade, caso seja exposta em altas temperaturas.

Nota-se com freqüência a presença de alguns elementos numa liga de ferrocarbono, que ficam retidos e são provenientes do processo de fabricação. Esses elementos podem ser manganês, silício, fósforo e enxofre e apenas são considerados elementos de liga quando exercem funções especiais no aço e estão em teores superiores a: 1,65% Mn, 0,30% Si, 0,040% P e 0,050% S (Souza, 1989).

Quando se tem um aço, sendo ele inoxidável ou não, possuindo uma estrutura bruta de fusão, se suas propriedades mecânicas não forem satisfatórias, pode-se tratá-lo termicamente para melhorar essas propriedades, de forma a

adequá-lo as suas aplicações. Segundo Souza, alguns elementos de liga favorecem os efeitos benéficos dos tratamentos térmicos, sendo esta sua principal finalidade.

Pode se resumir os seguintes efeitos dos elementos de liga:

- Aumentam a dureza e a resistência;
- Resistência à corrosão;
- Estabilidade à baixas e altas temperaturas;
- Controlam o tamanho de grão;
- Melhoram a conformabilidade;
- Melhoram as propriedades elétricas e magnéticas;
- Diminuem o peso (relativo à resistência específica);
- Deslocam as curvas TTT para a direita.

Os elementos de liga podem ser intersticiais ou substitucionais, sendo este último caracterizado por ser alfagênico ou gamagênico. A *Figura 21* mostra o efeito desses elementos ao serem adicionados num aço inoxidável austenítico, que indica que a alteração é bastante significativa quando esses elementos se localizam no interstício de uma solução sólida.



Figura 21: Efeito de diversos elementos de liga no endurecimento por solução sólida da austenita (Padilha, 1994).

Convém notar que os elementos de liga quando usados em conjunto com outros podem originar nos aços propriedades ligeiramente diferentes das que lhe dariam se usados isoladamente. Os diagramas de fase podem fornecer informações importantes quanto a este aspecto. O cromo é o elemento essencial na formação do filme passivo. Outros elementos podem influenciar a efetividade do cromo na formação ou manutenção do filme, mas nenhum outro elemento pode, por si só, criar as propriedades dos aços inoxidáveis. O níquel melhora a resistência à corrosão dos aços com cromo, pois favorece a formação da película de óxido de cromo e dá-lhe mais estabilidade. Adiciona-se, também, à composição química dos aços inoxidáveis outros elementos de liga tais como Mo, Ti, Nb, N, S, Cu e Al com a finalidade de se obter determinadas propriedades. A descrição da influência de cada elemento de liga pode ser visto na *Tabela 03* a seguir:

Influência
O filme é primeiramente observado com cerca de 10,5% de Cr, mas é bastante fraco nesta composição e proporciona somente uma moderada proteção
atmosférica. Aumentando-se o conteúdo de cromo tipicamente nos aços inoxidáveis
austeníticos e ferríticos aumentam-se gradativamente a estabilidade do filme
passivo. Porém um teor de cromo maior pode afetar as propriedades mecânicas,
trabalhabilidade, soldabilidade, ou adequação e aplicações envolvendo exposições
a certas temperaturas. Consequentemente, e mais eficiente melhorar a resistencia a
conosao pela alteração de outros elementos, com ou sem aumento no teor de
Em quantidades suficientes, estabilizará a austenita e isso aumenta gradativamente
as propriedades mecânicas. O níquel é efetivo na promoção da repassivação,
especialmente em ambientes redutores. Aumentando-se o teor de níquel para cerca
de 8 a 10% diminui-se a resistência a corrosão sob tensão, e com teores mais
elevados desse elemento se restabelece a resistência a esse tipo de corrosão. Já
que o níquel não forma nenhum composto no aço, ele permanece em solução na
Matriz, razendo com que a mesma rique mais rorte e dura.
desempenhará muitas funções atribuídas ao níquel. Porém, uma total substituição
do níguel pelo manganês não é possível na prática. Acos com alto teor de
manganês possuem algumas propriedades mecânicas muito úteis, como resistência
ao desgaste. O manganês interage com o enxofre nos aços inoxidáveis para formar
sulfetos de manganês.
O carbono é muito útil, pois permite o endurecimento por tratamento térmico e
meinora a resistencia dos aços em aplicações a elevadas temperaturas. Em todas
reação com o cromo. O carbono aumenta a dureza dos acos e, em conjunto com o
ferro, forma carbonetos duros resistentes ao desgaste.
É benéfico aos aços inoxidáveis austeníticos no que se refere ao aumento da
resistência à corrosão por pites, retarda a formação da fase sigma e endurece o
aço. Ele é essencial nos tipos duplex para aumentar a fração de austenita, diminuir
a segregação de cromo e molibdenio e elevar a resistência a corrosão da fase
Aumente e pessividade o e registância guímica des sess insvidávois. Sus seão á
Aumenta a passividade e a resistencia química dos aços inoxidaveis. Sua ação e
frestas. Tem função na distorção elástica, diminuindo a autodifusão e contribuindo
para o aumento de resistência mecânica.
Fornece aos aços inoxidáveis uma boa usinabilidade.
Apresentam uma importante função na manutenção da inoxibilidade dos aços.
Evitam a ocorrência da combinação do carbono com o cromo evitando a formação
l corrosão
Molhoro o residencio e o policidade tensionale de contexas.
Melhora a resistência a oxidação a elevadas temperaturas; seu comportamento é semelhante ao do silício, porém o excesso desse elemento dissolvido na ferrita.

Tabela 03: Influência dos elementos de liga

Cobre	Apresenta condutividade térmica e elétrica e boa usinabilidade. Sua presença aumenta a resistência a corrosão por via úmida.
Silício	Melhora a resistência a corrosão a elevadas temperaturas. Atua de maneira análoga ao cromo.

A *Figura 22* demonstra o efeito dos elementos de liga num aço inoxidável duplex observando-se a formação de fases secundárias.



Figura 22: Diagrama esquemático TTT (Tempo - Temperatura-Transformação) mostrando o efeito dos elementos de liga na reação de precipitação de um aço inoxidável duplex (Davis, 1994).

2.2.9.11 Estabilizadores

A adição de elementos estabilizadores de carbonetos tais como, nióbio, titânio, vanádio e tungstênio, tem a função de formar carbonetos mais estáveis que os de cromo, visto que este último possui menor afinidade pelo carbono. Estes carbonetos aumentam a resistência à corrosão e à fluência, evitando a corrosão intergranular causada pela precipitação de carbonetos de cromo. Melhores propriedades também são adquiridas com a mudança do formato e da distribuição desses precipitados nos aços inoxidáveis austeníticos e resistentes ao calor.

Deve-se ter um cuidado especial com a quantidade correta destes elementos, pois uma quantidade muito baixa poderá formar precipitados de cromo e, a conseqüente existência de problemas com a corrosão. Já adição de um excesso desses elementos tenderá reduzir as propriedades mecânicas e também formar precipitados intermetálicos. Geralmente a presença dessas partículas permite ancorar os contornos de grão, retardando o crescimento de grão.

2.3 SOLDAGEM

A soldagem comumente é conhecida como um processo de união, porém, na atualidade, muitos processos de soldagem ou variações destes são usados para a deposição de material sobre uma superfície, visando à recuperação de peças desgastadas ou para a formação de um revestimento com características especiais.

Um processo de soldagem requer as seguintes características:

- Produzir uma quantidade de energia suficiente para unir dois materiais, similares ou não, com ou sem fusão entre as partes;
- Evitar o contato da região aquecida e/ou fundida com o ar atmosférico;
- Remover eventuais contaminações das superfícies que estão sendo unidas ou na deposição de material, oriundas do metal de base ou do metal de adição;
- Propiciar o controle das transformações de fase na solda que pode afetar o seu desempenho.

Os processos de soldagem podem ser classificados de acordo com o tipo de fonte de energia ou pela natureza da união. Dentre eles, industrialmente, os processos mais empregados são os que utilizam a eletricidade como geração da energia para realizar a união.

Para promover a fusão entre as duas partes que serão unidas pode-se utilizar o arco elétrico ou a resistência elétrica, através do aquecimento por efeito Joule. No primeiro tipo, as seguintes variáveis são envolvidas: soldagem a ponto, soldagem com costura, soldagem topo-a-topo e soldagem com ressalto. Já no segundo tipo, há uma subdivisão entre soldagem com eletrodo consumível que inclui os processos de soldagem eletrodo revestido, MIG/MAG, eletrodo tubular e arco submerso e soldagem com eletrodo não-consumível que engloba os processos TIG e a plasma. Todos os processos citados podem ser utilizados para a soldagem dos aços inoxidáveis.

Cada um destes processos apresenta particularidades que podem influir tanto nas transformações de fase nas etapas de resfriamento ou aquecimento, como no comportamento da junta soldada quando esta é colocada em serviço.

As soldas nos AID normalmente são realizadas os processos de soldagem por fusão, resultando propriedades satisfatórias. Porém, em alguns casos, a aplicação final pode precisar de um processo específico, onde excepcional tenacidade à baixa temperatura é necessária. Neste caso, os processos com gás de proteção podem ser mais adequados, pois estes produzem elevada tenacidade se comparados com processos protegidos por fluxo.

Na soldagem de tubos, onde o acesso do eletrodo se dá apenas pela face externa do mesmo, o processo de soldagem TIG é quase que exclusivamente empregado na execução do passe de raiz. Este procedimento produz uma base, raiz, de alta qualidade que acaba por ditar a performance final de resistência à corrosão de toda a solda. Além disso, o gás inerte na base da solda pode ser melhor controlado com esse processo (Noble, 1993).

Os parâmetros mais determinantes na escolha do processo de soldagem estão relacionados com mais intensidade à disponibilidade da forma de consumíveis, fatores econômicos e logísticos, que pelas propriedades desejadas de um processo particular de soldagem.

2.3.1 Processo de soldagem TIG

A soldagem a arco com eletrodo não consumível de tungstênio e proteção gasosa (Gás Tungsten Arc Welding – GTAW) é um processo no qual a união de peças metálicas é produzida pelo aquecimento e consequente fusão destas, através de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo e as peças a unir. O nome TIG é originado das iniciais da nomenclatura do processo em inglês: Tungsten Inert **G**ás. A *Figura 23* a seguir ilustra o processo.

O eletrodo não-consumível utilizado para soldagem é constituído de tungstênio puro ou ligado a diversos elementos químicos, pois a presença desses elementos de liga aumenta a capacidade de emissão de elétrons, além de permitir uma maior vida útil ao eletrodo. Ele deve servir apenas como ponto focal para o direcionamento do arco, sendo que para não haver fusão do mesmo na temperatura do arco, utiliza-se o tungstênio, que possui ponto de fusão 3370°C; sua ponta deve ser convenientemente preparada para minimizar o diâmetro do arco.

Nos processos de soldagem da maioria dos materiais procura-se ligar o eletrodo em CC polaridade direta, pois o calor gerado em sua extremidade é menor, comparadamente à polaridade inversa.

A proteção da poça de fusão e do arco contra a contaminação pela atmosfera é feita por uma nuvem de gás inerte ou mistura de gases inertes. Os gases mais utilizados são o argônio e o hélio, ou uma mistura de ambos, entretanto o argônio é o mais utilizado, principalmente devido ao menor custo e maior disponibilidade, além de outras vantagens. A adição de metal de enchimento pode ou não ser feita. As varetas ou arames de metal de adição para TIG têm basicamente a mesma composição química dos materiais de base; não é esperada nenhuma reação química na poça de fusão. A operação é normalmente manual, apesar da possibilidade de mecanização deste através do uso de dispositivos auxiliares adequados com taxas de 0,2 a 2 Kg/h, podendo ser feita em qualquer posição (plana, horizontal, vertical ascendente/descendente e sobre-cabeça).

> Solda processo TIG (tungstênio-inerte-gás)



Figura 23: Processo de Soldagem TIG

Uma característica que deve ser sobressaltada deste processo é o excelente controle do calor cedido à peça, devido ao controle independente da fonte de calor e da adição de metal de enchimento. Isto torna o processo bastante vantajoso para a soldagem de peças de pequena espessura e, associado à eficiente proteção contra a contaminação e à soldagem de materiais de difícil soldabilidade, obtendo-se ótimos resultados. Comumente utiliza-se este processo de soldagem para o passe de raiz na soldagem de peças espessas e de grande responsabilidade.

Como o eletrodo não é consumido, há possibilidade da soldagem sem adição de metal de enchimento, tornando o processo ainda mais interessante na soldagem de chapas finas. Outra vantagem que pode ser descrita é a não existem reações metal-gás e metal-escória, há pouca geração de fumos e vapores, permitindo ótima visibilidade ao soldador.

O arco elétrico na soldagem TIG é bastante estável e suave, produzindo geralmente, soldas com boa aparência e acabamento, que exigem pouca ou nenhuma limpeza após a operação.

Os equipamentos para soldagem TIG são:

• Porta-eletrodo com passagem de gás e bico para direcionar o gás ao redor do arco com mecanismo de garra para energizar e conter o eletrodo de Tungstênio;

- Suprimento de gás protetor;
- Indicador de vazão e regulador-redutor de pressão de gás;
- Fonte de energia.

A Figura 24 representa os equipamentos necessários para a soldagem TIG.



Figura 24: Equipamentos do processo de soldagem TIG.

A desvantagem é que o custo dos equipamentos e dos consumíveis utilizados é relativamente alto, além de se ter relativamente baixo a produtividade ou rendimento do processo, limitando a sua aplicação a situações em que o fator mais importante seja a qualidade da solda produzida.

A maioria dos metais e suas ligas, numa ampla faixa de espessuras, pode ser soldado por este processo. Mas, com o seu elevado custo, é usado apenas nos casos de soldagem de metais não-ferrosos, aços inoxidáveis, peças de pequena espessura e no passe de raiz na soldagem de tubulações.

A técnica operatória consiste em antes de iniciar a soldagem remover qualquer contaminação presente no metal de base. É recomendável que se inicie a vazão de gás inerte alguns segundos antes da abertura do arco. Este tempo é normalmente chamado de "pré-purga" de gás. Decorrido este tempo, faz-se a abertura do arco, usando-se um ignitor de alta freqüência. A seguir, deixa-se a tocha parada por um certo tempo para que haja a formação da poça de fusão. Quando esta atinge um volume ou tamanho adequado, inicia-se o movimento de translação da tocha ao longo da junta e, se for o caso, o movimento de tecimento e a adição de metal, sendo a mesma feita normalmente à frente da tocha de soldagem. É uma técnica que requer muita habilidade do soldador, uma limpeza perfeita dos metais a serem soldados, a qual também emite grande quantidade de radiação ultravioleta. Estas radiações queimam rapidamente as partes da pele expostas, bem como as vistas e ainda tem capacidade de decompor solventes armazenados nas imediações, liberando gases bastante tóxicos; as radiações facilitam a geração de O_3 nas proximidades.

