

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**JOSÉ ADAILSON DE SOUZA**

**ANÁLISE COMPARATIVA DE ARAMES TIG  
USADOS PARA SOLDAGEM DO AÇO INOXIDÁVEL  
SUPERDUPLEX UNS S32750**

Niterói  
2009

**JOSÉ ADAILSON DE SOUZA**

**ANÁLISE COMPARATIVA DE ARAMES TIG  
USADOS PARA SOLDAGEM DO AÇO INOXIDÁVEL  
SUPERDUPLEX UNS S32750**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Prof. Dr. SÉRGIO SOUTO MAIOR TAVARES

Niterói  
2009

Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca da Escola de Engenharia e Instituto de Computação da UFF

S729 Souza, José Adailson de.

Análise comparativa de arames TIG usados para soldagem do aço inoxidável supeduplex UNS S32750 / José Adailson de Souza. – Niterói, RJ: [s.n.], 2009.  
176 f.

Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares  
Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal Fluminense, 2009.

1. Aço inoxidável. 2. Microestrutura. 3. Corrosão.  
4. Soldagem. 5. Metalurgia Física. I. Título.

CDD 669.1

**JOSÉ ADAILSON DE SOUZA**

**ANÁLISE COMPARATIVA DE ARAMES TIG  
USADOS PARA SOLDAGEM DO AÇO INOXIDÁVEL  
SUPERDUPLEX UNS S32750**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Metalurgia Física.

Aprovada em 18 de fevereiro de 2009.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares - UFF - Orientador

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria da Penha Cindra Fonseca - UFF

Prof. Dr<sup>ª</sup>. Fabiana Rodrigues Leta - UFF

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu - UFC

Prof. Dr. Elineudo Pinho de Moura – UFC

Niterói  
2009

À minha família.

A meus pais Julio e Maria pela dedicação durante toda minha formação como ser humano e profissional.

Aos meus irmãos Julio e Manoel, com suas respectivas esposas, Cristina e Fábila, pelas palavras de ânimo nos momentos de fraquesa.

Aos meus grandes amigos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Professor Sérgio Souto Maior Tavares – Meu orientador que se transformou num grande amigo, pela sua dedicação, paciência, e pelo conhecimento adquirido durante o tempo de formação.

À Professora Maria P. Cindra Fonseca – Pela bolsa conseguida diante do CBPF durante o primeiro ano de estada no Rio de Janeiro .

À FAPERJ pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Ao Pedro Jorge Flores LTM e LEM/UFF, pela usinagem das amostras.

Ao meu grande amigo argentino Juan Manuel Pardal pelo grande incentivo nos momentos difíceis durante a realização deste trabalho.

A todos os integrantes do Laboratório de metalografia e tratamentos térmicos da UFF (LABMETT): Sebastião, Jorge, Leandro, Gustavo, Raissa, Lorena, Victor. Em especial Aline e Vanessa, pela ajuda na realização dos ensaios nos momentos que estive ausente.

Aos colegas Tarcísio e Paulo César, do Centro de Pesquisas da ARCELOR-MITTAL Inox, e ao Prof. Hélio (LABSOLDA-UFC) pela disponibilidade dos ferritoscópios para a realização das medições magnéticas.

Ao Prof. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela disponibilidade dos equipamentos do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Em especial meus amigos Flávio, Marley e Nélio que me ajudaram na execução destas análises.

Aos meus amigos e irmãos de Maracanaú-CE: Wilton, Rosendo, George, Henrique, Alexandre, Eduardo e Francisco, que mesmo distantes apoiaram e confiaram mim. Em especial ao amigo que nos deixou saudosos, em janeiro de 2009, Ricardo .

Aos meus amigos que fizeram parte da república Pensão do CH (Ipanema) pelo companheirismo e ajuda mútua, tornando possível esta conquista.

Aos meus outros grandes amigos Sormane, Everardo, Paulo Eduardo, José Renato, Nicolas, Daniel Miranda, Sávio, Pedro Luciano e Carlos Henrique pelo apoio e os momentos de desconcentração.

E aqueles que, por algum motivo não citei nesta lista, porém, fizeram parte desta vitória.



## RESUMO

Os aços inoxidáveis superduplex são materiais de alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão. Quando apenas as fases ferrita e austenita estão presentes, em proporções semelhantes, os superduplex apresentam elevada tenacidade em temperaturas acima de  $-40^{\circ}\text{C}$ . A manutenção de tão boas propriedades nas juntas soldadas de aços inoxidáveis superduplex é um desafio atual das indústrias de montagem. Nesta tese de doutorado, quatro tipos de metais de adição utilizados no processo TIG para soldagem do aço inoxidável superduplex UNS S32750 foram estudados. Os materiais apresentam composições químicas diferentes, sendo três são aços inoxidáveis e uma superliga de níquel (Inconel 625). As amostras foram fundidas em forno a arco elétrico usando o mesmo procedimento. As microestruturas e resistência à corrosão em meio de cloreto foram analisadas comparativamente. Tratamentos térmicos de solubilização foram também experimentados, visto que podem ser usados sempre que possível. Os resultados mostram aspectos inéditos da microestrutura e sobre o comportamento à corrosão dos 4 materiais analisados.

Palavras chave: Metais de adição, Aços inoxidáveis superduplex, Inconel 625, Microestruturas, Resistências à corrosão, Meio de cloreto.

## ABSTRACT

Superduplex stainless steels present excellent corrosion resistance and mechanical strength. These materials also show elevated toughness till  $-40^{\circ}\text{C}$  if the microstructure is essentially composed only by austenite and ferrite phases with similar quantities. The maintenance of so satisfactory properties in the welded joint is a challenge for the construction industry. In this work, four different compositions of feed metals commonly used in the gas tungsten arc welding of UNS S32750 superduplex stainless steel were tested. The materials present quite different compositions: three stainless steels and one nickel superalloy (Inconel 625). They were melted in an arc furnace using the same procedure. Microstructures and corrosion resistances in chloride media were comparatively analyzed. Solution treatments were also experimented, since they can be applied in some situations. The results show new features about the microstructure corrosion behaviour of the four materials analyzed.

Key-words: Feed metals, Superduplex stainless steel, Inconel 625, Microstructures, Corrosion resistances, Chloride media.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO, p. 26

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, p. 28

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS, p. 28

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX, p. 30

2.2.1 Aspectos Metalúrgicos dos AID e AISD, p. 32

2.2.2 Influência dos Elementos de Liga, p. 35

2.2.3 Precipitação de Fases Intermetálicas, p. 38

2.2.3.1 Fase Sigma ( $\sigma$ ), p. 39

2.2.3.2 Fase chi ( $\chi$ ), p. 42

2.2.3.3 Austenita secundária ( $\gamma_2$ ), p. 42

2.2.3.4 Precipitação de  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ , p. 44

2.2.3.5 Nitretos de Cromo ( $Cr_2N$  e  $CrN$ ), p. 44

2.2.3.6 Fases R,  $\pi$ , p. 45

2.2.3.7 Fragilização a 475°C ( $\alpha'$ ), p. 45

2.2.3.8 Fase epsilon ( $\epsilon$ ), p. 46

2.3 PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX, p. 47

2.3.1 Limite de Escoamento, Limite de Resistência e Dureza, p. 47

2.3.2 Resistência ao Impacto, p. 51

## 2.4 CORROSÃO DOS AID E AISD, p. 53

### 2.4.1 Corrosão Generalizada, p. 54

### 2.4.2 Corrosão Localizada, p. 56

#### 2.4.2.1 Corrosão por Pites, p. 56

#### 2.4.2.2 Corrosão por Fresta, p. 58

#### 2.4.2.3 Corrosão sob Tensão (CST) , p. 59

## 2.5 SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX, p. 60

### 2.5.1 Mudança na Composição Química do Metal de Solda, p. 60

### 2.5.2 Fatores que Afetam a Taxa de Resfriamento na ZAC e sua Influência na Microestrutura, p. 62

## 2.6 SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL, p. 66

### 2.6.1 Microestruturas, p. 67

### 2.6.2 Propriedades Mecânicas, p. 70

### 2.6.3 Resistência à Corrosão, p. 74

#### 2.6.3.1 Corrosão Generalizada ou Uniforme, p. 74

#### 2.6.3.2 Corrosão Localizada, p. 77

##### 2.6.3.2.1 Corrosão por Pites, p. 77

##### 2.6.3.2.2 Corrosão por Fresta, p. 79

##### 2.6.3.3 Corrosão sob Tensão – CST, p. 80

### 2.6.4 Soldagem, p. 82

## 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL, p. 84

### 3.1 MATERIAL COMO RECEBIDO, p. 84

#### 3.1.1 Metal Base, p. 84

#### 3.1.2 Metal de Adição, p. 85

#### 3.1.3 Raiz, p. 85

3.2 FUSÃO DAS AMOSTRAS, p. 86
3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS, p. 87
3.4 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO, p. 87
3.5 ANÁLISE METALOGRÁFICA, p. 88
3.6 ENSAIOS DE CORROSÃO, p. 88
3.6.1 Polarização Cíclica em Meio de 3,5%NaCl, p. 88
3.6.2 Ensaio de Imersão em Meio de 6%FeCl <sub>3</sub> , p. 89
3.6.3 Ensaio de Temperatura Crítica de Pite – CPT, p. 90
3.7 MÉTODOS MAGNÉTICOS, p. 91
3.7.1 Medidas de Magnetização de Saturação, p. 91
3.7.2 Medidas com Ferritoscópio, p. 93
3.8 MATERIAL ALTERNATIVO NA SOLDAGEM DE AISI, p. 95
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 96
4.1 MICROESTRUTURA E METALOGRAFIA QUANTITATIVA, p. 96
4.2 MEDIDAS MAGNÉTICAS, p. 116
4.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO, p. 128
4.3.1 Ensaio de Polarização Cíclica em Meio de 3,5%NaCl, p. 128
4.3.2 Ensaio de CPT, p. 153
4.3.3 Ensaio de Imersão em Meio de 6%FeCl <sub>3</sub> , p. 156
4.4 METAL DE ADIÇÃO DE INCONEL 625 NA SOLDAGEM DO SUPERDUPLEX UNS S32750, p. 158
5 CONCLUSÕES, p. 165
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS, p. 168

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 169

ANEXOS, p. 176

## LISTA DE FIGURAS

Fig 1 - Diagrama Ternário Fe-Cr-Ni, p. 32

Fig 2 – Figura de um corte vertical do diagrama de fases Fe-19%Cr-Ni mostrando os modos de solidificação, p. 34

Fig 3 – Curva Temperatura Tempo Transformação do aço inoxidável duplex, p. 38

Fig 4 – Curva Temperatura Tempo Transformação do aço inoxidável superduplex UNS S32750, p. 38

Fig 5 – Diagrama esquemático mostrando a evolução microestrutural, p. 39

Fig 6 – Micrografia de Transmissão Eletrônica mostrando o carboneto  $M_{23}C_6$  nucleado na interface  $\delta / \gamma$  no aço inoxidável duplex UNS 31803 (SAF 2205) envelhecido a 800°C por 15 minutos, p. 40

Fig 7 – Micrografia de Transmissão Eletrônica mostrando o carboneto  $M_{23}C_6$  e austenita na forma lamelar e fase sigma no aço inoxidável duplex UNS 31803 (SAF 2205) envelhecido a 800°C por 2 horas, p. 40

Fig 8 – Diagrama de Grobner mostrando a estabilidade da fase sigma com variação da temperatura e da quantidade de níquel, p. 41

Fig 9 – Fotografia mostrando a precipitação da  $\gamma_2$  a partir da  $\gamma_1$  e no interior do grão de ferrita de um aço inoxidável duplex UNS S32205, p. 43

Fig 10 – Precipitação da  $\gamma_2$  a partir de uma inclusão composta por O, Al, Mg e Ca em um aço inoxidável duplex UNS S2205, p. 43

Fig 11 – Solubilidade do nitrogênio na ferrita e na austenita, p. 44

Fig 12 – Efeito do nitrogênio nos limites de escoamento e de resistência no aço inoxidável duplex UNS S31803, p. 49

Fig 13 – Efeito do cobre e envelhecimento a 400°C nas propriedades mecânicas no aço inoxidável duplex UNS S32304, p. 49

Fig 14 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32550 em função da precipitação da fase sigma. A%-Alongamento,  $E_{abs}$  (J) – Energia absorvida ( $J/cm^2$ ), HV5 – Dureza Vickers com uma carga de 5g, p. 50

Fig 15 – Efeito do envelhecimento na dureza Vickers (HV5): (a) aço inoxidável duplex UNS S32304 e (b) aço inoxidável duplex UNS S32550, p. 51

Fig 16 – Energia de impacto para o no aço inoxidável superduplex UNS S32750 envelhecido a 300 e 325°C, p. 52

Fig 17 – Curva Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para o aço UNS S32750. A curva corresponde à energia absorvida no impacto de 27J indicando a taxa de fragilização em diferentes faixas de temperatura, p. 53

Fig 18 – Curvas de isocorrosão para a taxa de 0,1 mm/yr. Fluido estagnado de ácido sulfúrico, p. 54

Fig 19 – Curvas de isocorrosão para a taxa de 0,1 mm/yr. Fluido estagnado de ácido clorídrico, p. 55

Fig 20 – Efeito da temperatura no tratamento isotérmico (durante 4 horas) no potencial de pite de um AISD Fe-26Cr-5,5Ni-1,5Mo-0,2N em um meio de 0,6M NaCl + 0,1M NaCH<sub>3</sub> a 25°C, p. 57

Fig 21 – CCT's e CPT's de alguns aços em meio de cloreto férrico 6% durante 24 horas de imersão, p. 58

Fig 22 – Resistência à corrosão sob tensão (CST) em solução neutra contendo cloretos (aproximadamente 8 ppm de oxigênio). Abaixo das curvas não são observadas trincas de CST, p. 59

Fig 23 – Diagrama esquemático das mudanças estruturais ocorridas durante a soldagem de um AID, p. 60

Fig 24 – Relação entre nitrogênio no gás de proteção e o nitrogênio no metal de solda em soldagem TIG para um AID e um AISD, p. 61

Fig 25 – Nomograma para predição do  $\Delta t_{12/8}$  para um aço inoxidável duplex, p. 64



Fig 26 – Diagrama de fases Níquel-Alumínio, p. 67

Fig 27 – Fase  $\gamma'$  na liga Udimet 700 em forma de cubos, 6800X, p. 68

Fig 28 – Diagrama TTT da liga Inconel 718, p. 68

Fig 29 – Microestrutura da liga Waspaloy com a presença de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e MC, 3400X, p. 69

Fig 30 – Curva da tensão *versus* tempo de ruptura a 815°C para a liga Udimet, p. 70

Fig 31 – Curvas das propriedades mecânicas em função da temperatura para a liga Inconel 625, p. 70

Fig 32 – Curvas de fadiga a elevadas temperaturas para a liga Inconel 625, p. 72

Fig 33 – Curvas de propriedades à tração de baixas a elevadas temperaturas para a liga Inconel 625, p. 73