2.3.2 Terminologia de soldagem

Pré-aquecimento: o pré-aquecimento normalmente não é requerido. Isso deve ser aplicado somente quando o material não está seco ou abaixo de 5ºC antes da soldagem. Nas construções pesadas altamente contidas que pré-aquecem até 100ºC foi mostrado ser benéfico. Combustíveis óxidos ou chamas carbonizantes, não devem ser usados. Não devem ocorrer pontos quentes.

 Aporte de Calor: um parâmetro controlado comum durante o processo de soldagem é a aporte de calor. Entretanto, ao soldar o aço duplex/super-duplex é a taxa de resfriamento que controla a microestrutura, assim o aporte de calor deve ser controlado em conjunto com a espessura comum da junta.

É eficaz ter um bom controle do aporte de calor para manter o processo de soldagem rápido e associado a uma alta corrente de soldagem.

ΟU

Aporte de Calor = <u>Corrente de Soldagem x Tensão de Soldagem x Tempo do Arco</u> Velocidade Fora do Comprimento (mm) x 1000

 Interpasse: a temperatura do interpasse, juntamente com o aporte de calor, é importante para otimizar a taxa de resfriamento de uma junta. Uma temperatura de interpasse ou uma entrada de calor altamente excessiva pode danificar a resistência a corrosão e a resistência ao impacto na junta. A temperatura de interpasse e aporte de calor devem sempre estar balanceados com o objetivo de otimizar as propriedades da junta. Se por exemplo, o aporte de calor não esta sendo mantido na escala apropriada, com isso, deverá ser necessariamente reduzido na temperatura de interpasse.

A máxima temperatura de interpasse deve estar como descrito pelo WPS e certamente menos que 150º C.

A temperatura de interpasse é medida previamente a qualquer operação de soldagem diretamente nos pontos onde a solda começa e onde é prevista a terminação da solda. Um contato térmico entre as juntas deve ser usado. A zona de solda deve estar abaixo da temperatura de interpasse antes de reiniciar a soldagem. A temperatura de interpasse deve ser medida em cada parada na soldagem e não somente quando se for iniciar um novo passe.

2.4 METALURGIA DA SOLDAGEM DOS AID E AISD

A soldagem geralmente é realizada com a aplicação localizada de calor e/ou deformação plástica. Conseqüentemente, poder-se-á ocorrer alterações das propriedades do material, nem sempre desejáveis ou aceitáveis, que ocorrem na região da junta. A maioria destas alterações são fenômenos metalúrgicos que dependem das reações ocorridas durante a solidificação e resfriamento do cordão de solda e, conseqüentemente, de sua microestrutura final (Marques, 1991).

Uma característica muito importante dos sólidos, e em particular dos metais, é a grande influência de sua estrutura na determinação de várias de suas propriedades, a qual é determinada pelos processamentos sofridos pelo material durante a sua fabricação.

A soldagem, sob certos aspectos, é um tratamento térmico e mecânico muito violento, que pode causar alterações localizadas na estrutura da junta soldada e, portanto, é capaz de afetar localmente as propriedades do material. Muitas dessas alterações podem comprometer o desempenho em serviço do material e, assim, devem ser minimizadas pela adequação do processo de soldagem ao material a ser soldado ou pela escolha de um material pouco sensível a alterações estruturais pelo processo de soldagem.

É importante o conhecimento da metalurgia da soldagem desde o início da soldagem, onde começam os primeiros problemas de oxidação e elevação nos teores de nitrogênio até a etapa final onde a microestrutura e as propriedades mecânicas resultantes dependem da taxa de resfriamento do material. Os efeitos

indesejáveis provocados pelos ciclos térmicos podem ocorrer tanto na zona fundida (ZF) quanto na zona termicamente afetada (ZTA).

As três características mais importantes do ciclo térmico de soldagem: temperatura de pico, que é a *temperatura máxima atingida no ponto, tempo de permanência acima de uma temperatura crítica* e velocidade de resfriamento.

Os ciclos térmicos de soldagem dependem de diversas variáveis como tipo de metal de base, geometria da junta, espessura da junta, energia de soldagem e temperatura inicial da peça. Teoricamente, se o ciclo térmico envolvido no processo e a resposta do metal ao ciclo térmico são conhecidos, as mudanças microestruturais e as propriedades mecânicas podem ser previstas. Porém, isso não acontece na prática devido a uma série de fatores que influenciam a distribuição da temperatura durante a soldagem.

A performance dos AID e dos AISD pode ser significativamente alterada pela operação de soldagem. Como já explicado nos itens anteriores desse capítulo, o balanço original entre as fases $\delta \in \gamma$ deve ser mantido, bem como a precipitação de fases intermetálicas deve ser evitada. Assim, a correta especificação dos parâmetros de soldagem e do metal de adição são essenciais na manutenção das propriedades mecânicas e de corrosão de uma junta soldada e isso envolve tanto as mudanças de composição química na poça de fusão, como o controle da história térmica da junta.

2.4.1 – Metais de adição

As velocidades de resfriamento registradas durante a soldagem podem ser tais, que a fração de ferrita na zona fundida (ZF) pode ser bastante elevada. Como conseqüência, ocorre uma diminuição da tenacidade e da resistência à corrosão. Portanto, o uso de adições com composição química igual ao metal de base é limitado à soldagem de alguns AISD e a juntas que serão submetidas a tratamento térmico pós-soldagem.

Com o intuito de facilitar a formação na ZF, geralmente são usados metais de adição com um teor de Ni de 2,5 a 3,5% acima do metal base. Com o uso destas adições e o controle da diluição, os teores de ferrita podem ser mantidos ao redor de 50%. Caso ocorra um aumento exagerado de Ni na adição, este pode levar à precipitação de fases intermetálicas na ZF. O teor de austenita na ZF também pode ser controlado pela adição de N na poça de fusão através do metal de adição. Além disso, com uma poça de fusão rica em N, evita-se que este elemento migre da ZAC

para a poça de fusão. Portanto, o N da ZAC pode ser mantido no seu teor original, facilitando a formação da austenita.

Ligas de Ni tem sido usadas para soldar AID, mas podem facilitar a precipitação de fases intermetálicas e a perda de nitrogênio na ZAC.

As adições devem garantir teores de C, P e S no metal de solda menores ou iguais aos do metal de base.

2.4.2 – Gases de proteção

O principal gás usado para proteção gasosa é o argônio. Para melhorar as condições da solda, este gás pode ser misturado com outros gases como He, N₂ ou CO₂. O He permite o aumento da velocidade de soldagem e a redução das emissões de O₃, mas o seu custo pode ser proibido dependendo da aplicabilidade. A adição de 1-10% em volume de N₂ ao gás tem a finalidade de aumentar o teor de nitrogênio na ZF e manter o seu teor original na ZAC. Como o nitrogênio é um elemento de liga gamagênico, o seu aumento ocasionará uma maior percentagem de austenita na ZF, além dessa mistura também proporcionar um aumento no potencial de ionização ocorrendo uma estabilização do arco elétrico.

2.4.3 – Energia de soldagem

Uma energia de soldagem elevada tende a produzir uma velocidade de resfriamento menor na junta. Em conseqüência, a precipitação de austenita se torna favorecida, equilibrando a microestrutura. Da mesma maneira pode favorecer a precipitação de fases intermetálicas e o crescimento de grão, dependendo da temperatura máxima atingida. Uma energia de soldagem baixa ocasiona em uma velocidade de resfriamento elevada. Desta forma, a precipitação de austenita é dificultada e, consequentemente, uma fração elevada de ferrita poderá ser formada. Neste caso, ocorre a precipitação de nitretos de cromo na ferrita. Em ambos os casos ocorre uma severa diminuição da tenacidade e na resistência à corrosão do material. Portanto, os autores se divergem quanto às operações baseadas na energia de soldagem, pois sabe-se que este parâmetro não é o único fator que influi na microestrutura obtida. Em geral são sugeridos valores menores de energia de soldagem para os AISD que para os AID.

A *Figura 25* apresenta esquematicamente o efeito da energia de soldagem na taxa de corrosão. Pode-se observar que a região A é a mais sensitizada. Esta região

corresponde à sensitização da ZTA-AT de uma junta soldada executada com uma energia de soldagem baixa. À medida que a energia de soldagem vai aumentando, nota-se pela região B do gráfico que a resistência à corrosão intergranular da ZTA-AT é aumentada, devido à redistribuição do cromo e à redução da precipitação de nitretos. Para energia de soldagem muito elevada, como na região C, ocorre a deterioração da resistência à corrosão intergranular ocasionado pela precipitação de nitretos nas interfaces α/γ da ZTA-BT. A sensitização das regiões da ZTA com a energia de soldagem também está relacionado com outros tipos de corrosão, como a corrosão por pites e a corrosão sob tensão.



baixa ← Energia de soldagem → elevada

Figura 25: Efeito da energia de soldagem na taxa de corrosão.

2.4.4 – Outras variáveis

O pré-aquecimento nem sempre é recomendado, porém pode ser usado algumas vezes quando chapas grossas de um AID com baixo nitrogênio são soldadas com uma energia de soldagem baixa. No caso dos AID com alta liga, as propriedades da junta podem ser prejudicadas com o pré-aquecimento.

É recomendado a temperatura entre passes o mais baixa possível a fim de evitar a precipitação de fases intermetálicas. A faixa de temperatura recomendada é de 60 a 150°C para os AISD e de 150 a 200°C para a soldagem do AID.

O tratamento térmico pós-soldagem não é muito utilizado, a não ser para casos de chapas grossas soldadas com metal de adição de baixa liga ou sem ele. O aquecimento até a temperatura de aquecimento deve ser bem rápido. Um tempo de 5-30 segundos são suficientes para dissolver os nitretos, carbonetos e demais fases intermetálicas que possam existir, obtendo-se as adequadas frações de austenita e ferrita. O resfriamento posterior deve ser rápido para evitar a reprecipitação de fases intermetálicas.

2.4.5 - Microestrutura e características dos AID durante a soldagem

As estruturas obtidas na ZF e na ZTA dependem entre outros fatores da história térmica a que é submetida cada uma destas regiões. Durante o processo de soldagem, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, ocorrem mudanças microestruturais no material. Para a continuação das propriedades da junta, essas mudanças devem ser controladas, de acordo com a história térmica e a composição química. A história térmica é responsável pela microestrutura da ZTA nos AID e, eventualmente, na ZF. A composição química da ZF pode ser mudada através do metal de adição e/ou da composição do gás de proteção.

A *Figura 26* abaixo mostra a microestrutura e as diferentes zonas da junta soldada afetada pelo ciclo térmico. Observando esta figura notam-se 5 regiões na junta soldada: fundida, parcialmente fundida, de crescimento de grão da ferrita, bifásica parcialmente transformada e bifásica similar ao metal de base. Não foi representada a precipitação de outras fases, além da ferrita e austenita.



Figura 26: Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um aço inoxidável duplex

2.4.5.1 – Zona Termicamente Afetada (ZTA)

Nos AID, o balanço microestrutural na ZTA é determinado pelas condições de resfriamento e aquecimento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura, isto é, pela repartição térmica e ciclo térmico. Isso

é conseqüência de fatores tais, como: espessura do material, energia de soldagem, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de interpasses.

A ZTA pode ser divida em duas regiões: uma região submetida à temperaturas elevadas, sendo delimitada pelas temperaturas solvus da ferrita e a temperatura solidus da liga, onde o aço duplex está completamente ferritizado; e outra região a temperaturas baixas, na qual o limite superior é a temperatura solvus da ferrita. Nesta região o campo continua bifásico, mas com diferentes frações volumétricas finais de austenita.

2.4.5.1.1 – Zona Termicamente Afetada de Alta temperatura (ZTA-AT)

A largura da ZTA-AT é determinada pela composição química, a geometria da junta e os parâmetros de soldagem, a qual, é definida com relação ao campo monofásico do diagrama de fases. Tanto a dissolução parcial da austenita e dos precipitados durante o aquecimento estão envolvidos nas transformações no estado sólido, quanto a reformação de austenita e precipitados durante o resfriamento em contorno de grão ferrítico e em alguns sítios intragranulares. As transformações na ZTA podem ser explicadas conforme apresentado na *Figura 27*:



Figura 27: Regiões de um ciclo térmico de soldagem de uma ZTA-TE

São três as regiões deste ciclo térmico genérico: a Região I descreve o aquecimento até a temperatura *solvus*, em que as mudanças microestruturais são dominadas pela taxa de aquecimento. Assim, percebe-se a transformação da austenita em ferrita, em que ocorre a difusão de elementos intersticiais e

substitucionais. Poderá haver um retardo da dissolução da austenita com um aquecimento, inclusive em temperaturas acima da solvus da ferrita. Dependendo da taxa de aquecimento, alguns precipitados também podem se dissolver durante o aquecimento. A região II representa a porção do ciclo térmico dentro do campo ferrítico, adjacente à linha de fusão, em que os precipitados e a austenita continuam se dissolvendo, porém com a cinética acelerada pela temperatura mais elevada. Se a velocidade de aquecimento não for tão elevada, estas reações se completam, restando somente a ferrita. A partir deste momento, é predominante o crescimento e coalescimento de grão ferrítico. O tamanho de grão é proporcional ao tempo e a temperatura que o material permaneça acima da temperatura solvus. Este tempo depende da energia de soldagem, da geometria da junta e da composição química da liga, que determina a temperatura solvus. O crescimento de grão pode levar a uma drástica queda na tenacidade do material. Na região III, onde ocorre o resfriamento abaixo da linha solvus, as mudanças microestruturais incluem a precipitação da austenita a partir da ferrita. Com altas velocidades de resfriamento a austenita precipitada nos contornos de grão da ferrita pode ser descontínua. Com a redução da velocidade de resfriamento, a austenita torna-se cada vez mais contínua. A partir da saturação dos sítios para nucleação nos contornos de grão, a austenita cresce em direção ao centro do grão da ferrita, denominando austenita de widmanstatten. No caso de menores velocidades de resfriamento, pode precipitar austenita intragranular com morfologia de placas, as quais se nucleam nos contornos de subgrão ou nas discordâncias da ferrita. Já em temperaturas máximas maiores, a quantidade de austenita intragranular é menor. A precipitação da austenita é controlada principalmente pela difusão do N, de acordo com as velocidades de resfriamento utilizadas durante a soldagem. Cada uma destas regiões representam transformações de fase diferentes, facilitando a sua apresentação (Giraldo, 2001).