Fig 34 – Curvas de ruptura a elevadas temperaturas para a liga Inconel, p. 74

Fig 35 – Curva Y de corrosão, p. 75

Fig 36 – Curvas de isocorrosão para corrosão para o Inconel 686 em meio de ácido clorídrico, p. 76

Fig 37 – Curvas de isocorrosão para corrosão para o Inconel 686 em meio de ácido sulfúrico, p. 77

Fig 38 – Indicador de susceptibilidade à CST em meio de cloretos. Solução em ebulição de 42% de cloreto de magnésio, p. 81

Fig 39 – Inconel 622 soldado com INCO-WELD 686CPT, p. 82

Fig 40 – Inconel 622 soldado com o metal de adição de Inconel 622, p. 83

Fig 41: (A)- Forno a arco elétrico, (B)-Cadinho de cobre resfriado à água, p. 86

Fig 42 – Configuração da célula eletroquímica, p. 89

Fig 43 – Determinação gráfica da CPT, p. 90

Fig 44 – Exemplo de curva de Magnetização (m) *versus* Campo Aplicado (H), p. 92

Fig 45 – Curva de Magnetização (m) *versus* Inverso do Campo Aplicado (1/H), p. 93

Fig 46 – Ferritoscópio utilizados nas medições, p. 94

Fig 47 – Princípio de Funcionamento do Ferritoscópio, p. 94

Fig 48 – Diagrama de equilíbrio calculado para a composição do eletrodo Böhler, p. 97

Fig 49 – Diagrama de equilíbrio calculado para a composição do eletrodo Sandvik, p. 97

Fig 50 – Diagrama de equilíbrio calculado para a composição do eletrodo Kestra, p. 98

Fig 51 – Microestrutura do eletrodo Böhler. Fundido. Ataque: Beraha, p. 99

Fig 52 – Microestrutura do eletrodo Sandvik. Fundido. Ataque: Beraha, p. 100

Fig 53 – Microestrutura do eletrodo Kestra. Fundido. Ataque: Beraha, p. 100

Fig 54 – Microestrutura do eletrodo Böhler. Solubilizado 1050°C. Ataque: Beraha, p. 101

Fig 55 – Microestrutura do eletrodo Sandvik. Solubilizado 1050°C. Ataque: Beraha, p. 102

Fig 56 – Microestrutura do eletrodo Kestra. Solubilizado 1050°C. Ataque: Beraha, p. 102

Fig 57 – Microestrutura do eletrodo Böhler. Solubilizado 1150°C. Ataque: Beraha, p. 103

Fig 58 – Microestrutura do eletrodo Sandvik. Solubilizado 1150°C. Ataque: Beraha, p. 103

Fig 59 – Microestrutura do eletrodo Kestra. Solubilizado 1150°C. Ataque: Beraha, p. 104

Fig 60 – Microestrutura com a presença de fase sigma do eletrodo Böhler Solubilizado 1050°C. Ataque: 10% KOH, 3V, 15s, p. 105

Fig 61 – Microestrutura com a presença de fase sigma do eletrodo Sandvik Solubilizado 1050°C. Ataque: 10% KOH, 3V, 15s, p. 105

Fig 62 – Dureza dos metais de adição nas condições estudadas, p. 106

Fig 63 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Böhler, p. 107

Fig 64 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Sandvik, p. 107

Fig 65 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Kestra, p. 108

Fig 66 – Microestrutura da raiz-Böhler. Fundida. Ataque: Beraha, p. 109

Fig 67 – Microestrutura da raiz-Sandvik. Fundida. Ataque: Beraha, p. 109

Fig 68 – Microestrutura da raiz-Kestra. Fundida. Ataque: Beraha, p. 110

Fig 69 – Microestrutura da raiz-Böhler. Solubilizada a 1050°C. Ataque: Beraha, p. 111

Fig 70 – Microestrutura da raiz-Sandvik. Solubilizada a 1050°C. Ataque: Beraha, p. 111

Fig 71 – Microestrutura da raiz-Kestra. Solubilizada a 1050°C. Ataque: Beraha, p. 112

Fig 72 – Microestrutura da raiz-Böhler. Solubilizada a 1150°C. Ataque: Beraha, p. 112

Fig 73 – Microestrutura da raiz-Sandvik. Solubilizada a 1150°C. Ataque: Beraha, p. 113

Fig 74 – Microestrutura da raiz-Kestra. Solubilizada a 1150°C. Ataque: Beraha, p. 113

Fig 75 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Böhler destacando o campo trifásico  $L + \delta + \gamma$ , p. 115

Fig 76 – Curvas de magnetização de saturação dos metais de adição, p. 116

Fig 77 – Curvas de magnetização de saturação das raízes, p. 117

Fig 78 – Curva da magnetização de saturação *versus* quantidade de ferrita, p. 118

Fig 79 – Regressão linear do material Böhler, p. 120

Fig 80 – Regressão linear do material Sandvik, p. 121

Fig 81 – Regressão linear do material Kestra, p. 121

Fig 82 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (Arcelor-Mittal) dos metais de adição, p. 123

Fig 83 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (UFC) dos metais de adição, p. 124

Fig 84 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (Arcelor-Mittal) das raízes, p. 124

Fig 85 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (UFC) das raízes, p. 125

Fig 86 – Retas de correção da quantidade de ferrita a partir da medição do ferritoscópio, p. 126

Fig 87 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (Equipamento 1) e curva de magnetização de saturação dos eletrodos, p. 127

Fig 88 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (Equipamento 1) e curva de magnetização de saturação das raízes, p. 128

Fig 89 – Curvas de polarização cíclica para dos metais de adição na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Material 1- Böhler, Material 2 – Sandvik e Material 3 – Kestra, p. 129

Fig 90 – Microestrutura do eletrodo Böhler fundido com presença de nitretos de cromo. Ataque: Oxálico 10%, p. 130

Fig 91 – Microestrutura do eletrodo Sandvik fundido com presença de nitretos de cromo. Ataque: Oxálico 10%, p. 131

Fig 92 – Microestrutura do eletrodo Kestra fundido com presença de nitretos de cromo. Ataque: Oxálico 10%, p. 131

Fig 93 – Micrografias com pites formados pelo teste de corrosão no eletrodo Böhler na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha, p. 132

Fig 94 – Micrografias com pites formados pelo o teste de corrosão no eletrodo Sandvik na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha, p. 133

Fig 95 – Micrografias com pites formados pelo o teste de corrosão no eletrodo Kestra na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha, p. 133

Fig 96 – Valores de potenciais de pite ( $E_p$ ) dos eletrodos nas condições estudadas, ensaiados em solução de 3,5% NaCl a 60°C, p. 134

Fig 97 – Valores de potenciais de pite ( $E_p$ ) dos eletrodos nas condições estudadas, ensaiados em solução de 3,5% NaCl a 80°C, p. 135

Fig 98 – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C apresentando pequenas quantidades de fase deletéria. Ataque: 10% NaOH, p. 136

Fig 99 – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C apresentando pequenas quantidades de fase deletéria. Ataque: 10% NaOH, p. 137

Fig 100 – Microscopia óptica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C, com destaque da transformação da austenita a partir da ferrita. Ataque: Beraha, p. 138

Fig 101 – Micrografia eletrônica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha, p. 138

Fig 102 – Microscopia óptica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão em meio de 3,5%NaCl a 60°C. Ataque: Beraha, p. 139

Fig 103 – Micrografia eletrônica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C após o ensaio de corrosão em meio de 3,5%NaCl. Ataque: Beraha, p. 140

Fig 104 – Microscopia óptica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C, com destaque da transformação da austenita a partir da ferrita. Ataque: Beraha, p. 141

Fig 105 – Microscopia eletrônica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C, com destaque da transformação da austenita a partir da ferrita. Ataque: Beraha, p. 141

Fig 106 – Microscopia óptica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão em meio de 3,5%NaCl a 60°C. Ataque: Beraha, p. 142

Fig 107 – Micrografia eletrônica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha, p. 143

Fig 108 – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo Kestra solubilizado a 1050°C. Ataque: 10%NaOH, p. 144

Fig 109 – Eletrodo Kestra solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão em meio de 3,5%NaCl a 60°C. Ataque: Beraha, p. 145

Fig 110 – Fotografias das superfícies das amostras dos eletrodos Böhler, Sandvik e Kestra nas condições fundidos e solubilizados a 1050°C após o ensaio de polarização cíclica em meio de 3,5%NaCl a 60°C, p. 146

Fig 111 – Fotografias das superfícies das amostras dos eletrodos Böhler, Sandvik e Kestra na condição solubilizados a 1150°C após o ensaio de polarização cíclica em meio de 3,5%NaCl a 60°C, p. 147

Fig 112 – Valores de potenciais de pite (EP) das amostras simulando o passe de raiz nas condições estudadas, ensaiadas em solução de 3,5% NaCl a 60°C, p. 148

Fig 113 – Micrografia óptica da amostra raiz da Böhler solubilizado a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha, p. 149

Fig 114 – Micrografia óptica da amostra raiz da Sandvik solubilizada a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha, p. 150

Fig 115 – Curva de polarização cíclica para do metal de adição Böhler na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C, p. 151

Fig 116 – Curva de determinação de CPT do eletrodo Böhler na condição como fundido. Solução de 1M NaCl no potencial de 700mV, p. 153

Fig 117 – Curvas de CPT's com variação da concentração de NaCl no potencial de 600mV, p. 155

Fig 118 – Perda de massa ( $\text{g/m}^2$ ) dos eletrodos em meio de Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) ensaiadas a 60°C. Material 1- Böhler, Material 2 – Sandvik e Material 3 – Kestra, p. 157

Fig 119 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra simulando o passe de raiz com o Inconel 625. Ataque: Oxálico 10%, p. 158

Fig 120 – MEV da amostra simulando o passe de raiz com o Inconel 625, destacando o precipitado no qual foi realizado a análise de EDX. Ataque: Oxálico 10%, p. 159

Fig 121 – Espectro da análise de EDX realizado sobre o precipitado (ponto 1), p. 159

Fig 122 – Espectro da análise de EDX realizado sobre a matriz do material (ponto 2), p. 160

Fig 123 – Curva de polarização cíclica do eletrodo de Inconel 625 na condição como fundido, em meio de 3,5%NaCl a 60°C, p. 161

Fig 124 – Curva de determinação de CPT do eletrodo Inconel 625 na condição como fundido. Solução de 1M NaCl no potencial de 700mV, p. 163

Fig 125 – Curva de determinação de CPT da amostra simulando o passe de raiz com o eletrodo de Inconel 625 na condição como fundido. Solução de 1M NaCl no potencial de 700mV, p. 164

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química e PRE para aços inoxidáveis duplex comerciais, p. 31

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis, p. 47

Tabela 3 - Efeitos dos elementos nas ligas à base de níquel, p. 66

Tabela 4 – Efeitos da temperatura nas propriedades mecânicas da liga Inconel exposto por 2000 horas, p. 71

Tabela 5 – Energia absorvida em baixas temperaturas, p. 72

Tabela 6 – Taxas de corrosão comparativas em meios ácidos, em mpy, p. 76

Tabela 7 – Valores de PRE para ligas resistentes à corrosão, p. 78

Tabela 8 – Valores de CPT e CCT para ligas resistentes à corrosão determinada pela norma ASTM G-48, métodos C e D, numa solução de 10% FeCl<sub>3</sub>, p. 79

Tabela 9 – Composição química do metal base UNS S32750 em % mássica, p. 84

Tabela 10 – Composição química dos metais de adição em % mássica, p. 85

Tabela 11 – Composição química das amostras simulando o passe de raiz com diluição de 40% em % mássica, p. 85

Tabela 12 – Condições térmicas das amostras, p. 87

Tabela 13 – Composição química do material alternativo (Inconel 625) na soldagem do aço inoxidável superduplex em % mássica, p. 95

Tabela 14 – Modos de solidificação dos eletrodos, p. 98



Tabela 15 – Modos de solidificação das raízes, p. 106

Tabela 16 – Quantificações da fase ferrítica nas amostras, p. 114

Tabela 17 – Valores das magnetizações de saturação (emu/g) das amostras, p. 117

Tabela 18 – Valores das quantidades de ferrita medidos por metalografia quantitativa, calculados pela equação 14 e resíduos, p. 119

Tabela 19 – Valores das quantidades de ferrita medidos por metalografia quantitativa, calculados pelas equações 15, 16 e 17 e resíduos, p. 122

Tabela 20 – Valores dos PRE's das amostras estudadas, p. 129

Tabela 21 – Valores dos potenciais de repassivação ( $E_R$ ) das curvas de polarização cíclica realizadas a 60°C, p. 152

Tabela 22 – Valores de CPT das amostras ensaiadas em solução de 1M NaCl no potencial de 700mV, p. 154

Tabela 23 – Presença de corrosão por pites com o aumento de 20X, p. 156

Tabela 24 – Pontenciais de corrosão, pite e repassivação do eletodo Inconel 625 ensaiado a 60°C e 80°C em meio de 3,5%NaCl, p. 161

Tabela 25 – Pontenciais de corrosão, pite e repassivação da amostra simulando o passe de raiz ensaiada a 60°C e 80°C em meio de 3,5%NaCl, p. 162

# CAPÍTULO 1

## **1 INTRODUÇÃO**

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) são aços que apresentam uma microestrutura austeno-ferrítica de grãos finos. Os AID e AISD modernos possuem elevados teores de Cr (>20%), adições de Mo (até 4,5%), Ni (3,5 a 8%) e N (até 0,35%). A composição química é balanceada e os tratamentos termomecânicos e/ou térmicos são realizados para se obter uma microestrutura com cerca de 50% de cada uma das fases, ferrita e austenita, e ausência de fases terciárias. Com essa microestrutura o material apresenta suas melhores propriedades (GUNN, 2003).

Uma forma de diferenciar os AID dos AISD é pelo índice de resistência à corrosão por pites  $PRE_N$  (ou  $PRE_W$ ). Este índice é obtido por meio de equações empíricas 1 e 2 (SEDRIKS, 1996).

A equação 1 é utilizada quando o aço não apresenta o tungstênio em sua composição, e a equação 2 para aços que apresentam o tungstênio como elemento de liga. Os AISD apresentam valores de  $PRE_N$  (ou  $PRE_W$ ) superiores a 40 (SEDRIKS, 1996; PARK & KOWN, 2002). Mais comentários a respeito deste índice PRE serão feitos no item 2.4.2.1 (Corrosão por pites).

Para uso em equipamentos ou tubos que têm contato com produtos químicos corrosivos como cloretos, gás sulfídrico ou dióxido de carbono, os AID e AISD fornecem uma combinação atrativa entre resistência mecânica e à corrosão. Nas modernas plataformas

de petróleo submarinas merece também destaque a aplicação em permutadores, vasos separadores e hidrociclones.

A soldagem é um processo de fabricação indispensável na produção e montagem de equipamentos e tubulações de AISD. Nas operações de soldagem a maior preocupação é a obtenção de quantidades de austenita e ferrita o mais próximo da proporção ideal de 1:1 e ausência de fases deletérias, de modo a se evitar uma queda considerável nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Como referência, a norma Norsok M-601 utilizada para qualificação de procedimentos de soldagem estabelece um percentual mínimo de 30% de ferrita e 70% de austenita nas juntas soldadas de AID e AISD.