A velocidade de resfriamento, a composição química da liga e o tamanho de grão influenciam diretamente na quantidade e na morfologia da austenita precipitada. Obtêm-se maiores temperaturas *solvus* da ferrita com o aumento do teor de nitrogênio. Neste caso a austenita irá se precipitar em temperaturas mais elevadas, levando a maiores quantidades de austenita de widmanstatten. Entretanto haverá maior quantidade de austenita intragranular para menores teores de nitrogênio (Londoño, 1997).

Para grandes tamanhos de grão ferrítico, como o que ocorre na região II, menor será o volume de austenita formada durante o resfriamento, uma vez que o potencial químico está reduzido devido a menor área de contorno de grão para a nucleação da austenita.

Comumente ocorre a precipitação de outras fases durante o resfriamento, como carbonetos, carbonitretos e nitretos em regiões do contorno ferrita-austenita, nos contornos de grão da ferrita ou nas discordâncias da ferrita, estando este fenômeno dependente basicamente da composição da liga e do ciclo térmico experimentado.

Uma redução na quantidade desses precipitados pode ser experimentada quando maiores frações volumétricas de austenita é formada, pois o nitrogênio e o carbono são mais estáveis na austenita que na ferrita e, consequentemente, esta última se torna menos supersaturada nestes elementos.

Uma energia de soldagem muito elevada pode ocasionar uma ZTA com um grande tamanho de grão ferrítico, comprometendo a tenacidade desta região. Em oposição, pode ocorrer uma intensa formação de nitretos, com uma fração volumétrica de ferrita elevada. Assim, tanto a tenacidade como a resistência à corrosão são comprometidas na ZTA-AT.

2.4.5.1.2 – Zona Termicamente Afetada de Baixa temperatura (ZTA-BT)

De forma a facilitar a apresentação, algumas regiões do ciclo térmico que ocorrem as transformações de fase são delimitadas na ZTA-BT. A faixa que delimita a ZTA-BT são as temperaturas *solvus* da ferrita e a ambiente. Entre elas foi acrescentada a temperatura onde as frações de ferrita e austenita são as de equilíbrio ($T_{\alpha/\gamma}$) e a faixa de temperatura de precipitação de alguma fase de interesse. Pode-se delimitar até duas regiões principais, de acordo com a temperatura máxima atingida pelo ciclo térmico.

Na região I tem se a dissolução parcial da austenita e, dependendo da velocidade de resfriamento, a sua posterior precipitação. O crescimento de grão ferrítico é inibido pelos grãos de austenita não dissolvidos. Durante o resfriamento, a austenita cresce continuamente a partir dos núcleos intergranulares não dissolvidos de austenita. A fração de nitretos é bem reduzida, visto que a fração de austenita nesta região é bem maior que na ZTA-AT. Entretanto, ao resfriar a liga, atinge-se um

certo valor crítico, no qual a resistência à corrosão localizada pode ser afetada, iniciando-se no contorno α/α principalmente

O que delimita a região II são as temperaturas máximas e mínimas de precipitação de alguma fase de interesse, dependendo da cinética de transformação e do tempo de permanência nesta faixa de temperatura.

Na *Figura 28* pode-se observar duas faixas de temperatura de um ciclo térmico, no qual a primeira temperatura máxima foi acima de $T_{\alpha/\gamma}$ e na segunda representa uma temperatura máxima está localizada dentro do intervalo de precipitação da fase de interesse. Neste caso tem-se somente a região II do ciclo térmico. Portanto, pode se concluir através da Figura 28 que há duas regiões na ZTA-AT: uma que ocorre a variação volumétrica das frações de ferrita e austenita e outra em que estas frações continuam constantes. Nesta última região pode ocorrer precipitação de nitretos e outras fases intermetálicas, no caso em que a velocidade de resfriamento for muito baixa da junta soldada ou quando a mesma é submetida a reaquecimento, como na soldagem multipasse.



Figura 28: Regiões da ZTA-BT durante um ciclo térmico de soldagem em (a) a temperatura máxima acima de T_{α/v} e em (b) dentro do intervalo de precipitação de uma fase.

2.4.5.2 – Zona fundida (ZF)

A solidificação da poça de fusão nas soldas nos AIDs é influenciada pelo tamanho de grão do metal de base adjacente à zona de fusão e da orientação cristalina do mesmo. Os novos grãos continuam apresentando a orientação cristalina e o alinhamento axial dos cristais do metal de base. A este crescimento dá-se o nome de crescimento epitaxial (Gunn, 1997). O crescimento epitaxial é explicado pelos gradientes térmicos elevados e o contato direto entre o líquido e o sólido de composições e/ou estruturas semelhantes existentes na poça de fusão que facilitam o crescimento do sólido sem a nucleação de novos grãos.

A solidificação da poça de fusão é também caracterizada pelo crescimento competitivo entre os grãos. Este crescimento ocorre devido à tendência dos cristais crescerem preferencialmente, durante a solidificação, segundo certas direções cristalinas, conforme mostra a *Figura 29*. Assim, os grãos melhor orientados em relação à direção de máximo gradiente térmico tendem a crescer à frente dos demais, bloqueando e impedindo assim o seu crescimento. A direção de máximo gradiente térmico corresponde à normal à frente de solidificação em cada ponto desta. Assim, o tamanho de grão da ZTA-AT tem influência direta na microestrutura da ZF. Portanto, o crescimento epitaxial a partir dos grãos de ferrita da zona parcialmente fundida, produz uma estrutura colunar grosseira de grãos de ferrita na ZF. Posteriormente, durante o resfriamento, similar ao que acontece na ZTA-AT, ocorre a precipitação da austenita e demais fases possíveis.



Figura 29: Esquema de Crescimento Competitivo

O tamanho de grão, a orientação, a fração volumétrica e a morfologia da ferrita influenciam as propriedades da junta soldada. Como a quantidade excessiva de ferrita altera as propriedades mecânicas da junta soldada é interessante que haja uma certa quantidade de austenita na temperatura ambiente para que as propriedades da zona fundida e da ZTA não sejam tão prejudicadas. Entretanto como a nucleação da austenita é facilitada pelos contornos de grão, pequenos tamanhos de grão favorecem, em princípio, altos teores de austenita. Em geral as
soldas de duplex tem teor de ferrita na faixa de 30~70% dependendo da composição e das taxas de resfriamento (Gunn, 1997).

O uso de nitrogênio no metal de adição parece ser fundamental no controle da relação d/g do metal de solda nos duplex sendo este amplamente recomendado na ordem de 0,20 a 0,25 (Modenesi, 2001 e Noble, 1993).

Similar ao que ocorre na ZTA, às transformações de fase no estado sólido são basicamente os mesmos. A ZF apresenta uma maior quantidade de austenita intragranular devido a maior quantidade de inclusões na ZF, facilitando a nucleação deste tipo austenita.

O controle da fração de austenita na ZF pode ser ajustado através do metal de adição e do gás de proteção, junto com a diluição, controlando também a precipitação de nitretos de cromo.

As condições de soldagem devem ser controladas de forma a assegurar que as condições de resfriamento sejam lentas o bastante para permitir a formação da austenita na ZTA-AT e rápida o suficiente para evitar a precipitação de fases indesejáveis na ZTA-BT (Brandi,1992).

2.5 CUIDADOS NA SOLDAGEM DOS AID E AISD

A princípio, os aços inoxidáveis duplex e super duplex podem ser considerados como um pouco mais difíceis de soldar que os aços baixo carbono. As dificuldades variam de forma considerável com o tipo de aço, contudo com a correta formulação da composição química, a soldagem de aços inoxidáveis duplex e super duplex, considerando chapas finas é bastante satisfatória.

Um item importante para a soldagem de aços é a necessidade de limpeza para minimizar contaminações que venham a deteriorar a resistência à corrosão. O formato do cordão é fundamental, pois irregularidades superficiais podem se tornar pontos de acúmulo de sujeira e início de corrosão (Modenesi, 2001).

As principais diferenças de propriedades são:

- Menor temperatura de fusão;
- Menor condutividade térmica;
- Maior coeficiente de expansão térmica (principalmente os austeníticos);
- Maior resistência elétrica.

A elaboração de um procedimento de soldagem adequado, no caso dos aços inoxidáveis duplex, é muito importante, pois acima da temperatura de 1200 °C, a

fase ferrítica é maior, provocando um desaparecimento parcial da fase austenítica por dissolução.

A estrutura composta de duas fases requer cuidados nos procedimentos de soldagem, pois deseja-se evitar um teor excessivo de ferrita, principalmente na ZTA devido ao rápido resfriamento, e também de um crescimento exagerado de grão e precipitação de nitretos de cromo na ZTA.

Durante o resfriamento dessas regiões a austenita tende a se formar novamente, entretanto, as velocidades de resfriamento são elevadas após a soldagem e a nova quantidade de austenita pode não ser suficiente para garantir o bom desempenho do material. O correto ajuste dos parâmetros de soldagem principalmente, a corrente, a tensão e a velocidade de soldagem podem contribuir para se ter uma quantidade adequada de calor na junta, e conseqüentemente, resfrie com condições de temperatura e tempo para que as quantidades desejadas de austenita voltem a ser formadas (Marques, 1991).

A energia de soldagem ideal depende de alguns fatores tais como a espessura da chapa, ângulo do chanfro, processo de soldagem, posição de soldagem é definida para cada caso. A temperatura de interpasse também influencia na velocidade de resfriamento da junta e deve ser determinada de acordo com a espessura do material.

A seguir serão descritos os procedimentos de soldagem recomendados para AID e AISD contendo nitrogênio:

 o metal de adição deve preferencialmente ser ligado ao nitrogênio com aumento nos teores de níquel, em relação ao metal base;

 a taxa de resfriamento na ZTA e no metal soldado entre 800 e 1200°C, após a soldagem deve ser adaptada à espessura do material pela seleção adequada das condições de soldagem;

• o pré-aquecimento não é normalmente necessário, porém para espessuras acima de 20 mm recomenda-se um pré-aquecimento entre 50 e 150°C;

 limitar a diluição com o metal de base de, no máximo 35%, para se evitar teores elevados de ferrita;

• a energia de soldagem deve se situar na faixa de 5 a 25 kJ/cm;

• soldas sem o uso de metais de adição, autógenas, não devem ser feitas, pois podem produzir alto teor de ferrita nas áreas fundidas;

• a temperatura entre passes não deve ser superior a 150°C para materiais com espessura abaixo de 12 mm e 180°C para espessura acima de 12 mm;

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta uma descrição de todos os materiais e procedimentos experimentais empregados para a confecção das soldas e posterior caracterização microestrutural.

3.1 Caracterização dos materiais utilizados

3.1.1 Metal de Base

Como metal de base foram empregados dois tipos de aço inoxidável, sendo um duplex (AID) e outro super-duplex (AISD), cujas classificações, diâmetro e espessura são apresentados na *Tabela 04* e a composição química nominal, na *Tabela 05*.

Metal de Base									
AÇO		ው (mm)	o (mm)						
AID	UNS	ASTM	SAF		e (min)				
	S31803	A-790	2205	50,80	3,9				
AISD	S32750	A-790	2507	76,20	5,5				

LEGENDA:

 Φ_{int} - diâmetro interno do tubo

e - espessura da parede do tubo

Tabela 05: Composiçã	o Química Nominal	(% Peso)	dos Aços	Inoxidáveis	(Sandvik)
----------------------	-------------------	----------	----------	-------------	-----------

	C máx	Si máx	Mn máx	P máx	S máx	Cr	Ni	Мо	N
AID	0,030	1,0	2,0	0,030	0,015	22	5	3,2	0,18
AISD	0,030	0,8	1,2	0,035	0,015	25	7	4	0,3

A *Figura 30* mostra como foi cortada a seção do tubo para a retirada dos corpos de prova para soldagem.





3.1.2 Consumíveis

Neste item serão especificados os consumíveis de soldagem utilizados na confecção das referidas deposições de soldas.

Gás de Proteção: Argônio com pureza de 99,997% será usado como gás de proteção no processo de soldagem TIG.

Metal de Adição: O metal de adição, vareta para o processo TIG, será distinto e adequado para cada um dos tipos de aço inoxidável a serem soldados. A composição química desses consumíveis para cada um dos aços, segundo fabricante (Böhler), e classificação segundo a norma AWS 5.9-93 são mostrados na *Tabela 06*.

Elemento	AID	AISD
	E 2510	E22.9.3
С	0,017	0,03
Si	0,75	0,51
Mn	0,76	0,60
Cr	22,8	24,7
Ni	9,2	10,3
Мо	2,98	3,9
N	0,17	0,24
Cu	0,1	0,10
S	0,006	0,005
Со	0,03	0,01
Р	0,024	0,018

Tabela 06: Especificações das Varetas do processo TIG.

3.2 Procedimento de Soldagem

As soldas são do tipo "cordão sobre a chapa", consistindo na deposição de um único cordão de solda, isto é, não haverá uma soldagem de união de tubos e nem a união de um tubo com costura, o que poderá ser realizado na posição plana, facilitando o processo, empregando-se o processo TIG. O procedimento foi realizado manual.

As soldagens foram realizadas sobre as chapas de dimensões de 50 x 80 mm. Depois de soldados, pequenos trechos do material, onde ocorreu abertura e o fechamento do arco foram cortados e não considerados no estudo, restando apenas a região central do cordão de solda como região de interesse.

Foram empregados neste trabalho três níveis de energia de soldagem para cada aço inoxidável, cujos parâmetros são apresentados na *Tabela 08*. A seleção das energias de soldagem inseridas neste trabalho está numa faixa de baixa, média e alta energia de soldagem, tendo como referência em pesquisa bibliográfica que o processo TIG tem como uma faixa de energia adequada para a soldagem destes tipos de aços de 1,0 a 1,3 KJ/mm.

A influência do processo de soldagem a arco elétrico com TIG na microestrutura da junta soldada foi investigada adotando-se as seguintes estratégias: caracterização microestrutural da zona termicamente afetada e do metal de soda do metal de base; o efeito da influência do aporte térmico sobre a microestrutura da junta soldada.

Pretende-se com este trabalho estudar a influência do uso de uma baixa, média e alta energia de soldagem sobre o balanço de fases ferrita/austenita e analisar as fases secundárias deletérias que se formam na microestrutura das regiões da zona fundida (ZF) e na zona termicamente afetada (ZTA), visto à grande importância dos mesmos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID e AISD.

Os parâmetros de soldagem foram definidos com base na energia de soldagem "ES" visando a obtenção de juntas soldadas isentas de defeitos e com propriedades físicas adequadas, conforme a pesquisa bibliográfica.

A energia de soldagem é uma medida da quantidade de calor cedida à peça e é definida como razão entre energia fornecida pela velocidade de soldagem, de acordo com a fórmula a seguir:

V

LEGENDA:

ES = Energia de soldagem (J/mm).

V = Tensão no arco (V).

I = corrente de soldagem (A).

v = velocidade de soldagem (mm/s).

 η = eficiência de transmissão de calor (p/ TIG CC- \rightarrow 0,5 a 0,8).

Material		AISD			AID		
Parâmetros	1	2	3	1	2	3	
Energia de soldagem (KJ/mm)	0,58	1,3	2,82	0,43	1,51	1,94	
Tipo de corrente	CC -	CC-	CC-	CC-	CC-	CC-	
Corrente (A)	76	144	137	76	144	137	
Tensão (V)	11,5	14	14,5	11,5	14	14,5	
Velocidade de soldagem (cm/min)	8,89	9,1	4,83	13,5	8,0	6,13	
Gás de proteção (l/min)	Ar/14-18	Ar/14-18	Ar/14-18	Ar/14-18	Ar/14-18	Ar/14-18	

Tabela 07: Parâmetros de Soldagem para o Processo TIG

NOTAS IMPORTANTES:

i) o eletrodo utilizado no processo TIG é de tungstênio com 2% de Tório.

ii) CC-, significa que a corrente é contínua com o eletrodo polarizado negativamente (polaridade direta).

iii) as amostras foram nomeadas AID 1, 2 e 3 e AISD 1, 2 e 3 de acordo com a ordem crescente da energia de soldagem, respectivamente.

Vale ressaltar que em nenhum ensaio houve tratamento pré ou póssoldagem.

3.3 Preparação metalográfica

A técnica metalográfica de preparação de amostras abrangeu as seguintes etapas de corte; lixamento a úmido com lixas de uma série granulométrica de #100 a #1200; e polimento manual com pasta de alumina de granulometria de 10 e 1 µm, tendo como lubrificante água destilada. Ao se passar das etapas de lixamento para polimento e entre as de polimento foi realizada limpeza no ultrassom. Foram utilizados dois ataques distintos, um para cada técnica. Desta forma foram preparadas 12 amostras, sendo seis para MO e seis para MEV:

 Ataque químico para o MO: Behara, que é composto por uma solução de 100mL de água destilada, 20mL de ácido clorídrico e 0,45g de metabissulfito de potássio por 3 minutos;

 Ataque eletrolítico para o MEV: Oxálico, que é 100g de água destilada dissolvendo 10g de ácido oxálico (H₂C₂O₄. 2H₂O); o ataque foi realizado com uma tensão de 8V durante 1minuto.

3.4 Microscopia Óptica

A metalografia qualitativa e quantitativa é uma ferramenta extremamente útil no estudo de fenômenos metalúrgicos, gerando informações que eventualmente podem embasar o correto dimensionamento de processos industriais. O estudo metalográfico será realizado através do microscópio NEOPHOT-32 disponível no LAMAV/CCT/UENF, no laboratório de Metalurgia Física. Foram feitos seis corpos de provas: três de AID e três de AISD com diferentes aportes de calor.

As macrografias para estudo da influência do aporte calor no reforço e na penetração do metal de adição sobre o metal base foram realizados no microscópio Agar Scientific/Lamav/Uenf com o aumento de 1x acoplando-se uma máquina fotográfica digital.

A quantificação de cada uma das fases, $\alpha \in \gamma$, foi realizada através do método de contagem por pontos, no qual a determinação da fração volumétrica é feita através da aplicação de uma rede sobre a imagem da microestrutura e contando-se o número de pontos coincidentes entre a rede e a fase em estudo. Essa contagem pode ser feita de distintas formas. Entretanto, a utilizada neste trabalho foi a imagem da micrografia em grande aumento na tela do computador. A fração volumétrica da fase é calculada a partir da média do quociente do número de pontos total da rede a partir das diversas medidas efetuadas através de estereologia quantitativa. Foram utilizadas 10 micrografias para a região do MS e da ZTA de cada amostra de AID e AISD com aportes de calor diferentes, totalizando 120 micrografias e outras 20 micrografias para o metal de base sendo metade para um tipo de aço e a outra metade para o outro. O ataque utilizado para o contraste de fases foi o Behara modificado. Com essas micrografias foi realizado estudo estatístico com a média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação, erro absoluto e nível de confiança das percentagens relativas de ferrita e austenita nas amostras.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura tem como vantagens a examinação microestrutural comparada as outras técnicas as seguintes características: alta resolução; elevada profundidade de foco, dando a imagem uma aparência tridimensional; a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química, dentre outras. Desta forma, foi utilizada esta técnica para a análise mais detalhada das fases ferrita, austenita e as fases intermetálicas que ocorrem frequentemente nos procedimentos de soldagem.

O tipo de informação obtida depende da captação e processamento do respectivo sinal oriundo do volume de interação da amostra, de acordo com o que se deseja investigar. Assim, foram utilizadas as técnicas de *Imagem por elétrons secundários*, pois fornece maior resolução e uma imagem de fácil interpretação que pode ser observada devido ao forte efeito topográfico das fases presentes e *Imagem por elétrons retroespalhado (BSE)*, em que o contraste resultante deste mecanismo permite que se diferencie numa imagem regiões com distintas composições, podendo melhor perceber pelo contraste em tons de cinza, a formação desses precipitados.

Desta forma, a microestrutura das fases primárias, ferrita e austenita e das fases secundárias, tais como sigma, carbonetos, nitretos, chi, quando presentes, no metal de base, na ZF e na ZTA serão melhor identificadas, utilizando esses dois mecanismos do microscópio eletrônico de varredura do MEV/UFRJ de modelo JSM 6460LV, do Fabricante JEOL e o do Lamav/UENF do modelo Shimadzu SSX-550 Superscan.

3.6 Microanálise

A microanálise foi utilizada como um importante método de análise química dos materiais. A análise dos raios-x característicos emitidos permite encontrar quais elementos estão presentes na amostra, isto é, pode-se realizar uma análise qualitativa. Com esta ferramenta foi possível identificar as fases que compõem os aços inoxidáveis duplex e também os precipitados advindos dos aportes de energias utilizados na soldagem.

As micrografias eletrônicas e a microanálise EDS foram feitos no mesmo microscópio, com o objetivo de identificar qualitativamente a composição das fases

presentes no material, usando uma aceleração de voltagem de 20 KV, comprovando o que foi obtido pelas imagens.

A microanálise EDS utilizada foi a acoplada ao MEV/UFRJ de modelo JSM 6460LV, do fabricante JEOL, com o objetivo de identificar qualitativamente a composição das fases presentes no material, usando uma aceleração de voltagem de 20 KV. Nas mesmas condições, também foi utilizado o EDS do MEV do Lamav/UENF modelo Shimadzu SSX-550 Superscan.

3.7 Ensaio de Microdureza

O ensaio de microdureza é um importante método de análise para caracterização das fases que compõem a estrutura dos materiais. Os ensaios de microdureza foram realizados na HMV-Microhardness Tester Shimadzu/LAMAV/UENF. Este é um dispositivo digital e automaticamente fornece o valor da microdureza, através da fórmula:

$$HV(Kgf / mm^2) = \frac{1854 \times F}{d^2} \qquad d= 0.5r$$

O perfil de microdureza (HV10, *Hardness Vickers* com carga de 10g) foi realizado com o objetivo de avaliar as mudanças nesta propriedade nas diferentes condições de energia de soldagem das fases ferrita e austenita na ZF e da ZTA das amostras. A impressão foi realizada pontualmente para cada nas fases ferrita, austenita e na interface austenita/ferrita. Para a abordagem estatística de microdureza, foram feitas sete medidas, calculando-se para cada uma: média aritmética, o desvio padrão, o coeficiente de variação, o erro absoluto e o nível (intervalo) de confiança.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – MACROGRAFIAS DE ACORDO COM O APORTE TÉRMICO

Na Figura 31 são apresentadas as macrografias das chapas soldadas pelo processo TIG com baixo, médio e alto aportes térmicos para cada uma das amostras dos aços duplex (AID) e super duplex (AISD). Verifica-se nestas macrografias que existe uma influência do aporte de calor nas dimensões dos cordões de solda da zona fundida (ZF) e nas respectivas zonas termicamente afetadas (ZTA):

Os aportes térmicos usados para as amostras de AISD e AID foram respectivamente: 0,58 e 0,43 KJ/mm, considerado baixo aporte; 1,3 e 1,58 KJ/mm, para médio aporte; e 2,82 e 1,94 KJ/mm, para alto aporte de energia de soldagem, como pode ser visto na *Tabela 07*.

As amostras (figuras b, d, f) são de AISD e (figuras a, c, e) são de AID e em que para cada tipo de aço foi utilizado o mesmo material de adição. Com o aumento do aporte térmico ocorre um aumento no reforço e na penetração do metal de adição sobre o metal base, assim como também a largura e a profundidade da ZTA aumentam com a elevação da energia do arco, exceto para o AID 3 em que apesar do aporte calor ser alto, a baixa velocidade não permitiu uma boa penetração. Pode-se perceber que as *Figuras 31*(a) e (b) possuem menor reforço e penetração que a *Figuras 31* (c) e (d), devido as menores energias de soldagem empregadas, assim como estas possuem menor reforço que as amostras representadas pelas *Figuras 31* (e) e (f).



a) AID 1 - baixo aporte de calor

b) AISD 1 - baixo aporte de calor



c) AID 2 – médio aporte de calor

d) AISD 2 - médio aporte de calor





Os parâmetros de soldagem, velocidade, corrente e voltagem, são primordiais para obtenção de maiores ou menores energias de voltagem. A deposição desses cordões de solda foi produzida manualmente pela técnica TIG. Assim, os três parâmetros foram alterados, sendo que a maior corrente e a menor velocidade contribuíram para a obtenção de maiores aportes de calor e o conseqüente aumento do reforço e penetração do metal de adição sobre o metal base.

4.2 – MICROESTRUTURA E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

A seguir são apresentados os resultados obtidos na caracterização de cada uma das regiões correspondentes do metal de base e do cordão de solda. Os resultados micro e subestruturais foram obtidos, por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura com Microanálise e a avaliação da propriedade mecânica foi de resistência foi realizado mediante Microdureza. Os resultados de cada característica e propriedade serão apresentados isoladamente para cada região do material em cada amostra e, posteriormente, interrelacionados e discutidos com detalhes.

4.2.1 – Microestrutura do metal de base

A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, que são os metais de base das amostras utilizadas neste trabalho, são constituídos por partes aproximadamente iguais de uma estrutura bifásica, de ferrita e austenita, sendo a primeira a fase matriz e a segunda a fase dispersa, conforme é apresentado na micrografia da Figura 32. A formação desta microestrutura ocorre a partir da solidificação ferrítica do metal líquido na faixa de temperatura de 1440 a 1490°C, seguida da precipitação de austenita no estado sólido (1200°C), por nucleação e crescimento. Essas fases são geralmente intercaladas, o que pode ser explicado pela presença de elementos de liga. Assim, elementos que são ferritizantes tendem a estabilizar a ferrita, e a mesma tende a repelir os elementos que não favorecem a sua formação e haverá uma concentração dos mesmos numa região adjacente a esta fase. Concentrados, esses elementos desfavoráveis, sendo chamados austenitizantes, possibilitam a nucleação da austenita e o seu posterior crescimento. Do mesmo modo, a austenita atrai os elementos austenitizantes e repele os ferritizantes, dando oportunidade para que a fase posterior e adjacente a ela seja a ferrita (Padilha, 1994).



Figura 32: Micrografia óptica do metal de base do AISD mostrando a quantidade aproximadamente igual de austenita (região atacada clara) e ferrita (região atacada escura) (200x).



A *Figura* 33 apresenta uma micrografia eletrônica. Nela pode-se notar a estrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex no estado como recebido.

Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários apresentando a estrutura bifásica de um aço inoxidável.

No processo de conformação dos tubos, encontrar-se-á um material com uma diferenciação na morfologia dos grãos, de acordo com a direção principal do processo. São grãos com formato alongado na direção principal de conformação. No caso das amostras que têm o cordão de solda perpendicular à direção de laminação, ao realizar a preparação metalográfica das mesmas, o corte foi realizado perpendicular ao comprimento do cordão de solda.

Apesar do metal de base dos aços inoxidáveis superduplex serem os mesmos para as três amostras, foi notada que a microestrutura está paralela à direção de conformação para as amostras AISD 1 e AISD2 e perpendicular à direção de conformação no AISD 3.

O mesmo ocorreu para os aços inoxidáveis duplex, em que todas as amostras foram retiradas do mesmo tubo, sendo a amostra AID 1 com microestrutura paralela à direção de laminação e as amostras AID 2 e AID3, com microestrutura perpendicular à direção de conformação.

A Figura 34 mostra a vista de topo da solda depositada nos corpos de prova que tiveram direções paralelas e perpendiculares à direção de laminação. Para melhor compreensão, a *Figura 34(b)* mostra como foram retiradas as duas amostras dos corpos de prova dentro da região de interesse (trecho intermediário). O desenho é mostrado numa vista de topo e os cortes ao longo do cordão de solda são representados por *AA* e *BB*. É importante ressaltar que o procedimento descrito acima foi realizado tanto para o tubo de AID quanto para AISD.



Figura 34: Vista de topo da região do corpo de prova a) mostrando a direção de soldagem com relação à direção de laminação; b) mostrando como as amostras dos corpos de prova foram extraídas da região de interesse (intermediária).

A *Tabela 08* simplifica a relação entre a direção de laminação e a direção do cordão de solda das chapas de aço.