Atualmente, muitas informações sobre metais bases do tipo AISD, como microestruturas em diversas condições e seu comportamento em meios corrosivos, são divulgadas como estado da técnica. No entanto, nota-se certa carência de informações sobre os metais de adição utilizados para soldagem dos AISD.

Assim, objetivou-se com esse trabalho avaliar e comparar 3 (três) composições comerciais de arames para soldagem de AISD. Relacionar as microestruturas destas três ligas com a resistência à corrosão nos estados como fundidos e solubilizados. Também, avaliar misturas compostas de metal base e os três tipos de metais de adição, tentando simular a condição do passe de raiz com 40% de diluição, ou seja, com a presença de 40% de metal base na mistura.

Também, tem como objetivo, sugerir a utilização de um material alternativo, não AISD, que possa ser utilizado como metal de adição no passe de raiz, em condições semelhantes às condições submetidas aos metais de adição, e que venha apresentar boas propriedades de corrosão.

Faz parte deste trabalho a análise criteriosa da microestrutura por microscopia e análise magnética, bem como realização de ensaios de corrosão eletroquímica (polarização cíclica) e perda de massa.

# CAPÍTULO 2

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS**

Os aços inoxidáveis (AI) são ligas ferrosas de alto cromo (>12%), carbono relativamente baixo, podendo conter outros elementos de liga como níquel, molibdênio e outros. São de desenvolvimento relativamente recente. Este se deu no início do século XX, quase que concomitantemente em vários países por meio de estudos realizados por vários pesquisadores com o mesmo intuito: desenvolver uma liga resistente à corrosão e oxidação. Na Inglaterra, em 1913, Bearley estudou um aço para armamentos contendo 13% Cr e observou uma melhoria na resistência a corrosão. Em 1915 esta liga foi comercializada (MODENESI, 2001).

Nos Estados Unidos, em 1915, mencionou-se a aparente resistência à corrosão para as ligas Fe-Cr-Co contendo, no mínimo, 10%Cr e 5%Co. Em 1912, Strauss e Mainer, na Alemanha, relataram a excelente resistência de liga Fe-Cr contendo no mínimo 8% de Ni em meios contendo vapores de ácidos. Já na França, patentes foram registradas em 1917 e 1918 devido aos estudos realizados por Chevenard com ligas 10 a 15% de Cr e 20 a 40% de Ni (MODENESI, 2001).

Com o passar do tempo, estas ligas foram alvos de pesquisas e, assim, sofreram melhorias em suas propriedades mecânicas e de corrosão por meio de adição de outros elementos de liga (LIPPOLD & KOTECKI, 2005; MODENESI, 2001; DAVIS, 1994).

Existem cinco grandes classes de aços inoxidáveis: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e os endurecidos por precipitação. Como o objeto deste trabalho é focado na classe dos aços inoxidáveis duplex, as características e propriedades destes aços serão discutidas em detalhes no item 2.2.

Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas ferro-cromo, contendo de 10,5 a 27% de cromo, com adições de elementos de liga como Mn, Si, Ni, Al, Mo e Ti suficientes para estabilizar a estrutura ccc da ferrita em todas as temperaturas até sua fusão e para garantir propriedades específicas. Além da ferrita, dependendo do teor de Cr e do tratamento térmico, podem estar presentes as fases intermetálicas  $\sigma$  (sigma),  $\chi$  (chi) e  $\eta$  (Laves), todas fragilizantes. Ainda ocorre a fase  $\alpha'$ , rica em Cr, originada de tratamento térmico em torno de 475°C, podendo surgir por nucleação e crescimento ou por decomposição espinoidal, também fragilizante. Além destas fases, carbonetos podem ser formados principalmente nas classes com alto teor de C. Apresentam boa resistência mecânica e estampabilidade desde que controlado o crescimento de grão, mas o desempenho em corrosão e sua soldabilidade são comprometidos pela fase ferrítica (SEDRIS, 1996; DAVIS, 1994).

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) convencionais apresentam uma estrutura predominantemente austenítica (fcc) no estado solubilizado sendo não endurecíveis por tratamento térmico. Estes aços formam o grupo mais numeroso e utilizado entre os aços inoxidáveis. Contêm 16 a 30% Cr, 6 a 26% Ni e menos de 0,30% C, além de outros elementos de liga. Apresentam, à temperatura ambiente, um baixo limite de escoamento, alto limite de resistência e a ductilidade elevada. Possuem também uma boa soldabilidade e excelente resistência à corrosão, com grande utilidade na indústria petroquímica, de celulose e alimentícia (MODENESI, 2001).

Os aços inoxidáveis martensíticos mais comuns são essencialmente ligas Fe-Cr-C que contêm entre 12 a 18% Cr e 0,1 a 1,0% C, tornando-os assim, passíveis de se obter a sua estrutura martensítica por meio dos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. A composição é ajustada para que a austenita exista em mais altas temperaturas, no interior do chamado “loop” austenítico ( $\gamma$ ) do diagrama Fe-Cr. A adição C é feita para ampliar o “loop”  $\gamma$  e aumentar a resistência mecânica. Recentemente, uma nova classe de aços inoxidáveis martensíticos, batizados de “supermartensíticos”, foi desenvolvida. Estes possuem baixo C

(~0,01%) e adições de Ni para garantir a estrutura austenítica a ~1000°C e martensítica no resfriamento. Apesar do baixo C a resistência mecânica fica ainda elevada. Adições de Mo conferem alta resistência à corrosão (SEDRIS, 1996; DAVIS, 1994; MODENESI, 2001).

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação de matriz austenítica ou martensítica, também conhecidos como aços PH (precipitation-hardening) são capazes de desenvolver elevados níveis de resistência mecânica pela formação de finos precipitados, em conjunto com uma boa resistência à corrosão e oxidação. Esta precipitação é conseguida através da adição de elementos de liga como Cu, Ti, Nb e Al (MODENESI, 2001).

## 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) são caracterizados por uma mistura das fases austenítica (cfc) e ferrítica (ccc). A quantidade de cada fase é função da composição química e do tratamento térmico ao qual o aço é submetido. A maioria destes aços é projetada para conter quantidades iguais das duas fases na condição de recozido. Os principais elementos de liga são o Cr e o Ni, mas o N, Mo, Cu, Si e W são adicionados para garantir o balanço microestrutural e a resistência à corrosão (DAVIS, 1994; MODENESI, 2001).

Os AID têm resistência à corrosão (inclusive corrosão sob tensão) superior aos AIA. Além disso, numa comparação feita entre materiais recozidos ou solubilizados, os AID e AISD apresentam maiores limites de escoamento e de resistência, do que os AIA e aços inoxidáveis ferríticos (AIF) convencionais. A ductilidade e tenacidade dos AID e AISD se situa em valores intermediários entre os AIA e AIF (DAVIS, 1994; MODENESI, 2001).

Um parâmetro utilizado para se mensurar a resistência à corrosão dos AI é a fórmula equivalente de resistência ao pite ( $PRE_N$  ou  $PRE_W$ ). Para os aços inoxidáveis duplex, quando o  $PRE_N$  ou  $PRE_W$  é de valor superior a 40, o aço em questão recebe a designação de superduplex (AISD). O  $PRE_N$  (ou  $PRE_W$ ) é definido em função da composição química e apresentado nas equações.

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

$$PRE_W = (\%Cr) + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16(\%N) \quad \text{Equação 2}$$

A equação 1 é utilizada quando o aço não apresenta o tungstênio em sua composição, e a equação 2 para aços que apresentam o tungstênio como elemento de liga (SEDRIS, 1996; PARK & KOWN, 2002).

Na Tabela 1, pode-se observar a influência da composição química no valor do  $PRE_N$  (ou  $PRE_W$ ) de alguns AID (GUNN, 2003).

Tabela 1 - Composição química e PRE para aços inoxidáveis duplex comerciais (Modificado de GUNN, 2003).

Nome Comercial	Denominação UNS	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outros	$PRE_N$ ou $PRE_W$
SAF 2304	S32304	23,0	4,0	--	0,10	--	--	25
SAF 2205	S31803	22,0	5,5	3,0	0,16	--	--	33-35
Zeron 100	S32760	25,0	6,5	3,7	0,25	0,7	0,7 W	45
SAF 2507	S32750	25,0	7,0	4,0	0,28	--	--	43
Ferralium	S32550	25,5	5,5	3,5	0,17	2,0	--	38

### 2.2.1 Aspectos metalúrgicos dos AID e AISD

O sistema ternário Fe-Cr-Ni serve como base para os AID. A figura 1 mostra as projeções liquidus (a) e solidus (b) do sistema Fe-Cr-Ni. Estas projeções servem para descrever o comportamento de solidificação de ligas baseadas nesses sistemas. Assim, define-se onde se inicia onde termina o processo de solidificação. Observa-se uma linha escura na projeção liquidus (iniciada próximo a 100% Fe e finalizada em torno de 50% Cr), esta linha separa as composições das ligas que solidificam como ferrita primária (acima e esquerda) das ligas que se solidificam como austenita primária. Esta composição está em torno de 48Cr-44Ni-8Fe. Tomando-se constante o teor de Fe no diagrama a partir da linha liquidus até a temperatura ambiente, pode ser gerado um diagrama pseudobinário (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

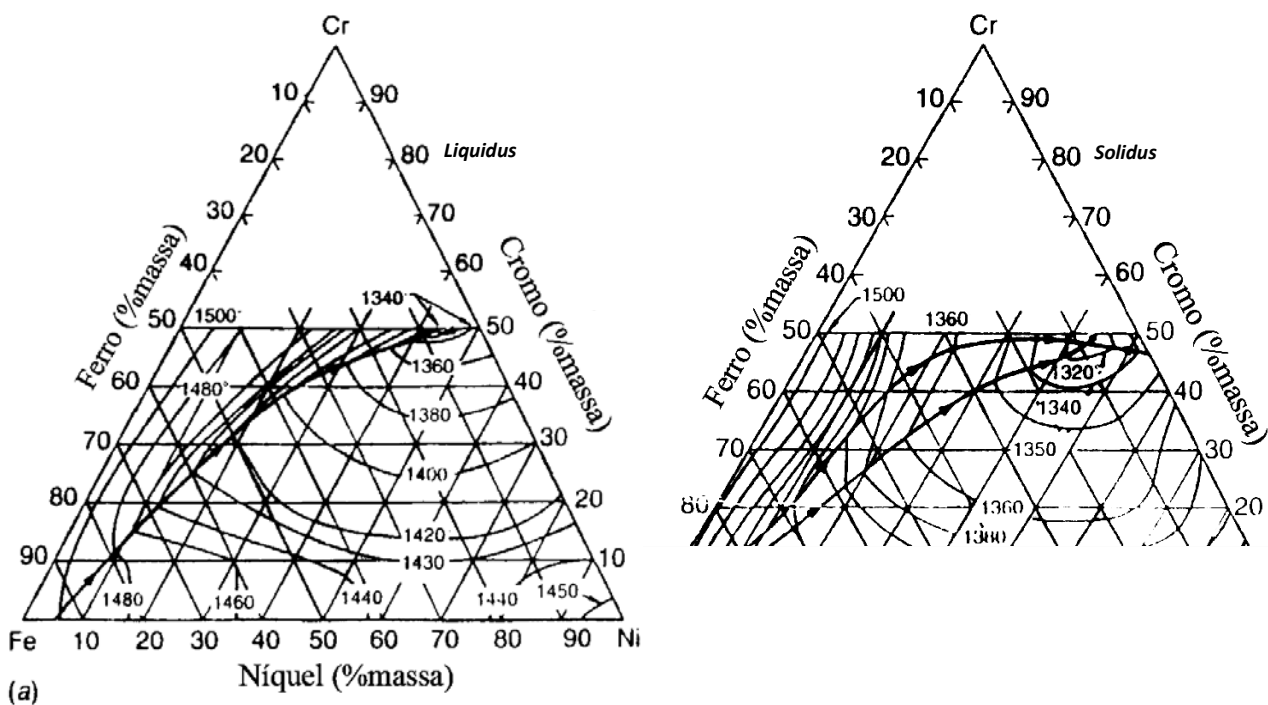
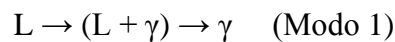


Fig 1 - Diagrama Ternário Fe-Cr-Ni (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

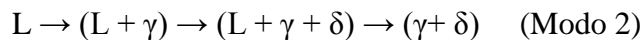


Alguns mecanismos de solidificação dos aços inoxidáveis são propostos. Estes mecanismos podem ser iniciados com uma microestrutura austenítica, austenoferrítica (podendo ser ferríticoaustenítica) ou ferrítica, dependendo da basicamente relação entre os elementos de liga austenizantes e ferritizantes, e da forma de resfriamento (RAJASEKHAR et al.,1997; LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

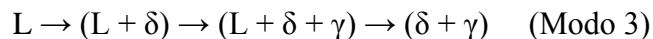
O primeiro modo é o austenítico, onde a solidificação inicia com a formação da austenita e finalizada apenas com a presença desta fase na seguinte reação. Este modo ocorrerá para uma razão  $(Cr_{eq}/Ni_{eq}) < 1,25$ .



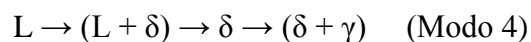
O modo austenoferrítico se inicia com formação de dendritas de austenita, seguida da formação da ferrita nos braços dendríticos da austenita, causado pela segregação dos elementos de liga ferritizantes nestas regiões. Este modo ocorre quando a razão for  $1,25 < (Cr_{eq}/Ni_{eq}) < 1,48$ .



Já o terceiro modo é diferenciado do modo anterior por se iniciar a partir da formação de dendritas ferríticas, e a austenita se forma na interface líquido/ferrita. A austenita se forma de uma reação peritética. Esta reação  $(L + \gamma + \delta)$ , no diagrama ternário Fe-Cr-Ni, é peritética em uma extremidade e eutética na outra, por essa razão, é conhecida também como reação peritética/eutética (RAJASEKHAR *et al.*,1997). Reação esta, que ocorre para razões  $1,48 < (Cr_{eq}/Ni_{eq}) < 1,95$ .



O último modo é o ferrítico que, durante a solidificação, somente a fase ferrítica é formada. A austenita é formada somente em estado sólido, como pode ser observado na reação abaixo. A razão  $(Cr_{eq}/Ni_{eq}) > 1,95$  favorece esta reação.



A figura 2 mostra exemplos dos modos de solidificação citados anteriormente para certa seção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para um teor de 19% de cromo.