Amostras	Direção de conformação	Vista da micrografia
AID 1	Perpendicular à solda	Paralela à conformação
AID 2	Paralela à solda	Perpendicular à conformação
AID 3	Paralela à solda	Perpendicular à conformação
AISD 1	Perpendicular à solda	Paralela à conformação
AISD 2	Perpendicular à solda	Paralela à conformação
AISD 3	Paralela à solda	Perpendicular à conformação

Tabela 08: Relação entre a direção de conformação versus a direção de soldagem

A microestrutura do metal base de uma junta soldada de um aço inoxidável duplex, apresenta uma microestrutura geralmente lamelar e, conseqüentemente orientada, laminadas dentro do campo bifásico, quando a direção de laminação é perpendicular ao cordão de solda, como mostram as micrografias da *Figura 35*. Isto significa que apresentam diferenças na microestrutura quando se observam as diferentes faces da chapa. Também podem ser visualizadas maclas (vide setas).



a) Metal de base do AISD - MEV

b) Metal de base do AISD - MO



c) Metal de base do AID - MEV

d) Metal de base do AID - MO

Figura 35: Micrografias do metal de base das amostras com cordão de solda perpendicular à direção de conformação (a) MEV do AISD com aumento de 1000x, (b) MO do AISD com aumento de 200x, (c) MEV do AID com aumento de 1000x e (d) MO do AID com aumento de 200x.

No caso em que o cordão de solda foi realizado transversal à direção de laminação, os grãos não se apresentam lamelares, entretanto possuem a mesma sequência de estrutura intercalada típica dos AID e AISD, como apresentado nas micrografias da *Figura 36*.

Conforme descreve a bibliografia para os aços duplex laminados ou extrudados, a microestrutura observada, sua morfologia e distribuição de fases corresponde à esta apresentada. Observa-se nas *Figuras 35* e *36* a distribuição de placas de austenita imersas numa matriz ferrítica na forma poligonal, com as interfaces muito bem definidas. De acordo com a literatura também, a composição química aliada ao tratamento termomecânico favoreceu uma microestrutura com uma proporção ferrita/austenita bem balanceada.



a) Metal de base do AISD - MEV

b) Metal de base do AISD 3 - MO



c) Metal de base do AID - MEV

d) Metal de base do AID - MO

Figura 36: Micrografias do metal de base das amostras com cordão de solda paralelo à direção de conformação (a) MEV do AISD – 1000x; (b) MO do AISD – 200x; (c) MEV do AID 2 – 1000x e (d) MO do AID 3 – 200x.

Os tamanhos de grão da ferrita e austenita de todas as amostras, bem como a espessura e distância entre as placas de austenita, apresentam uma grande variedade de espessura e distância, apesar de não terem sido realizados medidas apropriadas. Mas, convém observar na *Figura 35* que, notadamente os tamanhos de grão de ferrita e a espessura média das placas de austenita do metal de base do AID 2205 é bem inferior as do AISD 2507.

Ressalta-se que na análise com o microscópio eletrônico de varredura do metal de base dos dois aços inoxidáveis (seis amostras) não foi observada a presença de nenhuma fase, além da ferrita e austenita no metal de base.

A quantidade de ferrita do metal de base das amostras soldadas encontrada num estudo quantitativo para o AID foi 52,1% e o AISD foi 54,4%, assumindo-se que as únicas fases presentes são ferrita e austenita. Isso mostra o correto balanceamento das fases nas amostras estudadas.

Devido à grande diversidade de microestruturas observadas na ZF e na ZTA das amostras dos aços analisados, estes itens serão subdividos por energia de soldagem, e correlacionando o AID e AISD respectivos desta energia.

4.2.2 Zona Fundida

Durante a solidificação da poça de fusão, uma estrutura colunar grosseira de grãos de ferrita é produzida por crescimento epitaxial a partir dos grãos de ferrita da zona parcialmente fundida da ZTA-AT. Continuando-se o resfriamento, ocorre a precipitação da austenita e das demais fases intermetálicas, nitretos e carbonetos possíveis. A austenita precipita-se nos contornos de grão da ferrita ou no interior dos mesmos (Londoño, 1997).

São três modos de crescimento da austenita a partir da ferrita:

• A primeira austenita a se precipitar no resfriamento é a austenita alotrimórfica de contorno de grão, a qual pode ser descontínua para altas velocidades de resfriamento. Ela vai se tornando cada vez mais contínua à medida que a velocidade de resfriamento diminui.

 A austenita de Widmanstatten nucleia-se na austenita de contorno de grão e vai crescendo para o interior do grão de ferrita logo que os sítios de nucleação nos contornos de grão da ferrita tornam-se saturados.

• A austenita intragranular é a última a se formar, e quanto maior a velocidade de resfriamento, maior é a tendência de sua precipitação (Muthupandi et al., 2003). Na ausência de sítios para a nucleação e crescimento da austenita a partir da austenita de contorno de grão, a austenita intragranular pode se precipitar.

A seguir são apresentadas as microestruturas da zona fundida para os três níveis de energia de soldagem utilizados na região do metal de solda e também os resultados de um exame metalográfico quantitativo determinando as percentagens relativas de ferrita e austenita nas regiões da ZTA e MS de cada uma das amostras.

4.2.2.1 Energia de Soldagem I

A *Figura 37* mostra as micrografias representativas das microestruturas da zona fundida observadas nos aços inoxidáveis super duplex e duplex que foram soldados com uma energia de soldagem de 0,58 KJ/mm e 0,43 KJ/mm, valores considerados baixos para estes tipos de aço. As micrografias são de uma mesma região do AISD e AID, com aumentos de 200x e 500x do AISD1 e de 50x e 200x do AID1, em que a fase clara é a austenita e a fase escura é a ferrita:



a) Amostra AISD 1 – 200x

b) Amostra AISD 1 - 500x



Figura 37: Microestrutura típica da ZF (MO).

Na fotomicrografia (a), (c) e (d) observa-se a austenita alotrimórfica de contorno de grão (1), a austenita de Widmanstatten (2) e a austenita intragranular (3) que pode ser também a de Widmanstatten interceptada transversalmente ao seu eixo longitudinal. A austenita alotrimórfica de contorno de grão pode se apresentar de maneira contínua ou descontínua, como indicado na fotomicrografia (b).

Esta mesma região destas amostras também foram observadas por MEV, como apresentado nas micrografias da *Figura 38*:



a) AISD 1 – 300X



b) AID 1 – 500X
 Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da microestrutura da ZF.

É possível observar ilhas com alta concentração de austenita intragranular extremamente finas em ambas as micrografias entretanto, em maior quantidade no AID 1. Provavelmente, algumas das partículas de austenita intragranulares observadas são austenitas de Widmanstatten interceptadas transversalmente ao seu eixo longitudinal. Além disso, percebe se a maior quantidade de austenita de contorno de grão na micrografia (a) que na (b). Isso pode ser explicado pela influência da baixa energia de soldagem, em que há grãos de ferrita menores.

Devido à baixa velocidade de resfriamento associada com a maioria dos processos de soldagem, a quantidade de ferrita tende a ser maior que a originalmente existente no metal base, conforme a *Tabela 09*.

Tabole	rabbla cor ração rolativa do rollita no me, mo o Erri com balxas energião do coladyom									
AMOSTRA	Energia	MB (%	%)	MS (°	%)	ZTA (%)			
	Ellergia	Ferrita (MB)	Austenita	Ferrita (MS)	Austenita	Ferrita (ZTA)	Austenita			
AID 1	0,43	54,4	45,6	68,8	31,2	55,6	44,4			
AISD 1	0,58	52,1	47,9	66,1	33,9	60,0	40,0			

Tabela 09: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA com baixas energias de soldagem.

Como o AID 1 possui menor velocidade que o AISD 1, é possível ainda que o teor de ferrita neste aço seja maior, como pode ser observado nas micrografias da *Figura 38*, embora as micrografias do AID 1 estejam superatacadas o que poderá causar um efeito de maior quantidade de austenita. A introdução de maior quantidade de Ni nos AISD, tanto na fabricação quanto na vareta, diminui a relação Cr/Ni equivalente, o que proporciona a diminuição do teor de ferrita. Maior a quantidade de níquel é mais importante que somente o equilíbrio termodinâmico (Muthupandi et al, 2003). Então os efeitos dominantes neste processo, energia de soldagem e composição química diferentes, acarretam de não se poder comparar o efeito das quantidades relativas da austenita e ferrita nas amostras estudadas.

Deve se ressaltar que na contagem manual de pontos de micrografias obtidas por MO não se pode distinguir as fases intermetálicas que por ventura se formaram, o que quer dizer que foi inevitável a sua contabilização ora como austenita ora como ferrita na medição da fração volumétrica.

Foi realizada uma microanálise em alguns pontos das fases ferrita e austenita, conforme os espectros da *Figura 39:*



Figura 39: Microanálise na zona fundida (a) e (b) AISD 1 e (c) e (d) AID 1.

Analisando os pontos nos espectros realizados sob a fase contínua e a fase dispersa, encontra-se carbono, silício, níquel, oxigênio, molibdênio os quais podem ser representados pelos picos menores no espectro. Estes elementos estão presentes em pequenas percentagens em peso no aço, conforme é listado na *Tabela 5*.

Como indicado pelo espectro (a) e (c), mesmo sendo o níquel um elemento gamagênico, ainda assim ele também é encontrado na fase ferrítica; o cromo, também sendo um elemento ferritizante tem um pico grande em ambas as fases tanto do AID como do AISD, entretanto com maior concentração nos AISD, como já esperado. Justifica-se o pico alto do cromo e do ferro, tanto na ferrita como na austenita, devido a grande concentração em peso desses elementos nos aços inoxidáveis.

Durante a análise dos materiais no microscópio óptico não foi observado nenhum indício da precipitação de nenhuma outra fase. Apenas observado inicialmente um ataque mais pronunciado nas interfaces α/γ . Só foram encontrados indícios de que alguma fase tinha se precipitado, mas o seu tamanho era muito pequeno para ser observado no microscópio óptico. O tamanho pequeno dos precipitados era esperado. Assim, para identificá-los fez-se necessário a utilização de microscópio eletrônico de varredura e microanálise. As micrografias da *Figura 40* a seguir mostram a presença de fases intermetálicas

É possível observar nas micrografias das figuras que além das fases ferrita e austenita, também estão presentes outras fases intermetálicas. A imagem obtida no MEV utilizando elétrons secundários fornece maior resolução e de fácil interpretação, podendo ser observada devido ao forte efeito topográfico.

Segundo Giraldo, a relação de susceptibilidade de fase sigma em função da composição química da ferrita, com o σ_{equivalente}, cuja relação é:

$$\sigma_{\text{equivalente}} = X_{\text{Cr}} + 4,5 X_{\text{Mo}} + 1,5 X_{\text{Si}}$$

Desta equação evidencia-se a forte influência que tem o Mo na precipitação de sigma. Assim, comparando-se os dois aços, a diferença no teor de Mo tem um efeito relevante na precipitação de sigma. A partir desta equação, obteve-se nos aços estudados os valores de $\sigma_{equivalente}$, que estão apresentados na *Tabela 10*. Estes valores foram calculados considerando a composição média da liga, e não apenas a composição da ferrita.

Material	$\sigma_{ m equivalente}$
AID – SAF 2205	37,9
AISD – SAF 2507	44,2

Tabela 10: Susceptibilidade de precipitação de fase sigma segundo o $\sigma_{equivalente}$

Além disso, o conteúdo das varetas de AISD, conforme a *Tabela 06*, têm significativo maior teor de Cr e Mo que o de AID, contribuindo para maior tendência de formação de fase sigma.

Pesquisas em aços inox submetidos a diferentes tratamentos térmicos têm mostrado a precipitação da fase χ e Cr₂N acontecendo junto à precipitação de fase sigma (Giraldo, 2001).



b) AID 1

Figura 40: Micrografias eletrônica com a precipitação de fases intermetálicas na zona fundida a) AISD 1 e b) AID 1.

Na *Figura 38(a)* verifica-se nos contornos indicado como 1 uma fase escura delineando-a. Uma microanálise para averiguar a composição pode ser vista no espectro da *Figura 41* a seguir. A partícula possui um formato irregular, está presente na interface ferrita/austenita e contem molibdênio. Trata-se da fase sigma.



Ao se utilizar elétrons retroespalhados (BSE), permite-se observar que, aparecem outras fases nas interfaces austenita/ferrita decorando os contornos e no interior da ferrita. O contraste resultante deste último mecanismo permite que se diferencie numa imagem regiões com distintas composições, como pode ser visto na *Figura 42*. O feixe incidente destes elétrons é proporcionalmente dependente do número atômico, pois quanto maior este, menor é o volume de interação.



Figura 42: Micrografia eletrônica utilizando a técnica de elétrons retroespalhados (BSE) na zona fundida - Amostra AID 1.

Nota-se algumas pequenas partículas escuras com um formato oval presentes na ferrita e no contorno ferrita/austenita, sendo denominados nitretos de cromo. Entretanto, precipitados de nitreto só podem ser detectados com precisão por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Sua ocorrência é principalmente

nas discordâncias devido a baixa solubilidade do nitrogênio na matriz, com a consequente supersaturação deste elemento, sendo favorecido também pela microestrutura que é dominada pela ferrita. É mais fácil para a ferrita formar nitretos, pois com a redução de temperatura o nitrogênio se esgota rapidamente. Para o nitrogênio dissolver na austenita, tem que haver difusão direta a longas distâncias para a deposição de nitrogênio nas ilhas de austenita. Por isso é mais fácil o nitrogênio remanescente permanecer em solução sólida. Assim, com o crescimento dos nitretos se retira Cr, Mo e V da ferrita e ao mesmo tempo se rejeita Ni, Cu (elementos estabilizadores da austenita) e Fe para a ferrita adjacente. Desta forma, esta ferrita ao redor dos nitretos fica empobrecida em elementos estabilizadores da austenita e ensiquecida em elementos estabilizadores da austenita e esses nitretos poderão ser dissolvidos posteriormente. Pode se concluir que os nitretos servem como núcleos de crescimento da austenita (Londoño, 2001).

As razões que descrevem a preferência desta região de precipitação ser na ferrita ou no contorno ferrita/austenita são:

- ser uma região de alta energia, o que favorece a nucleação dos precipitados;
- a temperatura superiores a 850°C, torna mais rápida a formação dos precipitados, além de favorecer a precipitação de uma variedade de fases;
- a baixa energia de soldagem proporcionou maiores percentagens de ferrita em comparação a de austenita, aumentando as possibilidades de ocorrerem;
- com a baixa energia obteve-se alta velocidade de resfriamento, reduzindo a taxa de difusão de seus elementos de liga, diminuindo assim a sua solubilidade.

Assim com a alta velocidade de resfriamento, justifica-se a falta de tempo dos nitretos se transformarem em austenita, justificando também o menor teor de austenita em condições baixa de energia de soldagem.

Para a identificação das fases formadas em cada uma das condições de soldagem, foram consideradas informações na literatura a respeito da morfologia, tamanho e local de nucleação de cada fase. Isso foi complementado com a microanálise.