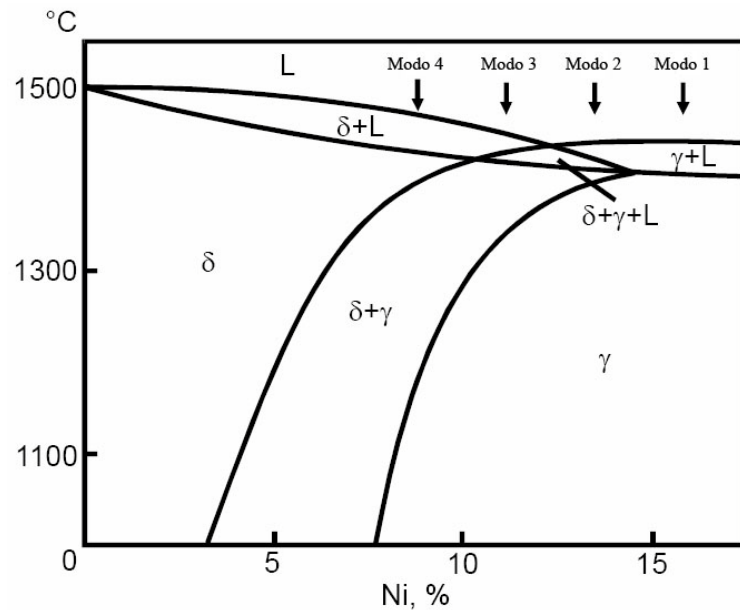


Fig 2 – Figura de um corte vertical do diagrama de fases Fe-19%Cr-Ni mostrando os modos de solidificação (NASCIMENTO, 2007).

As expressões para determinar os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  são apresentadas em vários formatos por diversos pesquisadores (PADILHA & GUEDES, 1994; SUUTALA, 1983; NASCIMENTO, 2007). No entanto, as expressões citadas abaixo apresentam apenas os principais elementos com maiores influências para as fases ferrítica e austenítica. A expressão do  $Cr_{eq}$  apresenta os elementos estabilizadores da ferrita, entretanto, o efeito causado por cada elemento varia. A mesma coisa acontece para a expressão  $Ni_{eq}$  que apresenta o grupo com elementos estabilizadores da austenita (GUNN, 2003).

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \cdot \%Nb \quad \text{Equação 3}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \cdot \%C + 20 \cdot \%N + 0,25 \cdot \%Cu \quad \text{Equação 4}$$

### 2.2.2 Influência dos Elementos de Liga

Os elementos de ligas têm um papel importante nos AID e AISD, pois, através deles, é possível modificar algumas características do material, sejam elas mecânicas, microestruturais ou de resistência à corrosão. Em seguida serão citados alguns elementos de liga e suas influências sobre o material.

#### Cromo (Cr)

Elemento ferritizante que tem como função principal promover resistência à corrosão pela formação do filme de passivação ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na superfície do material. Entretanto, para provocar este efeito benéfico é preciso que o cromo esteja em solução sólida distribuído uniformemente. A formação de fase ricas em cromo como a fase sigma, nitretos e carbonetos, geralmente conduz a um decréscimo de resistência à corrosão e tenacidade. O aumento do teor de cromo dos AID aumenta o PRE, mas os tornam mais susceptíveis à formação da fase sigma, conforme será visto (LIPPOLD & KOTECKI, 2005; MODENESE, 2001; GUNN, 2003).

#### Molibdênio (Mo)

Este elemento tem como função aumentar a resistência à corrosão por pites e por fresta em meios contendo cloretos. Tal importância pode ser ratificada pelas equações 1 e 2. Elemento ferritizante, assim como Cr, também favorece a formação da fase  $\sigma$ , sendo, por isso, limitada a 4% (LIPPOLD & KOTECKI, 2005; MODENESE, 2001; GUNN, 2003).

#### Níquel (Ni)

Elemento estabilizante da austenita a temperatura ambiente e inferiores, não é um forte formador de fases intermetálicas nem de carbonetos. Excessiva quantidade de Ni em solução diminui a quantidade de ferrita na microestrutura, e como consequência, esta ferrita será mais rica em Cr e Mo (LIPPOLD & KOTECKI, 2005; GUNN, 2003).

#### Nitrogênio (N)

Este elemento tem algumas funções, entre elas, aumentar a resistência à corrosão por pites e por fresta e, por ser um elemento intersticial, endurece por solução sólida a austenita e, dessa forma, aumenta a resistência mecânica do material. É fortemente austenitizante e tem alta solubilidade em  $\gamma$ . Paradoxalmente, elevados níveis de N podem reduzir o risco de formação de nitretos já que aumenta a quantidade de austenita e, conseqüentemente, reduz-se a distância entre as ilhas de austenita (GUNN, 2003).

#### Manganês (Mn)

O manganês é geralmente considerado um elemento austenitizante. Com sua adição se consegue um aumento na resistência por abrasão e ao desgaste nos aços inoxidáveis. Obtém-se uma melhoria na resistência mecânica sem perda de ductilidade. Também aumenta a solubilidade sólida de N em  $\gamma$  sem riscos de gasagem. A adição combinada de Mn e N em AID causa uma melhoria na resistência à corrosão por pites (GUNN, 2003).

#### Cobre (Cu)

Elemento que aumenta a resistência à corrosão em meios redutores (MODENESI, 2001). Adiciona-se 1,5%Cu a alguns AID contendo 25%Cr para se obter a resistência à corrosão ótima em um meio de 70%  $H_2SO_4$  a 60°C. Em geral, para AID, a quantidade limite de cobre é de 2,0%, pois acima deste teor a ductilidade a quente é reduzida e pode ocorrer um endurecimento por precipitação pela formação da fase  $\epsilon$  (GUNN, 2003).

#### Silício (Si)

Aumenta a resistência à oxidação a elevadas temperaturas. Atualmente, AID com alto Si (3,5 – 5,5%) foram desenvolvidos apresentando um aumento na resistência à corrosão por pites e excelente resistência à corrosão sob tensão (CST). No entanto, o Si favorece a precipitação da fase  $\sigma$ , por essa razão, prefere-se ter um limite de 1%Si presente na liga (GUNN, 2003).

#### Carbono (C)

Os AID modernos geralmente apresentam um baixo teor de C (0,02 – 0,03%) evitando, assim, a formação de carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ou  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) que funcionam como regiões de iniciação da corrosão por pites e intergranular (GUNN, 2003).

### **2.2.3 Precipitação de fases intermetálicas**

É sabido que, devido aos elementos de liga presente nos AID, precipitam-se diversas fases que podem modificar algumas propriedades do material. A figura 3 mostra de forma esquemática, numa curva TTT, o efeito dos elementos de liga na precipitação das fases intermetálicas que podem se formar nos AID. A figura 4 mostra uma curva obtida experimentalmente por Giraldi (2001).

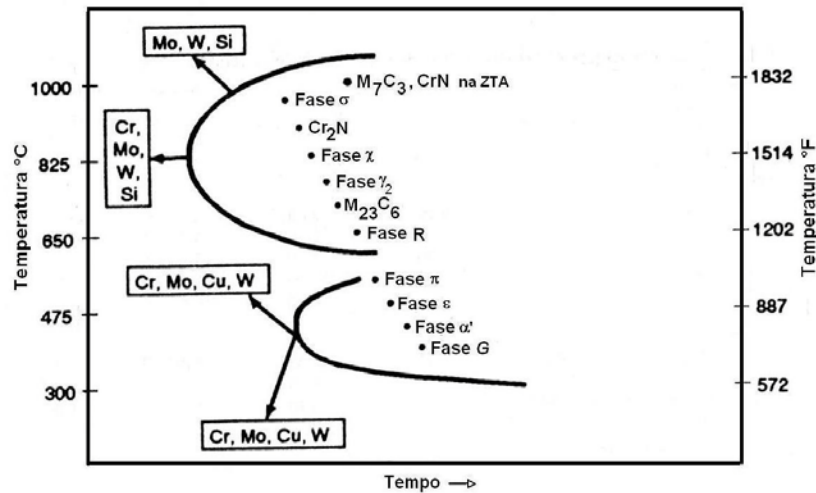


Fig 3 – Curva Temperatura Tempo Transformação do aço inoxidável duplex (DAVIS, 1994).

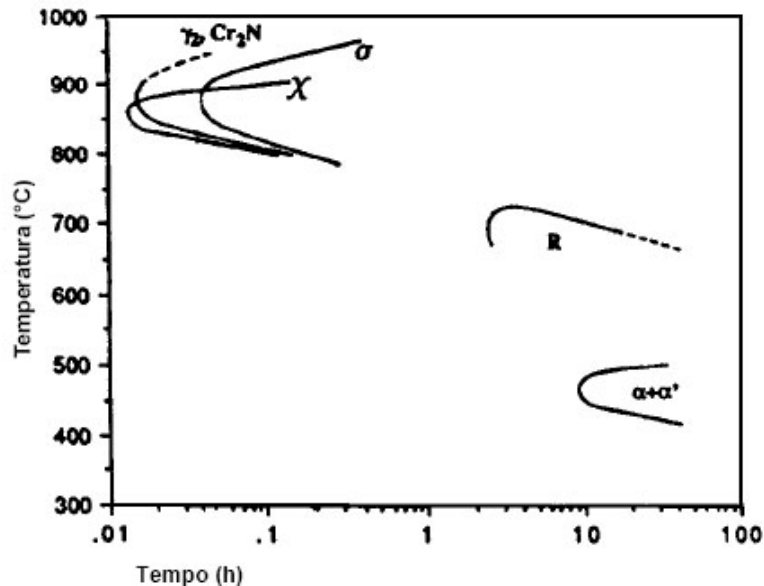


Fig 4 – Curva Temperatura Tempo Transformação do aço inoxidável superduplex UNS S32750 (GIRALDI, 2001).

### 2.2.3.1 Fase Sigma ( $\sigma$ )

Esta fase surge na faixa de temperatura entre 600 e 1100°C, com uma estrutura hexagonal compacta, sendo formada pelos elementos Fe-Cr-Mo. Dependendo da composição química do aço e da temperatura, esta fase pode surgir em poucos minutos, levando a perda de tenacidade com aumento de dureza e diminuição da resistência à corrosão em um meio contendo cloretos.

Existem teorias acerca da nucleação e crescimento da fase  $\sigma$ . Jiang et al.(2003) reportaram que a fase  $\sigma$  pode precipitar tanto na interface  $\delta / \gamma$ , como no interior do grão de  $\delta$  a temperaturas elevadas, ou apenas na interface  $\delta / \gamma$  a temperaturas mais baixas a partir da transformação:  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ .

Lee et al.(1999) estudaram o comportamento de um AID SAF 2205, e observaram que a precipitação da fase  $\sigma$  ocorreu na interface  $\delta / \gamma$  e  $\delta / \delta$  crescendo para o interior do grão da ferrita. Segundo estes autores, precipitação de fase  $\sigma$  é precedida pela formação de carbonetos de cromo segundo a reação  $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$  nos primeiros minutos. A formação destas fases ocorre em forma de lamelas (figura 5) e lavras (figura 6). No final da reação coexistem as fases  $\delta$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $\sigma$  e  $\gamma_2$  (figura 7) (LEE et al., 1999). Por outro lado, Gunn (2003) e Nilson (1992), citam que em aços de baixo carbono ( $C < 0,02\%$ ) a precipitação de carbonetos de cromo pode ser negligenciada.

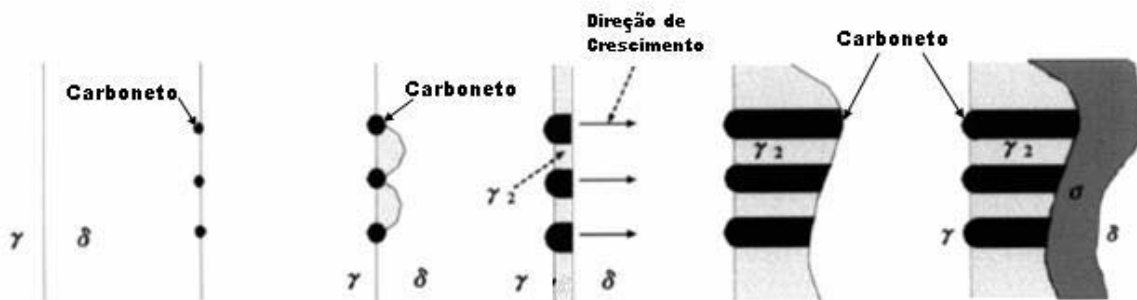


Fig 5 – Diagrama esquemático mostrando a evolução microestrutural lamelar (Modificado de LEE et al., 1999).

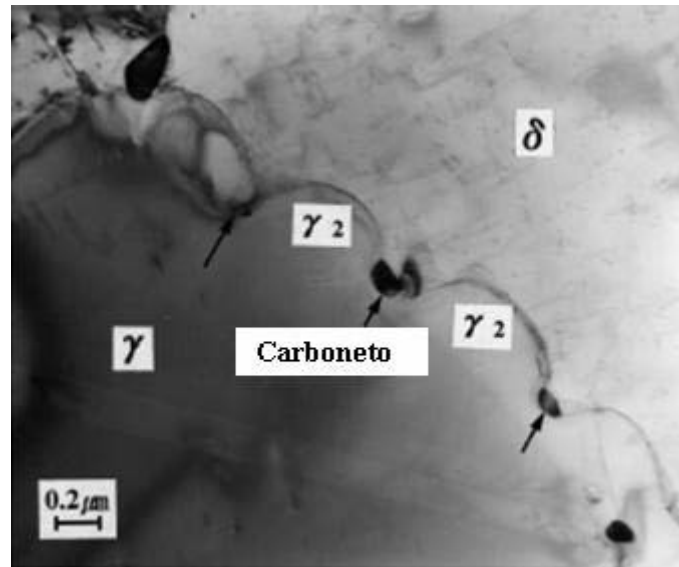


Fig 6 – Micrografia de Transmissão Eletrônica mostrando o carboneto  $M_{23}C_6$  nucleado na interface  $\delta/\gamma$  no aço inoxidável duplex UNS 31803 (SAF 2205) envelhecido a  $800^\circ\text{C}$  por 15 minutos (Modificado de LEE et al., 1999).

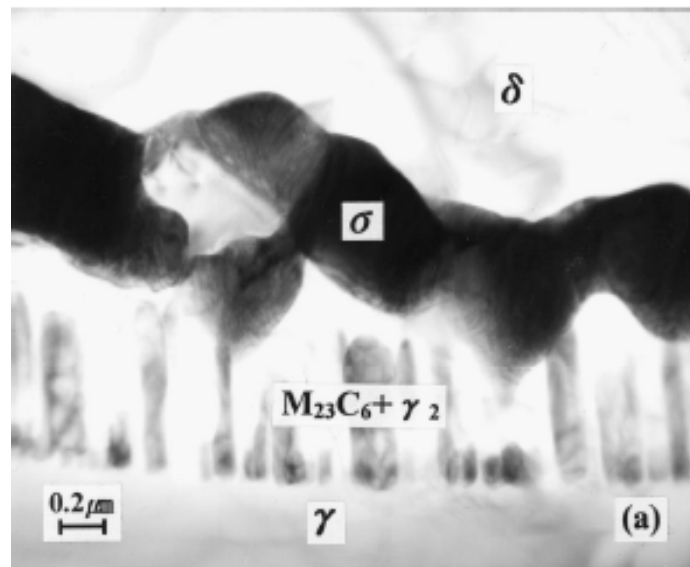


Fig 7 – Micrografia de Transmissão Eletrônica mostrando o carboneto  $M_{23}C_6$  e austenita na forma lamelar e fase sigma no aço inoxidável duplex UNS 31803 (SAF 2205) envelhecido a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas (LEE et al., 1999).