Para comprovar a existência desta fase intermetálica foi realizada EDS no MEV, de forma a identificar qualitativamente a presença desse elemento. Assim,

num ponto sobre a pequena fase escura, foi realizada uma EDS com o espectro sendo mostrado na *Figura 43*:



Figura 43: Espectro de EDS da Amostra AID 1.

A microanálise pontual permitiu observar o seguinte:

 Neste ponto observa-se uma partícula com formato oval, dentro da fase ferrítica e devido a presença de cromo no espectro, indica-se que seja um nitreto.
 Entretanto, não aparece o pico do nitrogênio no espectro, que pode ser resultante das seguintes suposições:

- este elemento possui um número atômico pequeno, isto é, o raio-x emitido é de baixa energia e o comprimento de onda é grande, estando de acordo com a Lei de Moseley, e desta forma ele poderá ser absorvido pelo baixíssimo teor de oxigênio presente na atmosfera (que é de 10⁻⁵ Pascal) dentro da câmara ou absorvido pela janela de berílio que fica no Detector de Everhart-Thornley do Microscópio Eletrônico de Varredura.

 baixa quantidade deste elemento no aço, cerca de 0,24 a 0,32% em peso. Por isso, este elemento emite baixa energia, o que contribui para a sua não-detecção ou absorção pela janela de berílio que é polimérica.

 - como a energia do raio-x do oxigênio, do carbono e do nitrogênio tem valores bem aproximados, poder-se-á haver uma superposição dos picos e ao invés de termos identificado o carbono que possui uma quantidade ainda bem inferior (0,03% em peso), o elemento ser o nitrogênio. - uma última suposição é que devido a interações entre o feixe de elétrons e amostra, há normalmente um pequeno movimento da mesma no interior da câmara do MEV e, assim, sendo o nitreto um elemento pequeno, pode-se ter deslocado do ponto que foi feito a microanálise.

A precipitação de Cr₂N nas energias de soldagem de 0,58 e 0,43 KJ/mm pode acontecer devido as maiores velocidades de resfriamento durante esses ciclos, em combinação com a sua composição química, e com mais possibilidade ainda no AISD que possui maior teor de nitrogênio no metal base e no metal de adição.

4.2.2.2 Energia de Soldagem II

A seguir, na *Figura 44*, estão representadas as micrografias para os aços inoxidáveis super duplex e duplex com aporte de calor de 1,30 e 1,51 KJ/mm, respectivamente.





Figura 44: Micrografias típicas de ZF para médio aporte de calor a) AISD 2 e b) AID 2.

É possível perceber nestas micrografias as estruturas típicas da zona fundida dos aços inoxidáveis duplex e superduplex: ferrita como fase matriz; austenita de contorno de grão; austenita de Widmanstatten; e austenita intragranular. Em comparação a micrografia da *Figura 37(a)* é possível perceber uma significativa redução na quantidade de austenita intragranular e um aumento na quantidade de austenita de Widmanstatten e contorno de grão. A redução na quantidade relativa de ferrita foi de aproximadamente 7%, conforme a *Tabela 11* em comparação com a *Tabela 9:*

AMOSTRA	Energia	MB (%	%)	MS (%)		ZTA (%)	
	KJ/mm	Ferrita (MB)	Austenita	Ferrita (MS)	Austenita	Ferrita (ZTA)	Austenita
AISD 2	1,30	52,1	47,9	59,0	41,0	61,3	38,7
AID 2	1,51	54,4	45,6	58,3	41,7	63,4	36,6

Tabela 11: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA com média energia de soldagem.

A energia de soldagem maior influenciou para velocidade de resfriamento um pouco maior, dando tempo para a formação e crescimento da austenita de Widmanstatten e de contorno de grão, que são dependentes da difusão. Além disso, alguns nitretos formados na fase matriz podem ter se diluído com o aumento da temperatura tendo-se menos núcleos para a cinética de formação da austenita. Uma observação importante também é que se houve a redução da austenita intragranular, isso pode ter contribuído para a redução da área de contorno da austenita, diminuindo a percentagem na contagem de pontos da ferrita, de acordo com a norma E562-89, em que reporta que um ponto num contorno ferrita/austenita, dá vantagem para a ferrita.

O mesmo ocorre para o AID 2. Há um aumento expressivo de 10% de austenita. Entretanto a comparação entre as micrografias da *Figura 37* e *44* é dificultada, pois o superataque do AID 1 causa a impressão de menor quantidade de ferrita, mesmo sabendo que a parte escura nas adjacências da austenita corresponde a ferrita.

A *Figura 45* mostra uma micrografia óptica da amostra AID 2 com a técnica de campo escuro, sendo a fase clara a austenita e a fase escura a ferrita.

Pode-se notar que a técnica de microscopia óptica, mesmo com as suas variedades para fotomicrografias, não permite a identificação e medida das fases precipitadas.



Figura 45: Micrografias com a técnica de campo escuro da zona fundida do AID 2 (MO – Campo escuro - 200X).

O MEV realizado nas amostras mostra a ocorrência destas fases deletérias para o aço como mostra a *Figura 46*:



Figura 46: Micrografia eletrônica da zona fundida do AISD 2.

Para identificar algumas das fases presentes neste aço foi realizada uma análise química, EDS, em seis pontos específicos como da micrografia da *Figura 47* a seguir:







Figura 47: Micrografia indicando onde foram realizadas as microanálises da amostra AISD 2: a) ponto 1 – ferrita; b) ponto 2 – ferrita; c) ponto 3 – ferrita; d) ponto 4 – ferrita; e) ponto 5 – fase intermetálica; f) ponto 6 – fase intermetálica.

Nos pontos 1, 2, 3 e 4 foram feitas microanálise em pontos dispersos da ferrita, como indicado pela micrografia. Foram encontrados os elementos comuns ferritizantes desta fase.

Nos pontos 5 e 6 foi realizado sobre partículas escuras. Além da presença dos outros elementos, nota-se um significativo aumento no teor de Cr dos dois pontos. Além disso, é uma fase que está presente no contorno α/γ e possui um formato irregular. O Mo, elemento estabilizador da ferrita, altamente formador de fase sigma, esteve presente em todos os espectros. Desta forma, a fase presente nestes dois pontos é a sigma.

A micrografia apresentada na *Figura 48*, mostra uma região abrangente do MB, ZTA e MS:



Figura 48: Micrografia eletrônica da zona fundida do AID 2.

Numa análise visual, sem nenhum trabalho probabilístico, notou-se menor quantidade de fases intermetálicas nestas energias de soldagem que nas energias com valores menores tanto na ZTA como no MS.

Nota-se a presença de poucos precipitados na região de solda, como a formação de finos carbonetos intragranulares na matriz ferrítica e nitretos no contorno α/α .

Uma análise química por EDS em 3 pontos distintos foi realizada na amostra AID 2 como apresenta a *Figura 49*:



Figura 49: Micrografia e espectros correspondentes a três pontos do metal de solda do AID 2: a) ponto 1 – austenita; b) ponto 2 – ferrita; e c) ponto 3 - austenita.

Nos pontos 1 e 3 foram análises na fase austenítica e no ponto 2 na fase ferrítica. Os espectros não se diferenciam muito em composição e picos, uma vez que a austenita encontrada é proveniente exclusivamente da ferrita e por isso suas composições não são muito distintas. Nos pontos com finos carbonetos a microanálise é prejudicada devido ao pequeno tamanho da fase, e a análise de composição química pode ser influenciada pela matriz. Assim, não foram mostrados os espectros correspondentes a esta fase.

Nesta energia de soldagem, o potencial termodinâmico disponível para a precipitação de fases intermetálicas é bem menor, pois estes valores não são tão altos para o recomendado para o procedimento de soldagem destes tipos de aços, segundo a literatura.

4.2.2.3 Energia de Soldagem III

As micrografias apresentadas na *Figura 50* mostram os aços inoxidáveis super duplex (*a* e *b*) e duplex soldados com energia de soldagem de 2,82 e 2,94 KJ/mm:



a) AISD 3 - 50X

b) AISD 3 – 200X







Figura 50: Micrografias ópticas correspondentes ao MS do (a) e (b) AISD 3 e (c) e (d) AID 3.

A energia de soldagem realizada nestas amostras foi bem acima do recomendado para este tipo de aço, como mostra a *Tabela 12*:

AMOSTRA	Energia	nergia MB (%)		MS (%)		ZTA (%)	
AMOSTICA	KJ/mm	Ferrita (MB)	Austenita	Ferrita (MS)	Austenita	Ferrita (ZTA)	Austenita
AISD 3	1,94	54,4	45,6	48,6	51,4	53,4	46,6
AID 3	2,82	52,1	47,9	48,9	51,1	54,7	45,3

Tabela 12: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA com alta energia de soldagem.

Com esses valores, um aumento notório na quantidade de austenita, principalmente dos tipos Widmanstatten e de contorno de grão, assim como uma redução da austenita intragranular devido a alta energia de soldagem e, conseqüentemente, baixa velocidade de resfriamento. A temperaturas maiores os nitretos tornam-se mais instáveis e a difusão é facilitada. Como resultado tem-se uma maior taxa de dissolução dos nitretos de cromo. Desta forma os nitretos dissolvem-se antes de conseguirem servir como sítios para a nucleação das γ intragranulares. Além disso, a alta temperatura facilita a difusão de longo alcance, favorecendo o crescimento da γ alotrimórfica e de γ Widmanstatten. Isto nos mostra um aumento na concentração de austenita no metal de solda, também devido ao fato de que há um aumento da quantidade de nitrogênio nesta região. Aumento no teor de austenita foi em torno de 10% com relação a energia de soldagem apresentada anteriormente na *Tabela 11*.

No aumento de 200X é possível notar entre as amostras de AISD 3 e AID 3, além de comparar com os outros valores de energia de soldagem que, com o aumento do aporte térmico ocorre crescimento dos grãos de ferrita, pois o calor gerado é maior. Para altos valores, maior o volume de calor retido na poça de fusão resultando em tamanhos de grão maiores.

Na micrografia realizada no microscópio eletrônico, Figura 51, é possível perceber também esse aumento de tamanho de grão.

Os valores de quantidade relativa destas amostras não se diferenciam muito como o esperado. Uma explicação para isso é o fato de a amostra de AISD possuir maior quantidade de austenita com maior tamanho, mas a segunda possuir muitos contornos α/γ contando vantagem para a ferrita, como explicado anteriormente.





Figura 51: Micrografias eletrônicas do metal de solda (a) AISD 3 e (b) AID 3.

Foi observada em todas as micrografias que há uma falta de uniformidade da austenita (Londoño, 2001). Isto pode estar relacionado com:

A diferente orientação das partículas de y em relação ao plano de corte observado no CP, pode vir em parte, vir a gerar esta falta de uniformidade. No entanto nem toda ela pode ser justificada deste modo.
- As relações de orientação entre a γ e α. Diferentes planos da interface de uma mesma partícula de γ₁ podem apresentar um comportamento diferente quanto ao crescimento de γ₂. É conhecido que as estruturas do tipo Widmanstatten apresentam interfaces semicoerentes. Assim, as interfaces apresentam variações no seu grau de coerência e, portanto, na sua mobilidade.
- O caminho de difusão que os elementos formadores das duas fases devem realizar de modo que a transformação α → γ possa acontecer.

Na micrografia eletrônica apresentada na *Figura 52* pode se notar a interface da austenita/ferrita que, apesar de não-uniforme é muito bem definido:



Figura 52: Micrografia eletrônica da interface α/γ no metal de solda do AISD 3.

Na microscopia eletrônica de varredura constatou-se a precipitação no contorno de grão ferrítico e, principalmente, na interface α/γ com maior intensidade no AISD 3.

Retomando as hipóteses feitas anteriormente quanto às relações entre a precipitação de nitreto de cromo na interface α/γ e o crescimento da γ a partir desta interface, é possível propor um modelo mais elaborado para esta transformação, segundo Londoño, que é esquematicamente apresentado na *Figura 53*:



Figura 53: Diagrama esquemático mostrando a precipitação cooperativa de $Cr_2N e \gamma$ a partir da interface α/γ , seguida da dissolução do Cr_2N .

Segundo este modelo, durante o aquecimento, inicialmente tem-se a precipitação Cr_2N na interface α/γ . A precipitação na interface é facilitada devido a orientação $\alpha/Cr_2N/\gamma$. Estes nitretos crescem para dentro da ferrita, empobrecendo a vizinhança em Cr, Mo e V. Do nitrogênio necessário para a precipitação destes nitretos, parte já se encontra na interface, mas a grande maioria deve ser suprido principalmente pela ferrita. Devido a elevada difusividade do N, quando comparado com os outros elementos mencionados, o seu suprimento vem tanto da ferrita ao redor dos precipitados como do seio da ferrita, a qual está supersaturada neste elemento. Deve-se ressaltar que estes nitretos crescem principalmente na direção paralela à interface, provavelmente devido à difusão facilitada nesta direção e ao provável menor grau de coerência desta região da interface α/Cr_2N . Desta forma, se rejeita elementos estabilizadores da austenita. Os nitretos não chegam a crescer até preencher totalmente as interfaces α/γ , principalmente devido ao esgotamento de Cr, V e Mo.

A figura mostrada anteriormente mostra como se dá o processo de dissolução posterior destes nitretos. Faz-se necessário um estudo mais aprofundado neste campo. Portanto, não fica claro se estes nitretos irão dissolver com tempos maiores ou em determinadas temperaturas, já que para tempos curtos, eles estão em equilíbrio com as outras fases presentes.

Foram realizadas microanálises em 7 pontos distintos da amostra do AISD 3, de acordo com a Figura 54:

9A_MS_2k







Figura 54: Micrografia indicando os pontos onde foram feitos as microanálises e os respectivos espectros (a) ponto 1-ferrita ;(b) ponto 2- ferrita; (c) ponto 3 - sigma;(d) ponto 4 - nitretos; (e) ponto 5 - chi; (f) ponto 6 - chi ; (g) ponto 7- carbonetos.