No diagrama de Grobner (figura 8) são mostradas as temperaturas máximas nas quais a fase  $\sigma$  é estável, para ligas contendo 25Cr-3,5Mo, em função da quantidade de Ni. Estudos revelaram que, para alguns AID contendo 8% a 10% Ni, solubilizados a 1040°C, a fase  $\sigma$  ainda foi encontrada (LIPPOLD & KOTECKI, 2005). Da mesma forma, a fase  $\sigma$  ainda persistia após os tratamentos de solubilização a 1065°C (durante 4 horas) e 1095°C. Apenas na faixa de temperatura de 1120 a 1150°C a fase  $\sigma$  foi totalmente eliminada.

Então, recomenda-se que sejam utilizadas elevadas temperaturas de solubilização (1120 a 1150°C) nos aços superduplex, para eliminação total da fase  $\sigma$  que surge durante o aquecimento. Para um melhor desempenho, em seguida, o aço deve ser resfriado lentamente até 1040°C para evitar a formação de nitretos, permanecendo por 2 horas, para então ser resfriado em água (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

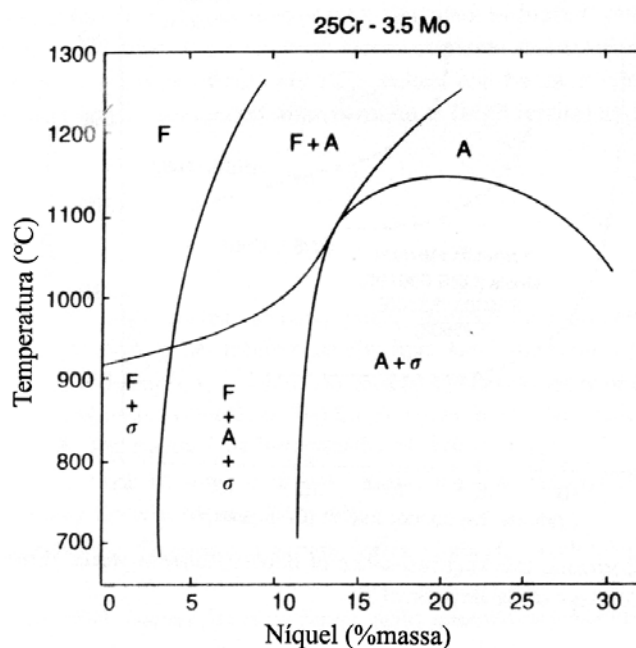


Fig 8 – Diagrama de Grobner mostrando a estabilidade da fase sigma com variação da temperatura e da quantidade de níquel. (Modificado de LIPPOLD & KOTECKI, 2005)

Apesar da fase  $\sigma$  comprovadamente diminuir a tenacidade (NILSON, 2000) e a resistência à corrosão (POTGIETER, 1992; RAVINDRANATH & MALHOTRA, 1995; PERREN *et al*, 2001), para certas aplicações ela pode ser até benéfica. Shek *et al*. (1999) observaram um aumento da resistência à fluência de um AID contendo 24,8Cr-8Ni com a fase  $\sigma$ . Por outro lado, Lu *et al*. (2001) notaram um aumento da resistência ao desgaste com a fase  $\sigma$  num AID contendo 25,5Cr-5,5Ni.

### 2.2.3.2 Fase Chi ( $\chi$ )

As fases  $\chi$  e  $\sigma$  co-existem, e muitas vezes fica difícil a sua diferenciação, até porque estas duas fases parecem provocar efeito deletérios similares (GUNN, 2003). Por outro lado, análises mais detalhadas (ver referências) mostram que  $\chi$  surge antes de  $\sigma$  e é mais rica em Mo, e tem caráter “metaestável”, ou seja, é substituída em tempos de envelhecimentos prolongados.

### 2.2.3.3 Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )

Em condições de resfriamento rápido a partir de elevadas temperaturas (metal de solda ou ZTA), a relação entre a quantidade de ferrita e a quantidade de austenita tende a ser muito maior que a condição de equilíbrio para uma dada composição química. Logo, torna-se necessário, na maioria das vezes, um reaquecimento do material para permitir uma difusão adicional, ocasionando o crescimento da austenita existente (austenita primária) ou a nucleação de uma nova austenita, ou seja, austenita secundária ( $\gamma_2$ ).

Estudos realizados por Ramirez (2001) sobre alguns aços inoxidáveis duplex e superduplex, demonstraram dois mecanismos de formação da austenita secundária. O primeiro, mostra que a  $\gamma_2$  simplesmente cresce a partir da austenita existente (figura 9). O outro mecanismo vem a ser uma nucleação no interior da ferrita, nos nitretos de cromo previamente precipitados (figura 9) ou em inclusões (figura 10).

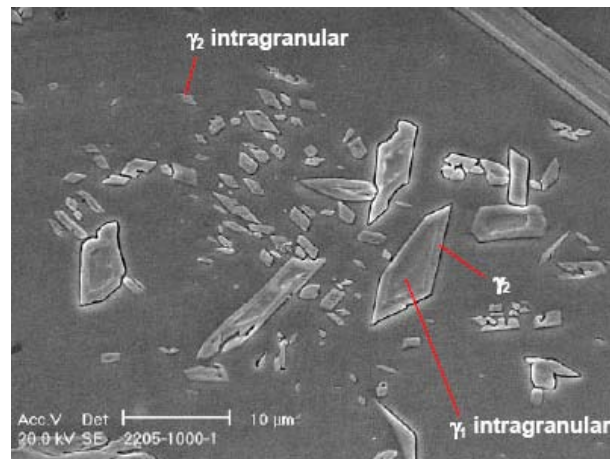


Fig 9 – Fotografia mostrando a precipitação da  $\gamma_2$  a partir da  $\gamma_1$  e no interior do grão de ferrita de um aço inoxidável duplex UNS S32205 (RAMIREZ, 2001).

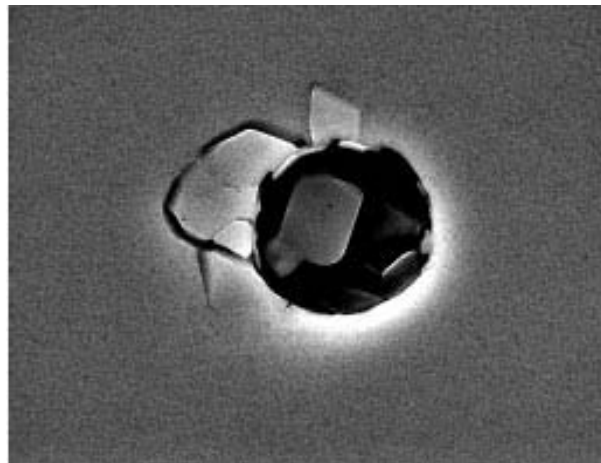


Fig 10 – Precipitação da  $\gamma_2$  a partir de uma inclusão composta por O, Al, Mg e Ca em um aço inoxidável duplex UNS S2205 (RAMIREZ, 2001).

A presença de austenita secundária provoca uma melhora na tenacidade do material, mas estudos mostram algumas evidências que a presença de  $\gamma_2$  pode acarretar uma diminuição na resistência a corrosão por pites (LIPPOLD & KOTECKI, 2005). Este fato pode ser explicado pelo mais baixo teor de nitrogênio encontrado na  $\gamma_2$  (0,19 a 0,26%N) quando comparado com a  $\gamma_1$  que apresenta em torno de 0,43 a 0,54%N, uma vez que o N é um elemento de liga muito importante para o aumento da resistência a corrosão por pites (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

### 2.2.3.4 Precipitação de $M_7C_3$ e $M_{23}C_6$

O carboneto da forma  $M_7C_3$  surge na faixa de temperatura de 950 a 1050°C nos contornos de grão  $\delta/\gamma$ . Esse tipo de carboneto pode ser evitado utilizando resfriamento rápido, já que, a sua formação leva em torno de 10 minutos. Nos AID modernos que contêm baixo C (< 0,02%C), estes carbonetos são raramente encontrados (DAVIS, 1994).

$M_{23}C_6$  surge rapidamente na faixa de temperatura entre 650 a 950°C, precisando de poucos minutos para se formar quando exposto a 800°C. Preferencialmente se forma nos contornos  $\delta/\gamma$ , mas também pode se formar nos contornos  $\delta/\delta$  e  $\gamma/\gamma$ , e em um menor intensidade, no interior dos grãos de ferrita e austenita (GUNN, 2003). Apesar da precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$  ocorrer nos AID e AISD, estes aços apresentam uma excelente resistência à corrosão intergranular (DAVIS, 1994).

### 2.2.3.5 Nitretos de Cromo ( $Cr_2N$ e $CrN$ )

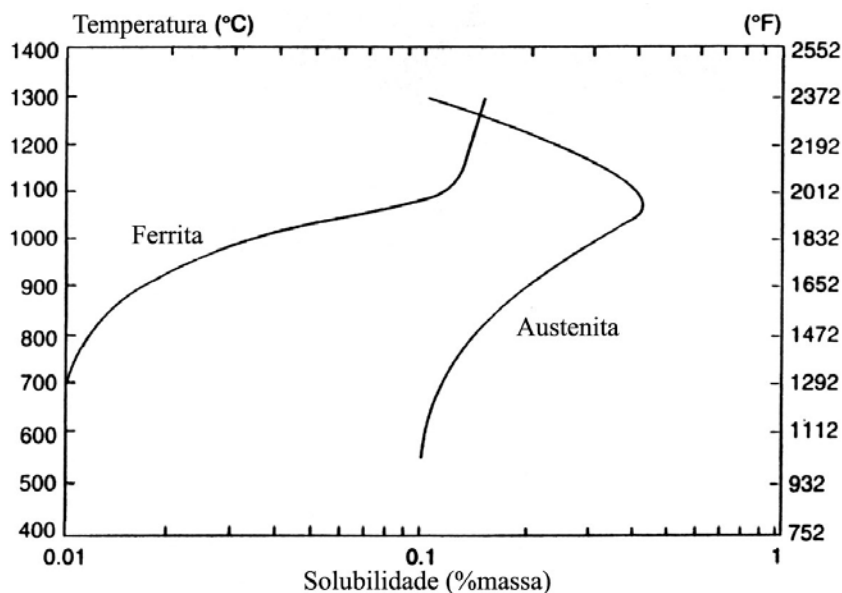


Fig 11 – Solubilidade do nitrogênio na ferrita e na austenita (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

A precipitação de nitretos de cromo ocorre na faixa de temperatura de 700 a 950°C, seja ela por resfriamento rápido a partir da temperatura de solubilização (1150 a 1050°C), como também por uma exposição isotérmica (GUNN, 2003).

No primeiro caso, como podemos observar na figura 11, nesta faixa de temperatura, a solubilidade do nitrogênio na ferrita é elevada, mas com o resfriamento, a solubilidade cai bruscamente, tornando a ferrita supersaturada em nitrogênio, favorecendo assim, a formação de nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) no interior do grão (formação intergranular). A Soldagem favorece a formação de outro nitreto com a forma  $\text{CrN}$  na zona termicamente afetada (ZTA) (GUNN, 2003).

No último caso, um tratamento isotérmico produz uma precipitação do  $\text{Cr}_2\text{N}$  na forma de finas placas nas interfaces  $\delta/\delta$ , inclusões, subgrãos e discordâncias (GUNN, 2003).

Estes nitretos podem afetar a resistência de corrosão por pites, pois servem como pontos de nucleação do pite (GUNN, 2003). Além disso, podem servir também como porta de entrada de hidrogênio, favorecendo assim o aparecimento de trinca por hidrogênio (KOKAWA *et al.*, 1995).

#### **2.2.3.6 Fases R, $\pi$**

Fase R ou fase de Laves ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) podem se formar em pequenas quantidades entre 550 e 650°C depois de muitas horas de exposição. Pode precipitar tanto na forma intergranular, como transgranular. A fase é rica em molibdênio, o que ocasiona uma redução do Mo em solução sólida, reduzindo a resistência à corrosão por pites da matriz (GUNN, 2003).

A fase  $\pi$  é um nitreto que se precipita preferencialmente no interior do grão em metais de solda de aço inoxidável duplex após um tratamento térmico a 600°C por várias horas. É uma fase rica em Cr e Mo, e que, antes de sua completa caracterização, era confundida com a fase  $\sigma$ . Esta fase tem uma fórmula nominal do tipo  $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$  (GUNN, 2003).

#### **2.2.3.7 Fragilização a 475°C ( $\alpha'$ )**

Em temperaturas mais baixas (300 a 525°C) ocorre a formação de uma fase rica em Cr (CCC) extremamente fina, mais conhecida como fase  $\alpha'$ , no interior da ferrita por meio de decomposição espinoidal. Esta fase aumenta a dureza e o limite de resistência do material (DAVIS, 1994), mas diminui a tenacidade e resistência à corrosão por pites (PARK &

KWON, 2002). Esta precipitação é conhecida como fragilização a 475°C, pois nessa temperatura ela é mais rápida e os seus efeitos são mais intensos.

#### **2.2.3.8 Fase epsilon ( $\epsilon$ )**

A precipitação da fase  $\epsilon$  ocorre quando aços duplex e superduplex ligados ao cobre são envelhecidos em temperaturas em torno de 500°C por período longos (> 100 horas). A fase  $\epsilon$  é um precipitado extremamente fino e rico em Cu, que surge devido à baixa solubilidade do Cu na ferrita (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

## 2.3 PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX

### 2.3.1 Limite de Escoamento, Limite de Resistência e Dureza

A tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas mínimas requeridas em ensaios de tração e dureza dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, em comparação com graus ferríticos e austeníticos.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis (GUNN, 2003).

Classe do AI*	Grade	$\sigma_Y^{**}$ MPa	$\sigma_{LR}^{***}$ MPa	Alogamento %	Dureza	
					HB	HRC
Ferrítico	S40900	205	380	20	179	--
	S44700	415	550	20	223	20
Austenítico	S31603	170	485	40	217	--
	S31254	300	650	35	223	--
Duplex	S31803	450	620	25	293	31
	S32550	550	760	15	302	32
	S32750	550	795	15	310	32
	S32760	550	750	25	270	--

\*AI – Abreviação de Aço Inoxidável; \*\* $\sigma_Y$  – Limite de escoamento; \*\*\* $\sigma_{LR}$  – Limite de Resistência.

HB – Dureza Brinell; HRC – Dureza Rockwell Escala “C”.

Conforme observado na tabela 2, os limites de escoamento e resistência dos aços inoxidáveis duplex são maiores que os limites dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF) e austeníticos (AIA).

Uma das principais características dos aços duplex é que seu limite de escoamento é quase o dobro, quando comparado aos AIA, na temperatura ambiente. O limite de resistência também é elevado, mas o alongamento é menor que o dos aços austeníticos podendo ser comparável ao dos ferríticos. A combinação destas propriedades permite a utilização do AID em seções menores que os AIA e AIF, reduzindo o peso e o custo.