O resultado das microanalises pontuais permitiu as seguintes conclusões:

- nos pontos 1 e 2 foram feitas microanálises na matriz ferrítica;

- no ponto 3 foi feita microanálise na partícula preta, a qual possui um pico elevadíssimo de Cr e possui um formato irregular e extenso no contorno α/γ ;

- no ponto 4 o ponto selecionado foram nitretos, os quais não possuem picos de nitrogênio identificados no espectro pelos motivos anteriormente explicados;

- no ponto 5 e 6 se trata da fase intermetálica chi pois é uma fase rica em Mo e mais pobre em cromo. A difração de raios-X poderia ajudar melhor na identificação destas. As fases precipitadas nos pontos 5, 6 e 7 são tão pequenas que o seu estudo por MEV e a detecção por EDS da sua composição é bastante difícil. Como já retratado anteriormente, a precipitação de fase chi pode acontecer junto à precipitação de fase sigma, uma vez que ela é precursora da mesma. Na literatura tem sido reportado que a fase chi precipita em tempos mais curtos e também em temperaturas menores do que a sigma, agindo como precursora da fase sigma, transformando-se completamente nela depois de tempos prolongados. Isto pode explicar que a fase chi diminui em função do tempo, tendendo a desaparecer. Observa-se também que a fase chi é de menor tamanho do que a fase sigma. Visto que essas amostras possuem um elevada energia de soldagem e, portanto, uma baixa velocidade de resfriamento, pode-se concluir que ainda assim ficaram vestígios de fase chi. Estudos mostram a presença de W no aço favorece a precipitação de chi, entretanto não foi detectado a existência deste elemento na microanálise.

 - no ponto 7 há evidências de serem finos carbonetos dispersos, onde o pico do C também foi detectado, entretanto esse espectro pode estar influenciado pela composição da matriz. A micrografia da *Figura 55* a seguir mostra a precipitação das fases intermetálicas na matriz.



Figura 55: Micrografia eletrônica utilizando a técnica de elétrons retroespalhados para a região do MS do AISD 3.

Na amostra do AID 3 também foi feita microanálise na interface α/γ e numa fase precipitada, como mostram os espectros da Figura 56 a seguir:



Figura 56: Espectros de EDS na região do MS do AID 3.

Pode-se perceber nestes espectros o alto teor do Mo comparativamente ao de Cr e Fe, mostrando a existência de fases intermetálicas como na *Figura 51(b)*.

Na sequência, pela técnica de elétrons retroespalhados, pode-se visto uma micrografia em que mostra a presença de fases deletérias no AID 3, apresentada na *Figura 57*:



Figura 57: Micrografia eletrônica da região do MS do AID 3.

4.2.3 – Zona Termicamente Afetada

4.2.3.1 Energia de Soldagem I

As micrografias ópticas da *Figura 58* mostram a ZTA do AISD 1 e AID 1 soldado com uma energia de soldagem de 0,58 e 0,43 KJ/mm. As duas micrografias analisadas correspondem a uma mesma região de sua ZTA com aumento de 200x.



(a) (b) Figura 58: Micrografias representativas da ZTA (a) AISD 1 e (b) AID 1.

A ZTA do AISD 1 possui um pouco mais ferrita que do AID 1. Isso pode ser explicada através da microestrutura encontrada no metal de base e do ciclo térmico

a que esta região próxima à linha de fusão é submetida durante a operação de soldagem.

Como é observado, a espessura média das placas de austenita no AID 1 é significativamente menor que do AISD. Desta maneira, o tempo acima da temperatura solvus da ferrita foi suficiente para que as placas de menor espessura de austenita da ZTA do AID se dissolvessem completamente. Apenas as placas de maior espessura, existentes em bem menor quantidade, não se dissolveram por completo, certo que as placas de menor espessura são muito mais facilmente dissolvíveis. O ciclo térmico é composto por uma etapa de permanência acima da temperatura *solvus* da ferrita e por uma etapa de resfriamento abaixo da temperatura *solvus*.

A reprecipitação da austenita na ZTA durante o resfriamento dependerá, dentre outros fatores, como composição química, da velocidade de resfriamento à qual esta região está submetida. Assim, a baixa energia de soldagem proporcionou um aumento da ferrita a esta região, devido a alta velocidade de resfriamento, havendo pouco tempo para a formação da austenita secundária.

A diferença de morfologia e distribuição da austenita reprecipitada na ZTA está relacionada tanto a quantidade relativa de austenita dissolvida na etapa prévia quanto a pequena diferença de energia de soldagem, que teve valores baixos, em cada uma destas amostras.

A *Figura 59* apresenta uma micrografia eletrônica da região da zona termicamente afetada do AISD 1. Nesta micrografia pode-se perceber o tamanho da austenita, que provavelmente não foi completamente diluída na região de ligação. Pode-se também verificar a presença de algumas fases intermetálicas (setas vermelhas). A menor dissolução da austenita na ZTA do AISD, gerando uma maior fração volumétrica desta fase comparada aos AID, pode ser explicada também analisando-se o diagrama pseudobinário da *Figura 60*.



Figura 59: Micrografia representativa da ZTA do AISD 1.



Figura 60: Diagrama Fe-[Cr/Ni]_{eq} com indicação dos Aços duplex SAF 2205 e super duplex SAF 2507.

No diagrama apresentado, as ligas apresentadas são os mesmos que foram utilizados neste trabalho, sendo representadas pelas ligas SAF 2205 e SAF 2507. Assim observa-se que a composição química da liga do aço duplex está localizada na faixa de temperatura entre a linha *solidus* e *solvus* da ferrita, a qual é menor que o SAF 2507, gerando uma ZTA menos ferrítica e extensa. (Vasconcelos, 2008).

A delimitação da ZTA nas micrografias apresentadas foi aproximada, visto a dificuldade que é da sua determinação exata.

A precipitação na ZTA nos mostra a influência do aporte térmico nesta região, o que também ocorre no AID 1, como apresentado na *Figura 61*:



Figura 61: Micrografias eletrônica com a precipitação de fases intermetálicas na ZTA do AID 1.

4.2.3.2 Energia de Soldagem II

A *Figura 62* apresenta a microestrutura representativa da zona termicamente afetada dos AISD 2 e AID 2 soldados com energia de soldagem de 1,3 e 1,51 KJ/mm. Percebe-se o aumento na quantidade de ferrita tanto no AISD 2 quanto no AID 2 comparativamente as micrografias da *Figura 58*, conforme a *Tabela 11*.

Nestas micrografias nota-se o aumento da percentagem relativa de ferrita da ZTA no aço, sendo mais significativo no AID 2 quando é aumentado o aporte de calor. Diferente do que se esperava encontrar, isto pode ser explicado devido a região da ZTA ser uma área não muito bem definida, na qual pode-se ter realizado micrografias ópticas para a contagem de pontos em regiões mais próximas do metal de solda. Sendo o MS rico em ferrita, o valor da contagem pode ter sofrido interferência da matriz.

Nota-se também a presença de algumas placas de austenita mais espessas, em que no tempo acima da temperatura *solvus* da ferrita foi suficiente apenas para sua dissolução parcial, conforme circundado nas micrografias da *Figura 62*.



Figura 62: Micrografia representativas da ZTA (a) AISD 2 e (b) AID 2.



Na Figura 63 mostra uma micrografia eletrônica na ZTA do AISD 2.

Figura 63: Micrografia eletrônica do AISD 2.

Nota-se nesta micrografia o efeito topográfico do contorno α/γ devido ao uso da técnica de elétrons secundários. Para isso foi feito uma micrografia com maior aumento da região da ZTA, conforme a *Figura 64*. Além da interface bem definida entre as fases α/γ , nota-se também a precipitação de fases intermetálicas (vide setas). Entretanto, numa análise qualitativa, a ocorrência destas fases ocorreu com menos intensidade nestes aços soldados com médio aporte de calor.



Figura 64: Micrografia eletrônica de uma região da ZTA do AISD 2.

A micrografia da *Figura 65* da ZTA do AID 2 também verifica a formação desses precipitados:



Figura 65: Micrografia representativas da ZTA do AID 2.

Uma micrografia eletrônica com imagem feita por elétrons retroespalhados (BSE) confirma, pelo efeito composicional a existência dessas fases na matriz como mostra a *Figura 66*:



Figura 66: Micrografia eletrônica feita pela técnica de elétrons retroespalhados mostrando a precipitação na ZTA do AID 2.

4.2.3.3 Energia de Soldagem III

A microestrutura representativa da zona termicamente afetada dos AISD 3 e AID 3 soldados com energia de soldagem de 2,82 e 1,94 KJ/mm é mostrada na *Figura 67.*

É possível perceber nas micrografias dos AISD 3 e AID 3 que o alto aporte de calor que foi utilizado na soldagem teve energia o suficiente para a dissolução completa da austenita primária. A quantidade relativa de ferrita permaneceu na média do MS e do MB. Na micrografia (b) é notada maior grão de austenita.



(a) AISD - 100X



(c) AID 3 – 100X (d) AID 3 – 200X

Figura 67: Micrografia óptica da ZTA do AISD 3 e AID 3.

A micrografia da *Figura 68* apresenta a ocorrência de fases precipitadas nesta região do AISD 3:



Figura 68: Micrografia eletrônica da ZTA do AISD 3.

A *Figura 69* mostra as micrografias para se comparar as imagens realizadas pela técnica de elétrons secundários e elétrons retroespalhados da mesma região na ZTA do AID 3. O alto aporte térmico fornecido às amostras possibilitou a formação, principalmente, de fase sigma nas interfaces $\alpha/\alpha = \alpha/\gamma$. A velocidade de resfriamento menor permitiu a formação desta fase, a qual necessita de mais tempo para se precipitar.



Figura 69: Micrografia eletrônica com a técnica de elétrons secundários e retroespalhado na ZTA do AID 3.

4.3 Microdureza

Foi realizado ensaios de microdureza nas regiões do MB, MS e ZTA de cada amostra. Através de um estudo estatístico dos resultados obtidos, com a média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação, erro absoluto de medida, erro relativo da medida e intervalo de confiança. Com isso, foi elaborado um gráfico com as médias aritméticas obtidas da microdureza na ZF e na ZTA das amostras de AID e AISD, como apresentado na *Figura 70*. Em geral, a microdureza das fases presentes na composição química desse material e fazem aumentar a sua microdureza e resistência mecânica (Lima, 2005).

A diferença nas percentagens relativa de ferrita e austenita em cada energia de soldagem não interfere nos resultados da microdureza do material, uma vez que as medidas foram realizadas pontualmente sobre a ferrita, a austenita e na interface α/γ . Mas, na macrodureza os valores obtidos podem se diferenciar dependendo da região ensaiada e na relação ferrita/austenita (Muthupandi, 2005).

Os valores obtidos no metal de base do SAF 2205 (AID) foi de 257 Kgf/mm² e SAF 2507 (AISD) foi de 288 Kgf/mm². As medidas de microdureza da ferrita e da austenita revelam que a austenita é mais dura que a ferrita, de acordo como descrito na literatura. Isso se deve aos elementos de liga que compõem a austenita serem mais duros.



1	- \	
	^	
	<i>a</i> 1	
١	~,	



⁽b)

Figura 70: Gráfico com as médias obtidas de microdureza (a) MS e (b) na ZTA dos AID e AISD.

Foi visto que ocorreu a precipitação de fases fragilizantes em todas as energias de soldagem e ambos tipos de amostras. Porém com maior intensidade nos aços em que foram empregadas menores e maiores energias de soldagem. A análise microestrutural juntamente com a microdureza reforça a suposição do aumento da dureza relativa das fases quando revela que a precipitação de fases intermetálicas e nitretos aumentarão a microdureza deixando o material cada vez mais duro e frágil. Isso pode ser evidenciado pelos valores superiores obtidos na interface α/γ , conforme já comentado, que são os locais preferenciais de precipitação de fases secundárias.

4.4 - CONTAGEM DE FASES

Devido os ciclos térmicos ao qual o material é submetido durante o processo de soldagem, há uma tendência de desbalanceamento de sua microestrutura. Como resultado também pode ocorrer a precipitação de outras fases, além do desbalanceamento do teor da ferrita e da austenita. Poderão ocorrer quedas significativas de resistência mecânica e à corrosão do aço. A melhor combinação de propriedades pode ser encontrada se a fração volumétrica de ferrita estiver entre 35 % e 65% (et al Menezes).

Os resultados são apresentados na *Figura 71,* a qual mostra um gráfico com a média aritmética da quantidade de ferrita em função da energia de soldagem para o MB, MS e ZTA:



Figura 71: Fração relativa de ferrita no MB, MS e ZTA nas diversas energias de soldagem.

Assumindo-se que as únicas fases presentes na microestrutura dos aços estudados são ferrita e austenita, a quantidade de ferrita do metal de base das amostras soldadas encontrada num estudo quantitativo para o AID foi 52,1% e o

AISD foi 54,4%. Isso evidenciou a baixa influência da soldagem sobre o MB. Podemos afirmar com isso, que o aquecimento do MB durante a soldagem esteve situado dentro do campo bifásico (α + γ), onde a microestrutura, com respeito ao balanço de fases, permanece praticamente inalterada, sabendo-se que a composição química do metal de base e do metal de adição também são fatores muito importantes no controle do balanço de fases, tanto quanto a taxa de resfriamento (Eckenrod, 1984). Deve-se ressaltar que em todos os ensaios de cada tipo de material foram utilizados o mesmo eletrodo com composição apropriada para produzir uma junta microestruturalmente balanceada para cada tipo de aço.

Nestes aços, a energia de soldagem está diretamente associada às transformações microestruturais e ao desempenho da junta soldada. Assim, uma energia de soldagem elevada provoca uma baixa velocidade de resfriamento, favorecendo a precipitação da austenita e o equilíbrio microestrutural desejado. Por outro lado, uma baixa energia de soldagem, resulta numa elevada velocidade de resfriamento, retardando a precipitação de austenita e o equilíbrio das fases na microestrutura. Entretanto, a fração total de austenita, ferrita e precipitados também é controlada pela composição química e pelo tamanho de grão da ferrita já solidificada na solda na solda. Maiores teores de nitrogênio ou níquel não só deslocam o equilíbrio termodinâmico para maiores frações de austenita, como aumentam a temperatura *solvus* da ferrita. Neste caso, a precipitação da austenita começa em temperaturas mais elevadas, acarretando em uma maior precipitação de austenita de Widmanstatten. Porém, para menores teores desses elementos de liga, um maior teor de austenita intragranular pode se precipitar.

Podemos observar no MS que a fração volumétrica de ferrita varia sobre uma extensa faixa de valores, tornando clara a influência da energia de soldagem. Sendo assim, apenas alguns ajustes na energia de soldagem são suficientes para promover uma zona fundida mais rica ou não em ferrita. Além disso, vemos uma clara tendência de decréscimo da ferrita com a energia de soldagem. Esse fato já era esperado, pois à medida que se aumenta a energia de soldagem, diminui-se a velocidade de resfriamento, sendo justamente esse retardo no resfriamento o responsável pela nucleação e crescimento da austenita.