Os altos valores dos limites de escoamento e de resistência são resultados de vários mecanismos simultâneos:

- » Endurecimento por solução sólida intersticial (N).
- » Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Ni, Mo, etc.).
- » Grãos finos das duas fases.
- » Possível endurecimento causado pela formação da  $\gamma_2$ .
- » Aumento da resistência devido a ferrita, desde que esta fase tenha composição química semelhante à fase austenítica.
- » Deformação induzida pela contração diferencial entre as duas fases no resfriamento a partir de uma temperatura de solubilização.

A combinação destes mecanismos é importante para o aumento da resistência mecânica dos AID e AISD, mas alguns elementos têm, também, um papel importante para melhoria da resistência mecânica, como no caso do nitrogênio.

Com o aumento da quantidade de nitrogênio ocorre um aumento na resistência preferencialmente na austenita, por endurecimento por solução sólida intersticial, até um ponto que esta fase se torna mais resistente que a ferrita. De fato, para teores menores de 0,1%N, a austenita tem  $\sigma_Y$  menor que na ferrita, enquanto para teores maiores que 0,2%N, a ferrita se torna menos resistente. Isto pode explicar porque o endurecimento macroscópico é mais pronunciado em pequenos teores de N e se torna menos evidente além de um certo nível, como por exemplo, para um AID UNS S31803, que chega a ter 0,12%N (Figura 12) (GUNN, 2003).



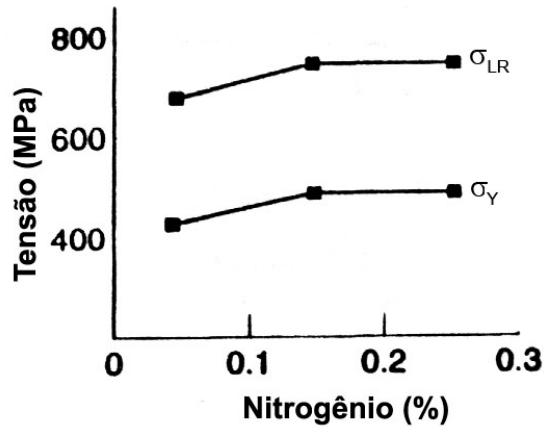


Fig 12 – Efeito do nitrogênio nos limites de escoamento e de resistência no aço inoxidável duplex UNS S31803 (Modificado de GUNN, 2003).

Outro elemento que pode ter efeito endurecedor é o cobre (Cu). Com a adição de cobre é possível se obter um aumento considerável na resistência mecânica com uma certa queda de ductilidade. Esta adição de Cu está associada, geralmente, com um tratamento térmico de envelhecimento para provocar sua precipitação como fase $\epsilon$ . Na figura 13 observa-se o efeito do Cu e o tratamento térmico a 400°C durante 5 horas nas propriedades mecânicas do aço UNS S32304 (GUNN, 2003).

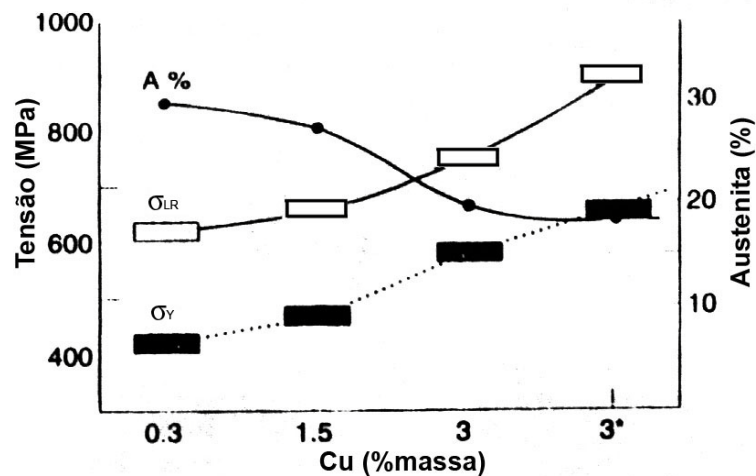


Fig 13 – Efeito do cobre e envelhecimento a 400°C nas propriedades mecânicas no aço inoxidável duplex UNS S32304 (Modificado de GUNN 2003).

Como já foi comentado na seção 2.2.3, as mudanças microestruturais exercem grandes influências nas propriedades mecânicas dos AID e AISD. A figura 14 mostra a influência da quantidade da fase  $\sigma$  nas propriedades mecânicas do AISD UNS S32550. As figuras 15(a) e 15(b) mostram os efeitos de envelhecimentos nas faixas de 300°C a 1000°C na dureza dos aços UNS S32304 e UNS S32550, respectivamente. Observam-se 2 picos de dureza, o primeiro associado à fase  $\alpha'$  e o segundo à fase  $\sigma$ . O pico referente à fase  $\sigma$  é mais intenso e pronunciado no aço UNS S32550, uma vez que este aço possui %Mo mais elevado que o UNS S32304 (NILSSON *et al.*, 2000; GUNN, 2003).

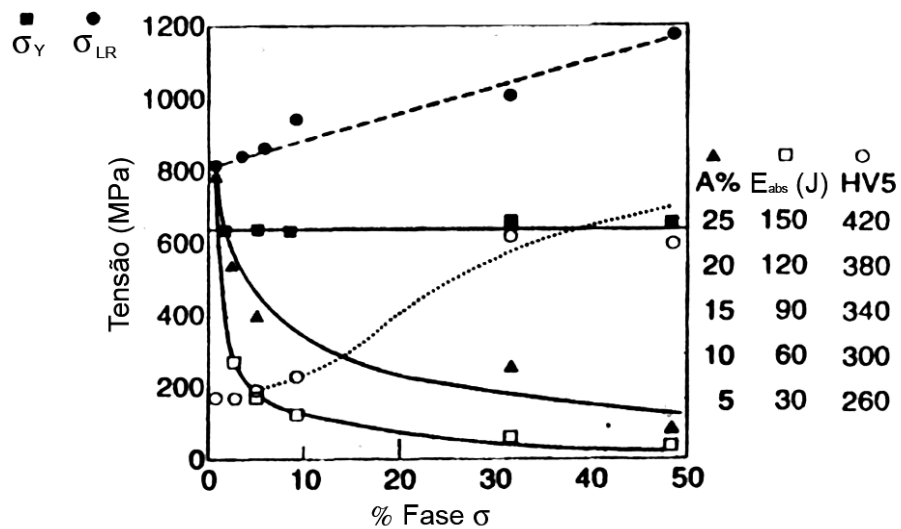


Fig 14 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32550 em função da precipitação da fase sigma. A%-Alongamento,  $E_{abs}$  (J) – Energia absorvida ( $J/cm^2$ ), HV5 – Dureza Vickers com uma carga de 5g (Modificado de GUNN 2003).

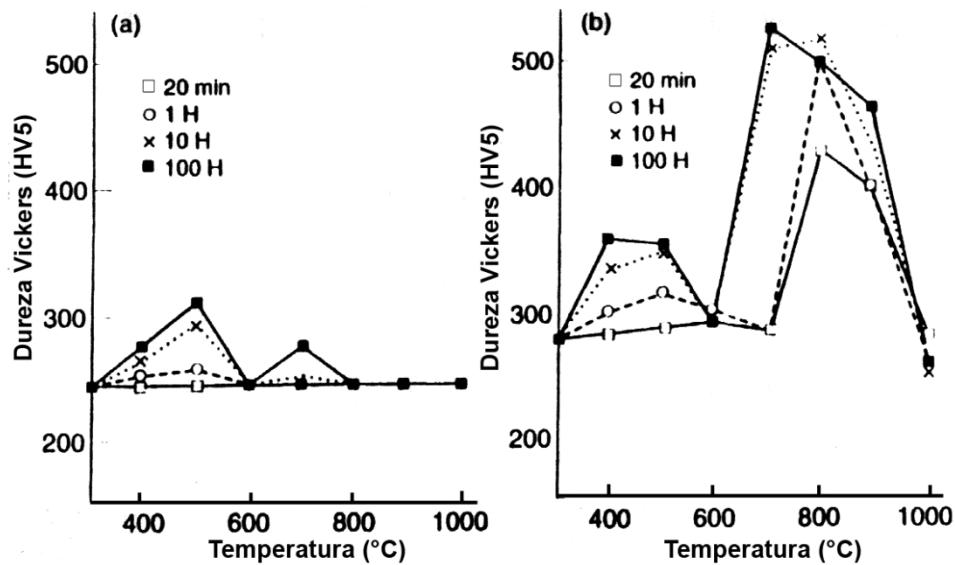


Fig 15 – Efeito do envelhecimento na dureza Vickers (HV5): (a) aço inoxidável duplex UNS S32304 e (b) aço inoxidável duplex UNS S32550 (Modificado de GUNN 2003).

### 2.3.2 Resistência ao Impacto

Os aços inoxidáveis duplex têm boa resistência ao impacto devido à presença da austenita que retarda o crescimento da trinca na ferrita (VORONENKO, 1997). Pode-se alcançar elevadas energias de impacto a baixas temperaturas na condição solubilizado e não soldado. Por exemplo, consegue-se uma energia em torno de 100J a  $-100^{\circ}\text{C}$  (figura 16). Obviamente que este valor vai depender, como em todo material, da composição química, de seu histórico termomecânico, microestrutura e textura cristalográfica (GUNN, 2003).

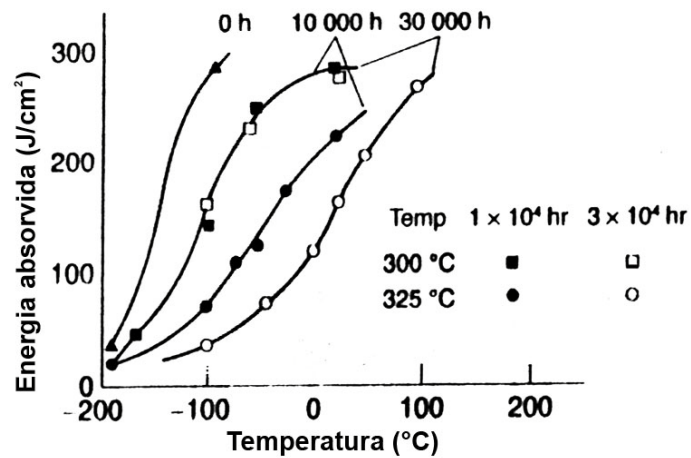


Fig 16 – Energia de impacto para o aço inoxidável superduplex UNS S32750 envelhecido a 300 e 325°C (Modificado de GUNN 2003.).

A tenacidade é altamente influenciada pela precipitação de fases secundárias. Na faixa de temperatura de 600 a 950°C podem se precipitar as fases  $\sigma$ ,  $\pi$ , R,  $\chi$  e  $\text{CrN}_2$ , enquanto a temperaturas abaixo de 500°C pode ocorrer a fase  $\alpha'$ . Como visto, a precipitação dessas fases provoca a diminuição significativa da tenacidade do material. Nilsson et al. (2000) reportaram que para um AISD 29Cr-6Ni-2,2Mo-0,38N pode-se tolerar no máximo 5% de fase  $\sigma$  antes de chegar no valor crítico de energia absorvida pelo material (27J).

Na figura 17 podemos observar quais as temperaturas e os tempos necessários para se atingir esse valor de 27J para o aço UNS S32750. A temperatura máxima permissível de serviço e o tempo para se atingir este valor crítico de energia dependem muito da composição química do material. Como exemplo, podemos citar um caso para o aço UNS S31803 que operando na temperatura de 310°C, para se atingir o valor de 27J é necessário em torno de 20 anos (VORONENKO, 1997).

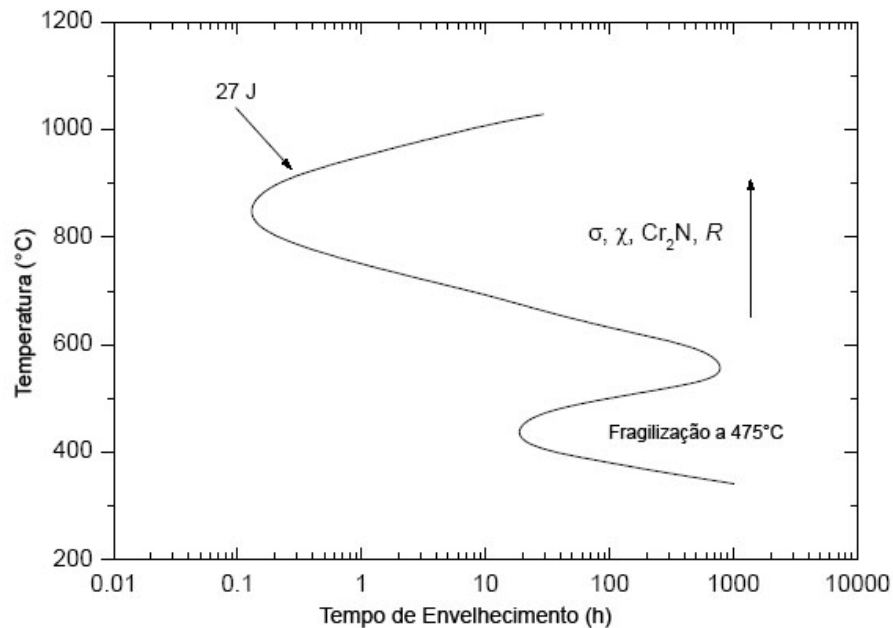


Fig 17 – Curva Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para o aço UNS S32750. A curva corresponde à energia absorvida no impacto de 27J indicando a taxa de fragilização em diferentes faixas de temperatura (SMUK, 2004).

## 2.4 CORROSÃO DOS AID E AISD

Os AID e AISD contêm elevados teores de elementos de liga, tais como Cr, Ni, Mo e N, os quais conferem a estes aços alta resistência à corrosão localizada e generalizada. Geralmente os meios nos quais estas classes de aços são aplicadas exigem principalmente resistência à corrosão intergranular e por pites (REICK et al., 1992). Apesar da composição química ser importante para o aumento da resistência à corrosão do material, existem outros fatores que não podem ser desconsiderados, tais como: precipitação de fases secundárias, tamanho de grão, qualidade superficial e etc. (SMUK, 2004).

### 2.4.1 Corrosão Generalizada

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex mostram excelente resistência à corrosão em soluções ácidas, alcalinas e em compostos orgânicos (VORONENKO, 1997), e quando são comparados com os aços inoxidáveis austeníticos e algumas ligas de níquel, estes apresentam menores taxas de corrosão (GUNN, 2003).

Como podemos ver na figura 18, que compara os AISD UNS S32750 e S32760 com os AID (UNS S38103, S32550) e uma liga de níquel (UNS N08020), em algumas condições os AISD apresentam menores taxa de corrosão que os AID e a liga de níquel N08020 em um meio contendo ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em soluções diluídas (<40%) e concentradas (>85%). Nesta figura podemos também observar que o cobre traz um efeito benéfico para utilização no meio ácido redutor, ou seja, obtém-se menores taxas de corrosão nos aços S32550 e S32760, que contém de 0,5 a 2% Cu, do que no aço S32750, que não contém cobre (GUNN, 2003).