Na contagem de pontos da percentagem relativa das fases ferrítica e austenítica da ZTA, todas as medidas realizadas tinha-se como referência a zona de crescimento de grão ferrítico, próximas à zona de ligação. A essa região denomina-

se zona termicamente afetada de alta temperatura (ZTA-AT), na qual a dissolução da austenita primária, original do material como-recebido, devido ao aquecimento é total. Deve-se ressaltar que algumas quantificações também sofreram a influência da zona termicamente afetada de baixa temperatura (ZTA-BT), principalmente as amostras soldadas com baixas energias de soldagem, concordando com o descrito por Londoño (1997).

CAPÍTULO V: CONCLUSÃO

A caracterização macro e microestrutural utilizando baixo, médio e alto aporte de calor em amostras com simples depósito de solda nos aços inoxidáveis duplex (SAF 2205) e super duplex (SAF 2507) permitiu as seguintes conclusões:

- Há uma clara tendência de aumento no reforço e na penetração do metal de adição sobre o metal de base com o aumento da energia de soldagem tanto para os aços inoxidáveis duplex quanto para os super duplex; exceto para o AID 3, que apesar de um aporte térmico alto não apresentou uma grande penetração. Este comportamento pode estar relacionado a baixa velocidade de soldagem. Assim como também a largura e a profundidade da ZTA aumentam com a elevação da energia do arco.
- A relação é quanto maior o aporte de calor empregado na soldagem, menor será a velocidade de resfriamento, e vice-versa, sujeitando a formação de precipitados intermetálicos e um desbalanceamento nas fases primárias e secundárias. O ciclo térmico de soldagem a baixas, médias e altas energias de soldagem foi capaz de promover a formação de precipitados tanto na interface ferrita/austenita quanto na matriz ferrítica dos aços inoxidáveis duplex (SAF 2205) e super duplex (SAF 2507). Entretanto notou-se a maior intensidade dessas fases nas amostras soldadas com baixo e alto aporte de calor no metal de solda e, principalmente nos AISD. A quantidade dos elementos de liga deste último favorece a maior tendência de formação desses compostos preferencialmente nos AISD. Foi constatado a formação de sigma, chi, nitretos e carbonetos. Na zona termicamente afetada também foi verificada a formação de compostos intermetálicos, porém com menor intensidade que no metal de solda.
- A microanálise qualitativa por EDS foi um importante método de análise química para a constatação das fases presentes. Assim foi possível verificar a presença de elementos liga que são formadores preferenciais da fase sigma, chi, carbonetos austenita e ferrita. A fase alfa linha, devido ao seu pequeno tamanho não é possível de identificar através da microanálise. O nitrogênio presente nos nitretos também não foi constatado pelas seguintes razões: por ser um elemento químico pequeno; possuir baixa quantidade em peso no aço; ter energia semelhante a do carbono e oxigênio; e ter a amostra se movimentado com a interação dos feixes de elétrons.

- As medidas de microdureza da ferrita e da austenita revelam que a austenita é mais dura que a ferrita devido os elementos de liga que compõem a austenita serem mais duros. Entretanto diferenças na taxa ferrita/austenita não comandam para significativas diferenças na microdureza, pois a mesma foi realizada pontualmente na ferrita, na austenita e na interface ferrita/austenita. Mas na análise microestrutural juntamente com a microdureza, a precipitação de fases intermetálicas, reforça a suposição do aumento da dureza relativa das fases quando revela que aumentarão a microdureza deixando o material cada vez mais duro e frágil. Isso pode ser evidenciado pelos valores superiores obtidos na interface α/γ , que são os locais preferenciais de precipitação de fases secundárias. Foram observados maiores valores de microdureza na ZTA e no MS para os casos em que foram empregados energias de soldagem baixas e altas, sendo justamente os casos em que se encontrou maior precipitação de fases intermetálicas, visto que os AISD ainda apresentaram maiores valores de microdureza que o AID.
- Com o aumento do aporte térmico nas soldas realizadas com simples depósito houve um desbalanceamento da sua microestrutura como pode ser observado através do ataque químico tipo behara com o Microscópio Optico. Pode ter ocorrido a precipitação de outras fases, mas assumiu-se que as únicas fases presentes são ferrita e austenita. No metal de base a quantidade relativa de ferrita/austenita permanece praticamente inalterada, evidenciando a baixa influência da soldagem nesta região. Na zona fundida pode-se observar através de estudo quantitativo uma redução na fração volumétrica de ferrita com o aumento da energia de soldagem. A força eletromotriz é a alta temperatura com baixa velocidade de resfriamento, sendo justamente esse retardo no resfriamento o responsável pela nucleação e crescimento da austenita. Entretanto, a fração total de austenita, ferrita e precipitados também são controlados pela composição química e pelo tamanho de grão da ferrita já solidificada na solda. Na ZTA a percentagem relativa das fases ferrítica e austenítica, teve um comportamento diferente no AID 2 e AISD 2, em que se esperava menores teores de ferrita para o médio aporte de calor. Esse resultado pode ser explicado devido a região da ZTA ser uma área não muito bem definida, na qual pode-se ter realizado micrografias ópticas para a contagem de pontos em regiões mais próximas do metal de solda. Sendo o MS rico em ferrita, o valor da contagem pode ter sofrido interferência da matriz.

CAPÍTULO VI: SUGESTÕES

As seguintes sugestões são citadas para dar continuidade a este trabalho:

- Utilizar Microscopia Eletrônica de Transmissão para analisar as fases menores que são formadas e não são vista por Microscopia Eletrônica de Varredura, tal como alfa linha.
- Utilizar a técnica de extração de precipitados para obter um resultado com menor probabilidade de variação de erro a respeito das fases intermetálicas formadas e quantificação das mesmas;
- Teste de corrosão no metal base e no metal de solda para verificação da resistência à corrosão por pites em meios contendo cloretos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASM Handbook (1990) *Properties and selection: Irons, Steel and High-Perfomance Alloys.* 10^a ed.

ASTM E527-83 (1997) Standard Practice for Numbering Metals and Alloys.

ASTM E562-89 Standard test method for determining volume fraction by Systematic manual point count. Annual Book of ASTM standard. P. 589-94.

Atamert, S., King, J.E. (1992) Superduplex stainless steel. Part I. Heat affected zone microstuture. Materials Science and Technology, v.8, n°10, p.896-911, 1992

Bain, E.C., Aborn, R.H., Rutherford, J.J.B. (1933) Trans. Am. Soc. Steel Treating 21. 481.

Borsato, K.S. (2001) Caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas de chapas espessas de aço inoxidável duplex UNS S31803, submetidos a ciclos térmicos de soldagem. Tese de doutorado. UFSC, Santa Catarina.

Bozzola, J. J., Russel, L.D. (1999) *Electron Microscopy – Principles and Techniques for biologists.* 2^a ed. Jones and Barlett Publishers. Sudbury, Massachusetts / EUA.

Brandi, S. D. (1992) *Estudo da Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Duplex DIN W. 1.4462 (UNS S31803).* Tese de Doutorado, USP, São Paulo.

Brandi, S. D., Padilha, A.F. (1990) *Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex.* São Paulo, p. 135-152.

Brigham, R.J., Tozer, E.W. (1974) Effect of Alloying Additions on the Pitting Resistance of 18% Cr Austenitic Stainless Steel. Corrosion 30. No 5. 161-166.

Callister Jr, W.D. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Sexta edição. Editora LTC.

Castro, R., Cadenet, J.J. (1975) Welding Mettallurgy of Stainless and Heat Resisting Steel. Cambridge University Press. 189.

Chiaverini, V., (1996) *Aços e ferros fundidos.* 7^a ed. São Paulo. Associação Brasileira de Metais.

Cortie, M. B. (1997) Simulation of the Sigma Phase in Duplex Stainless Steels. Metallurgical Materials Transactions A., vol.38A. December, p. 2477-2484.

Davis, J.R. (1994) Selection of Wrought Martensitic Stainless Steels. ASM Handbook 6. 432-442.

Eckenrod, J.J., Pinow, K. E. (1987) Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel. New Developments in Stainless Steel Technology. p.77-87

Folkhard, E. Welding Metallurgy of stainless steels. Springer-Verlag, Áustria, p. 140-143, 179-196.

Gentil, V. (2003) *Corrosão*. 4^aedição. Rio de Janeiro. Livros técnicos e científicos Editora. p. 246.

Gerken, J.M., Kotecki, D. (1990) *Stainless Steel Properties – How to Weld Them, Where to Use Them.* The Lincoln Electric Company. 1-32

Giraldo, C.P.S (2001) Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil.

Goodhew, P. J., Humphreys, F. J (1988) *Electron Microscopy and Analysis.* 2^a ed. Londres. Ed. Taylor & Francis, 86 p.

Gunn, R.N. (1997) *Duplex Stainless Steels - Microstructures, Properties and Applications.* Woodlhead Publishing. p.204.

Hemmer, H., Grong, Ø. (1999) A Process Model for the Heat-Affected Zone *Microstructure Evolution in Duplex Stainless Steel Weldments. Part I. The Model.* Metallurgical and Materials Transactions A 30. 2915-2929.

Ilustração da figura Isotermas do sistema Fe-Cr-Ni a 1100°C e 650°C - <<u>www.infomet.com.br</u>> acesso em 05/05/2006.

Kuzucu, V., Aksoy, M., Korkut, M.H. (1998) The Effect of Strong Carbide- Forming Elements such as Mo, Ti, V and Nb on the Microstructure of Ferritic Stainless Steel. Journal of Materials Processing Technology 82. 165-171

Lima, A. C. (2005) Tese de Mestrado: Efeito do envelhecimento a diversas temperaturas na microestrutura de um aço inoxidável superduplex. UENF/CCT/LAMAV.

Lippold, J.E., Baeslack, W.A. (1988) Met. Constr., Vol 20 (No. 1), p. 21.

Lula, R.A. (1989) *Stainless steel*. American Society for Metals (ASM). Ohio, USA – Metals Park ed. 3, p. 71-80,

Londoño, A, J, R. (1997) 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 (mestrado) – Departamento de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil.

Londoño, A. J. R. (2001) Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex. Tese (Doutorado) - Departamento de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil.

Machado, L.F., Padilha, A.F. (1996) Precipitação de Fase Sigma em um Aço Inox Duplex Isento de Níquel e Contendo Altos Teores de Manganês e Nitrogênio. In: XII CBECIMAT. Águas de Lindóia - SP. 581-584.

Maehara, Y., Fujino, N., Kunitake, T. (1983) Effects of Plastic Deformation and Thermal History on σ Phase Precipitation in Duplex Phase Stainless Steels. Trans. ISIJ 23. 247-255.

Marques, P.V., (1991) Tecnologia da soldagem. Belo Horizonte/MG. ESAB. 71-102 e 175-190.

Matlakhov, A. N., (2005) Apostila de *Caracterização II*. LAMAV/UENF. Campos dos Goytacazes / RJ.

Modenesi, P.J. (2001) Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. SENAI-SP. Coleção Tecnologia da Soldagem. Vol 1.

Mohandas, T., Madhusudhan Reddy, G., Mohammad Naveed (1999) *A Comparative Evaluation of Gas Tungsten and Shielded Metal Arc Welds of a "Ferritic" Stainless Steel.* Journal of Materials Processing Technology 94. 133-140.

Muthupandi, V., Bala Srinivasan, P., Shankar, V., Seshadri, S. K., Sundaresan, S. (2003) Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. Materials Science & Engineering A. 358: 9-16.

Muthupandi, V., Bala Srinivasan, P., Shankar, V., Seshadri, S. K., Sundaresan, S. (2005) Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals. Materials letters. 59. 2305-2309.

Nickel Development Institute (2002) High-Performance Stainless Steel.

Nilsson, J.-O., Jonsson, P., Wilson, A. (1994) Formation of Secondary Astenite in Super Duplex Stainless Steel Weld Metal and its Dependence on Chemical Composition. IV International Conference "Duplex Stainless Steels 94", Glasgow, Scotland, 13-16 November 1994, Woodhead Publishing, Abington, England, 1995, Paper 39.

Nilsson, J. O. (1996) Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 27A, pp.2196-2208.

Noble, D.N. (1993) Selection of Wrought Duplex Stainless Steels. ASM Handbook 6. 471-481.

Olsson, C.O.A., Landolt D. (2003) *Passive Films on Stainless Steels - Chemistry, Structure and Growth.* Electrochimica Acta 48. 1093-1104.

Padilha, A.F., Guedes, L.C. (1994) Aços Inoxidáveis Austeníticos - Microestrutura e Propriedades. Hemus Ed. Ltda. 63-75.

Parren, R. A., Suter, T., Solenthaler, C., Gullo, G., Uggowitzer, P.J., Bohni,H., Speidel, M.O.,(2001) Corrosion resistance of superduplex stainless steels in chloride ion containg environments: investigations by means of a new microeletrochemical method IIInfluence of precipitates. Corrosion Science 43; pp. 727-734.

Pereira, P.A.S., (2006) Alterações subestruturais decorrentes do envelhecimento do aço inoxidável super duplex 2507- Monografia. UENF/CCT/LAMAV. Campos dos Goytacazes/RJ.

Rademarkers, P.L.F., Vuik, J. (1991) Factors Influencing Microstructure and Properties of Weldments in Duplex Stainless Steels. Conference Joining/Welding 1991, Hague, Nederlands. Proceedings. London, IIW, 253-270.

Sampaio, M. V. C (2005) Caracterização metalográfica em junta soldada de aço inoxidável superduplex utilizando diferentes ataques químicos. Projeto de monografia. UENF/ LAMAV/ CCT, Campos dos Goytacazes/RJ.

Shek, C.H., Wong, K. W. and Lai, J. K., (1996) *Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steel for life assessment.* Department of physics and Materials Science, City University of Hong Kong. Materials Science and Engineering. pp 169-185.

Smuk, O. (2004) *Microstructures and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels.* Doctoral Thesis. Department of Materials Science and Engineering - Division of Ceramics. Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden.

Solomon, H.D.,(1983) Stainless Steels, R.A. Lula, ed, ASM, Metals Park, OH, pp.693-756.

Souza, S.A., (1989) Composição química dos aços. Editora Edgard Blucher, São Paulo, p 75-110.

Suutala, N., Takalo, T., Moisio, J. (1980) *Ferrite-austenite solidification mode austenite stainless steel welds.* Mettalurgical Transaction A. 11: 717-725.

Vasconcelos, P.I.G. (2008) Soldagem em campo de tubos de aço inoxidável duplex e super-duplex. Dissertação (Mestrado). UENF/CCT/LAMAV, Campos dos Goytacazes/RJ.