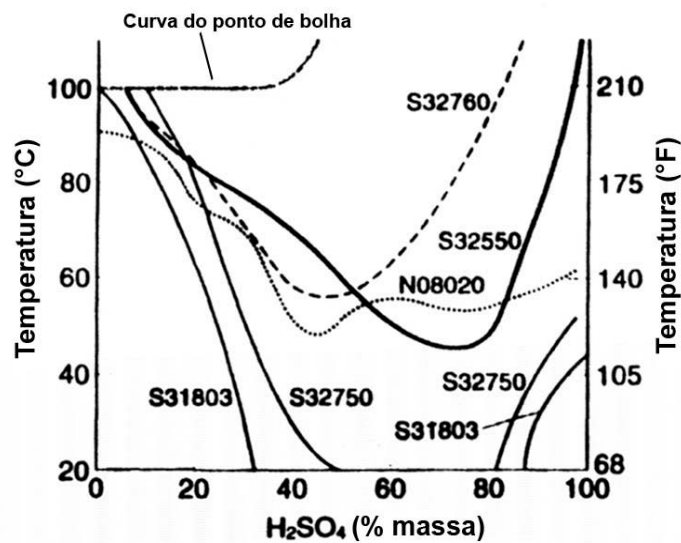


Fig 18 – Curvas de isocorrosão para a taxa de 0,1 mm/yr. Fluido estagnado de ácido sulfúrico (Modificado de GUNN, 2003).

Quando é analisado o desempenho dos aços inoxidáveis aplicados em meios contendo HCl, muitos destes demonstram que suas resistências são limitadas, mas podem ser aplicados em meios com baixa concentração. No entanto, a figura 19 mostra que o aço S32760 apresenta um bom desempenho, tornando-o uma excelente opção para várias aplicações que antes eram impróprias para aços inoxidáveis (GUNN, 2003).

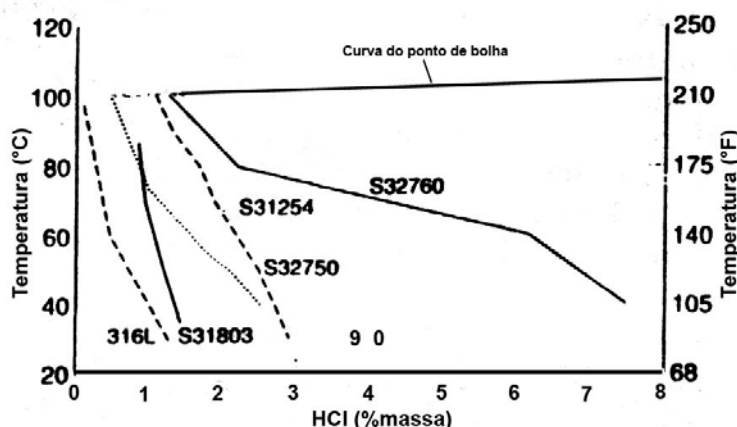


Fig 19 – Curvas de isocorrosão para a taxa de 0,1 mm/yr. Fluido estagnado de ácido clorídrico (GUNN, 2003).

Na aplicação em meios altamente oxidantes, como em ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), o aço inoxidável duplex apresenta um comportamento diferente. Neste meio, o Mo tem um efeito extremamente negativo, devendo ser limitado ao teor de 2% Mo. Por outro lado, o Cr tem um efeito benéfico neste meio (GUNN, 2003).

Os aços duplex têm sido aplicados com sucesso em meios cáusticos de baixa concentração (<30%), principalmente em indústrias de papel e alimentos, pois estes aços apresentam menores taxas de corrosão quando comparados com os AIA (GUNN, 2003).

Quanto à aplicação em meios ácidos orgânicos, os modernos AID apresentam uma excelente resistência em meio de ácido acético, onde o AIA AISI 304L sofre corrosão em elevadas temperaturas, podendo trincar em meios de alta concentração. Para o meio contendo ácido fórmico, muitos aços inoxidáveis e o titânio sofrem uma forte corrosão quando estão inseridos em meio de concentração moderada e elevada temperatura, mas o AISD S32750 é resistente até muito próximo do ponto de ebulição da solução. Quando a solução é uma

mistura de ácidos fórmico e acético, os AID apresentam excelentes propriedades, e o AISD S32750 mostra-se completamente resistente (GUNN, 2003).

## **2.4.2 Corrosão Localizada**

### **2.4.2.1 Corrosão por Pites**

Vários elementos de liga podem influenciar na resistência à corrosão por pites nos AID em meios contendo cloreto, mas os principais são: Cr, Mo e N (GUNN, 2003). Para se determinar quantitativamente o efeito destes elementos na resistência à corrosão por pites é utilizado a fórmula da Resistência Equivalente ao Pite (PRE) dada pela expressão (SEDRIS, 1996):

$$PRE_N = (\%Cr) + 3,3 \cdot (\%Mo) + 16 \cdot (\%N)$$

Outro elemento que pode até ser adicionado na expressão acima é o tungstênio. Este vem, comprovadamente, melhorando a resistência à corrosão por pites nos AID (PARK & KWON, 2002).

$$PRE_W = (\%Cr) + 3,3 \cdot (\%Mo + 0,5 \cdot \%W) + 16 \cdot (\%N)$$

No entanto, para os AID e AISD é necessário considerar o  $PRE_N$  separadamente para cada fase, pois um liga com  $PRE_N$  nominal alto pode apresentar uma baixa resistência à corrosão por pites, caso uma das fases esteja empobrecida de Cr, Mo, (W ou N). Este empobrecimento, muitas vezes, pode ser localizado (VANNEVIK *et al.*, 1996, WEBER & UGGOWITZER, 1998).

Um método experimental de se avaliar a resistência ao pite de um AID é a utilização da técnica eletroquímica de polarização cíclica (ASTM G61-86) em um meio de 3,5% NaCl. Neste ensaio é possível retirar um dado altamente importante, o potencial de pite ( $E_P$ ), que se trata do menor potencial, no qual, o pite se forma e cresce. O potencial de pite é influenciado por vários fatores, dentre eles o envelhecimento do material (figura 20), temperatura e



composição da solução na qual o material está sendo testado (MAKHLOUF et al., 2003; COMER & LOONEY, 2006), quantidades relativas das fases e condições de superfície (PETTERSSON & FAGER, 1994).

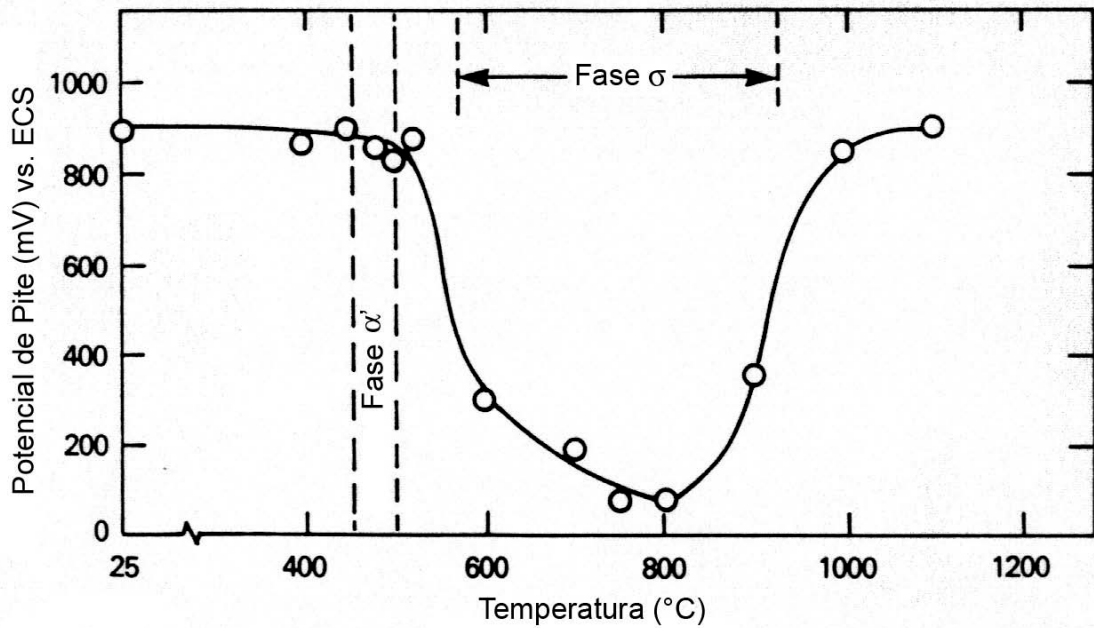


Fig 20 – Efeito da temperatura no tratamento isotérmico (durante 4 horas) no potencial de pite de um AISD Fe-26Cr-5,5Ni-1,5Mo-0,2N em um meio de 0,6M NaCl + 0,1M NaCH<sub>3</sub> a 25°C (SEDRIKS, 1996).

Como podemos observar na figura 20, o aço duplex sofre modificações em seu potencial de pite em algumas faixas de temperatura, mas a maior alteração se dá na faixa de precipitação da fase sigma, comprovando mais uma vez que esta fase é a mais prejudicial na resistência à corrosão por pites para os aços duplex e superduplex (POTGIETER, 1992).

### 2.4.2.2 Corrosão por fresta

Geralmente a resistência à corrosão por fresta esta relacionada com a resistência à corrosão por pites. A temperatura crítica de corrosão por fresta (CCT) é proporcional, porém menor que a CPT, como mostra a figura 21. Nos ensaios realizados para avaliar a corrosão por fresta, a tendência à corrosão é fortemente dependente dos parâmetros experimentais, tais como, qualidade da superfície e contato com materiais formadores de fresta (metal, vidros, plástico). Por esta razão é muito difícil reproduzir as condições experimentais, mesmo que a norma ASTM G48 seja utilizada (SMUK, 2004).

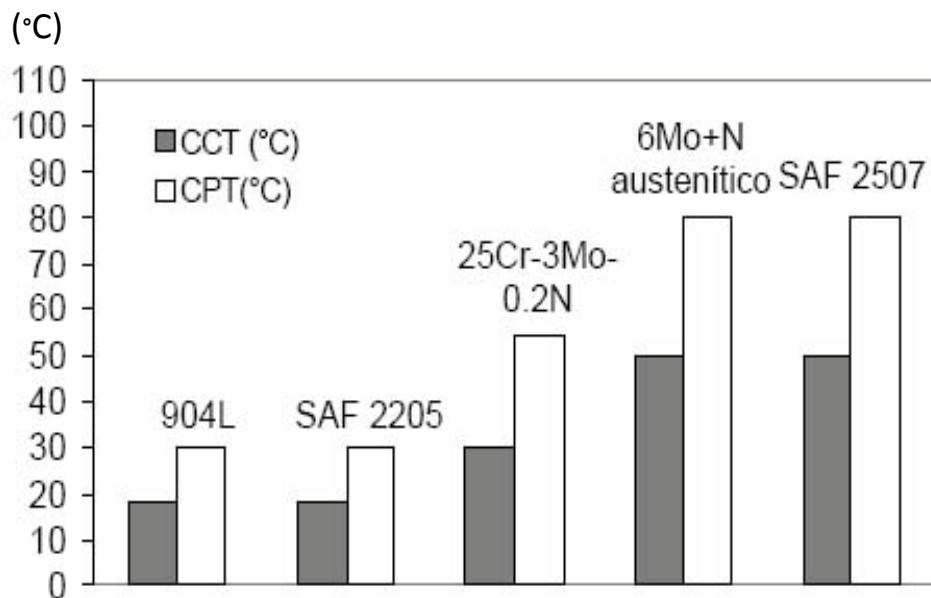


Fig 21 – CCT's e CPT's de alguns aços em meio de cloreto férrico 6% durante 24 horas de imersão (GIRALDI, 2001).

### 2.4.2.3 Corrosão Sob Tensão (CST)

Outra vantagem dos AID e AISD sobre os AIA é a elevada resistência à corrosão sob tensão (CST) em meios contendo cloretos (figura 22). Por exemplo, os AID (SAF 2304, SAF 2205, Sanicro 28) apresentam uma maior resistência a este tipo de falha quando comparado aos AIA (304/304L, 316/316L), enquanto que o AISD é praticamente imune à CST em temperaturas superiores a 250°C, em meios contendo 3% NaCl (GUNN, 2003). No entanto, caso a CST esteja combinada com corrosão localizada (por pites por exemplo), pode trazer a falha do material (LINTON *et al.*, 2004).

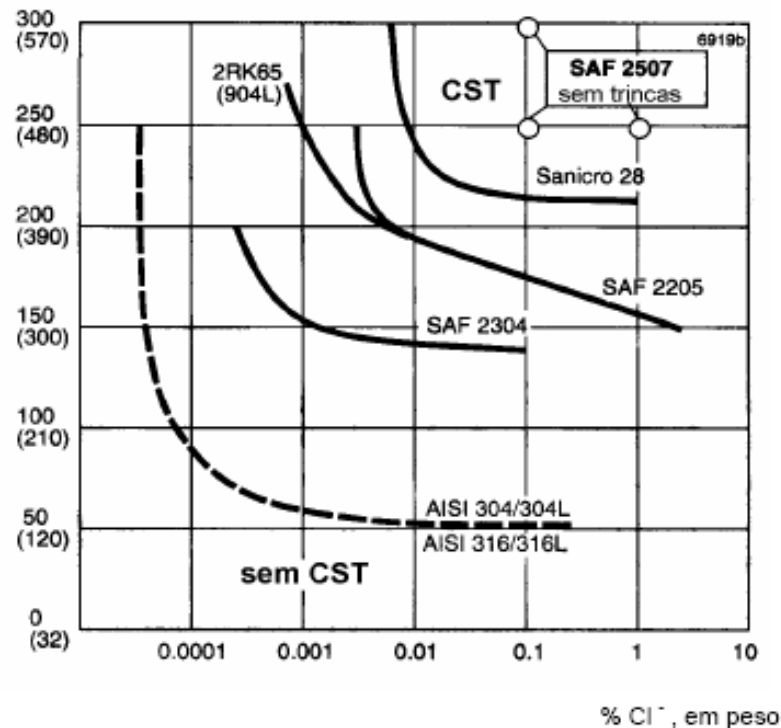


Fig 22 – Resistência à corrosão sob tensão (CST) em solução neutra contendo cloretos (aproximadamente 8 ppm de oxigênio). Abaixo das curvas não são observadas trincas de CST (FINZETTO *et al.*, 2006).

## 2.5 SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX

Os AID e AISD, durante a soldagem, solidificam-se como ferrita e durante o resfriamento (que é rápido) forma-se a austenita (figura 23). O controle da razão entre as fases austenítica e ferrítica ( $\alpha / \gamma$ ) deve ser aplicado de modo que se obtenha uma quantidade de  $\alpha$  entre 30 e 70%, garantindo assim uma boa resistência à corrosão, tenacidade e ductilidade. A razão  $\alpha / \gamma$  pode ser modificada das seguintes formas: mudança na composição química do metal de solda e variação da taxa de resfriamento (HILKES & BEKKERS, 1995).

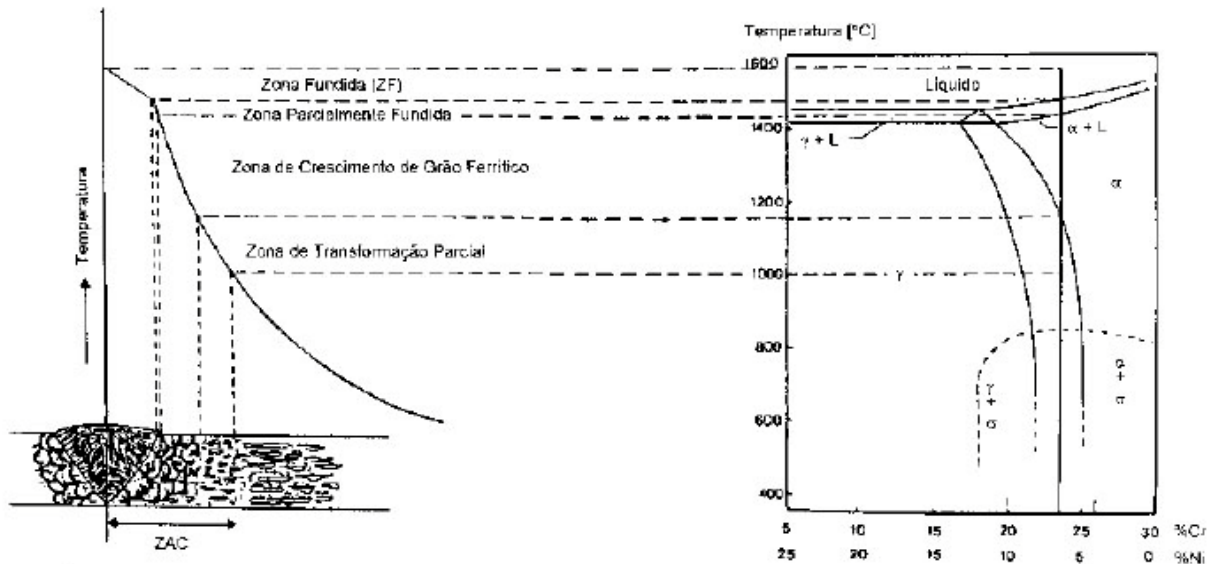


Fig 23 – Diagrama esquemático das mudanças estruturais ocorridas durante a soldagem de um AID (RAMIREZ, 2001).

### 2.5.1 Mudança na Composição Química do Metal de Solda

Uma das formas mais seguras para se obter balanço entre as fases é a mudança da composição química do metal de solda, que pode ser alcançado através do metal de adição (varetas ou eletrodos) e/ou por meio da aplicação de uma mistura de gases de proteção contendo uma certa percentagem de  $N_2$ .

Para superar o efeito do resfriamento rápido, que ocorre durante a soldagem e que geraria uma quantidade elevada de ferrita no metal de solda, utiliza-se um metal de adição com uma quantidade de Ni maior que a quantidade presente no metal base (GUNN, 2003; HILKES & BEKKERS, 1995). O uso de um metal de adição com elevado N (até 0,25%) também é largamente aplicado (GUNN, 2003).

A utilização da mistura de gases de proteção (Argônio + N<sub>2</sub>) vem sendo executada com intuito de se compensar perdas na fusão e até introduzir certa quantidade de nitrogênio no metal de solda. Isto confere um maior teor de austenita e, conseqüentemente, melhores propriedades na junta soldada. Como podemos observar na figura 24, um aumento na quantidade de N na mistura de proteção resulta em uma maior presença de nitrogênio no metal de solda do AID e AISD. O uso de uma mistura (Ar + N<sub>2</sub>) com o teor máximo de 2,5% N<sub>2</sub> é recomendada, pois teores mais elevados causam porosidade no metal de solda (ASM HANDBOOK, 2003; WIKTOROWICZ & CROUCH, 1999).

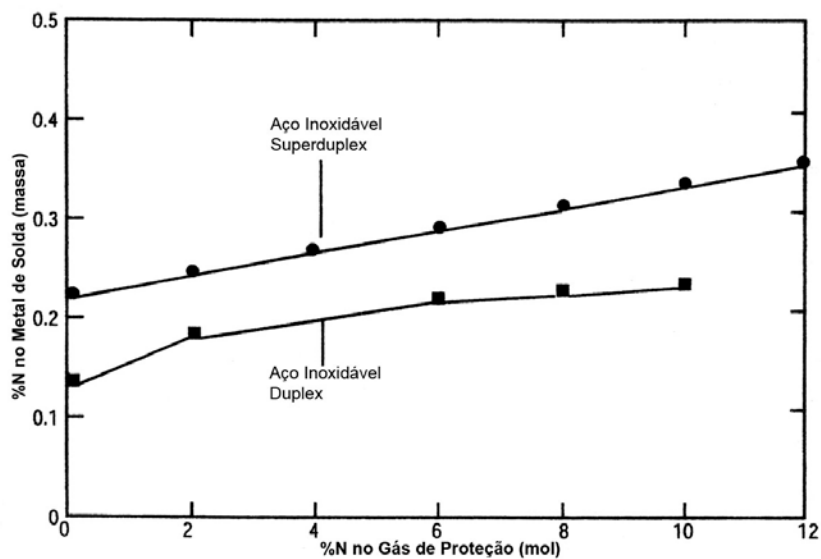


Fig 24 – Relação entre nitrogênio no gás de proteção e o nitrogênio no metal de solda em soldagem TIG para um AID e um AISD (WIKTOROWICZ & CROUCH, 1999).

### **2.5.2 Fatores que Afetam a Taxa de Resfriamento na ZAC e sua Influência na Microestrutura**

Um dos principais fatores que influenciam a formação de austenita no metal de solda e na zona afetada pelo calor (ZAC), é a taxa de resfriamento.

A taxa de resfriamento é afetada por vários parâmetros como configuração da junta, espessura do metal a ser soldado, temperaturas de pré-aquecimento, temperaturas interpasse e energia produzida pelo arco. Então, devido à complexidade do cálculo deste tempo, os procedimentos de soldagem apresentam apenas alguns parâmetros mais fáceis de serem controlados como aporte de calor e temperatura de interpasse.

A taxa de resfriamento na ZAC pode ser determinada por meio de expressões, tanto para chapa fina (equação 7) como para chapa grossa (equação 8). A diferenciação é feita pelo parâmetro  $\tau$  (equação 5) (ASM HANDBOOK, 2003).

$$\tau = e \sqrt{\frac{\rho C (T - T_0)}{H}} \quad \text{Se } \tau > 0,9 \rightarrow \text{regime de chapa grossa} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$e$  – Espessura (mm)

$\rho$  - Massa específica (g/mm<sup>3</sup>)

$C$  – Capacidade calorífica (J/g°C)

$T$  – Temperatura de interesse (°C)

$T_0$  – Temperatura de pré-aquecimento (°C)

$H$  – Aporte de calor (J/mm)

Quando o valor de  $\tau$  estiver no intervalo  $0,6 < \tau < 0,9$ , as equações 5 e 6 podem ser utilizadas apresentando um erro máximo de até 15%.

O aporte de calor (equação 6) é definido como a energia produzida pelo arco multiplicada pelo rendimento do processo ( $\eta$ ). Para o processo TIG o valor de  $\eta$  pode variar entre 0,22 e 0,75 dependendo do material, geometria da junta e polaridade (ASM HANDBOOK, 2003).

$$H = \frac{U \times I \times \eta}{v_s} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

H - Aporte de Calor (J/mm)

$v_s$  - Velocidade de soldagem (mm/s)

U – Voltagem (V)

I – Corrente (A)

$\eta$  - Rendimento do processo

$$v_R = 2\pi k \rho \left( \frac{e}{H} \right)^2 (T - T_0)^3 \quad \text{Chapa Fina} \quad \text{Equação 7}$$

$$v_R = \frac{2\pi k (T - T_0)^2}{H} \quad \text{Chapa Grossa} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$v_R$  - Velocidade de resfriamento na ZAC ( $^{\circ}\text{C/s}$ )

$k$  – Condutividade térmica do metal (J/mm s  $^{\circ}\text{C}$ )

$e$  – Espessura (mm)

$\rho$  - Massa específica ( $\text{g/mm}^3$ )

$C$  – Capacidade calorífica (J/g $^{\circ}\text{C}$ )

O que se pode tirar das equações acima é que a taxa de resfriamento é inversamente proporcional ao aporte de calor aplicado, ou seja, se aplicarmos um elevado aporte de calor teremos uma taxa de resfriamento baixa, que favoreceria o aparecimento de maior quantidade austenita no metal de solda, como também austenita secundária e fases intermetálicas na ZAC. O aporte de calor recomendado vai depender da classe do aço: para os AID é utilizado um valor entre 0,5 a 2,5 kJ/mm, para um material com 10 a 15mm de espessura, já para os AISD é recomendado limites de 0,5 a 1,5 kJ/mm (espessura de 15 a 20 mm), pois os maiores teores de elementos de liga favorecem a fase sigma neste material (GUNN, 2003; ASM HANDBOOK, 2003).

Os parâmetros de soldagem devem ser bem controlados de forma a garantir um resfriamento lento o suficiente para a formação da austenita e rápido o suficiente para evitar a formação das fases intermetálicas deletérias. Para garantir as condições citadas anteriormente, utilizam-se ábacos (nomogramas) com valores recomendados de aporte de calor para determinados tempos de resfriamento entre 1200 e 800°C, conhecido como ( $\Delta t_{12/8}$ ), para várias espessuras (figura 25). Este  $\Delta t_{12/8}$  pode variar de 4 a 15s, mas os limites de 3 a 5s são recomendados para os aços superduplex (GUNN, 2003).

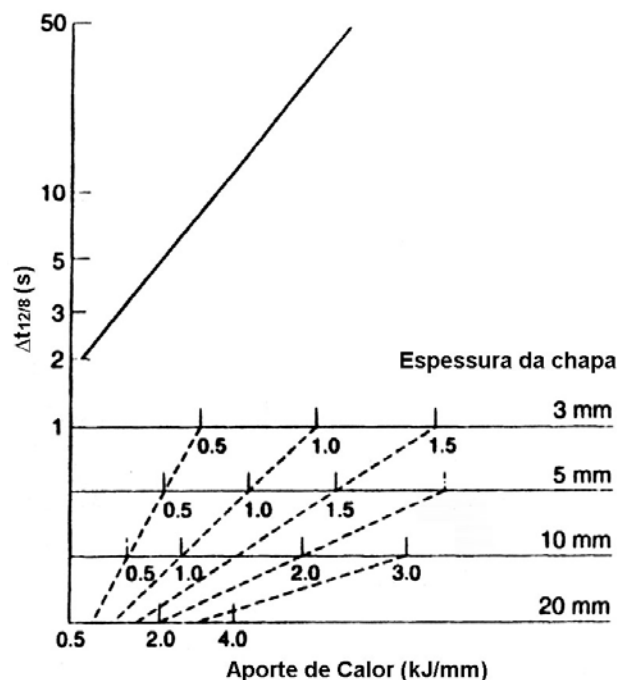


Fig 25 – Nomograma para predição do  $\Delta t_{12/8}$  para um aço inoxidável duplex (GUNN, 2003).



Integrando as equações 7 e 8 obteremos as equações para o cálculo do tempo de resfriamento entre 1200 e 800°C para chapas finas (equação 10) e grossas (equação 11).

$$v_R = \frac{dT}{dt} \Leftrightarrow t = \int \frac{dT}{v_R} \quad \text{Equação 9}$$

$$t_{T_2/T_1} \approx \frac{H^2}{\pi \bar{k} \rho C e^2} \left\{ \frac{1}{(T_1 - T_0)^2} - \frac{1}{(T_2 - T_0)^2} \right\} \quad \text{Chapa Fina Equação 10}$$

$$t_{T_2/T_1} \approx \frac{H}{2\pi \bar{k}} \left\{ \frac{1}{(T_1 - T_0)} - \frac{1}{(T_2 - T_0)} \right\} \quad \text{Chapa Grossa Equação 11}$$

Onde:

$t_{12/8}$  = Tempo de resfriamento entre 1200 e 800°C (s).

$k$  – Condutividade térmica do metal (J/mm s °C)

$e$  – Espessura (mm)

$\rho$  - Massa específica (g/mm<sup>3</sup>)

$C$  – Capacidade calorífica (J/g°C)

$T$  – Temperatura de interesse (°C)

$T_0$  – Temperatura de pré-aquecimento (°C)

$H$  – Aporte de calor (J/mm)

## 2.6 SUPER LIGAS À BASE DE NÍQUEL

As superligas de níquel, apresentam uma matriz superestável à base de Ni com uma estrutura CFC. Estas ligas são aplicadas em operações onde devem apresentar excelentes resistências mecânica e à corrosão em temperaturas elevadas. Apresentam elevada estabilidade superficial, característica melhorada com adição de Cr e/ou Al. São consideradas, por muitos metalurgistas, como as mais interessantes ligas existentes (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

Muitas superligas de Ni apresentam em sua composição 10 a 20% Cr, até 8% Al e Ti combinados, Co e pequenas quantidades de B, Zr, Mg e C. Outros elementos comumente adicionados são Mo, Nb e W, os quais aumentam a resistência mecânica por endurecimento por solução sólida e por formação de carbonetos. O Cr e Al são necessários para melhorar a estabilidade superficial por meio da formação dos compostos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente (ASM METALS HANDBOOK, 1990; SMC, 2006).

Algumas funções de vários elementos nas ligas à base de Ni são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 - Efeitos dos elementos nas ligas à base de níquel (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

Efeito	Elementos
Aumento de resistência por solução sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
Resistência à oxidação	Al, Cr
Formadores de MC	W, Ta, Ti, Mo, Ni
Formadores de $\text{M}_7\text{C}_3$	Cr
Formadores de $\text{M}_{23}\text{C}_6$	Cr, Mo, W
Formadores de $\text{M}_6\text{C}$	Mo, W
Formadores de M(CN)	C, N
Formadores de $\gamma'$ $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$	Al, Ti
Formadores de $\gamma''$ $\text{Ni}_3\text{Nb}$	Nb
Formam precipitados e/ou intermetálicos endurecedores	Al, Ti, Nb

### 2.6.1 Microestruturas

As superligas de níquel geralmente apresentam uma matriz austenítica ( $\gamma$ ): CFC, não magnética, capaz de dissolver uma alta porcentagem de elementos em solução sólida (Co, Fe, Cr, Mo e W). Durante o envelhecimento ou resfriamento lento podem surgir precipitados que endurecem o material. Os precipitados mais usuais são:

- $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ , Ti): cúbico de faces centradas (CFC), que se precipita de forma coerente com a matriz  $\gamma$  (figura 26). Esta fase é requerida para melhorar a resistência mecânica em altas temperaturas e resistência a fluência. É estável em uma faixa estreita de composição, como pode ser observado na figura 27 (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

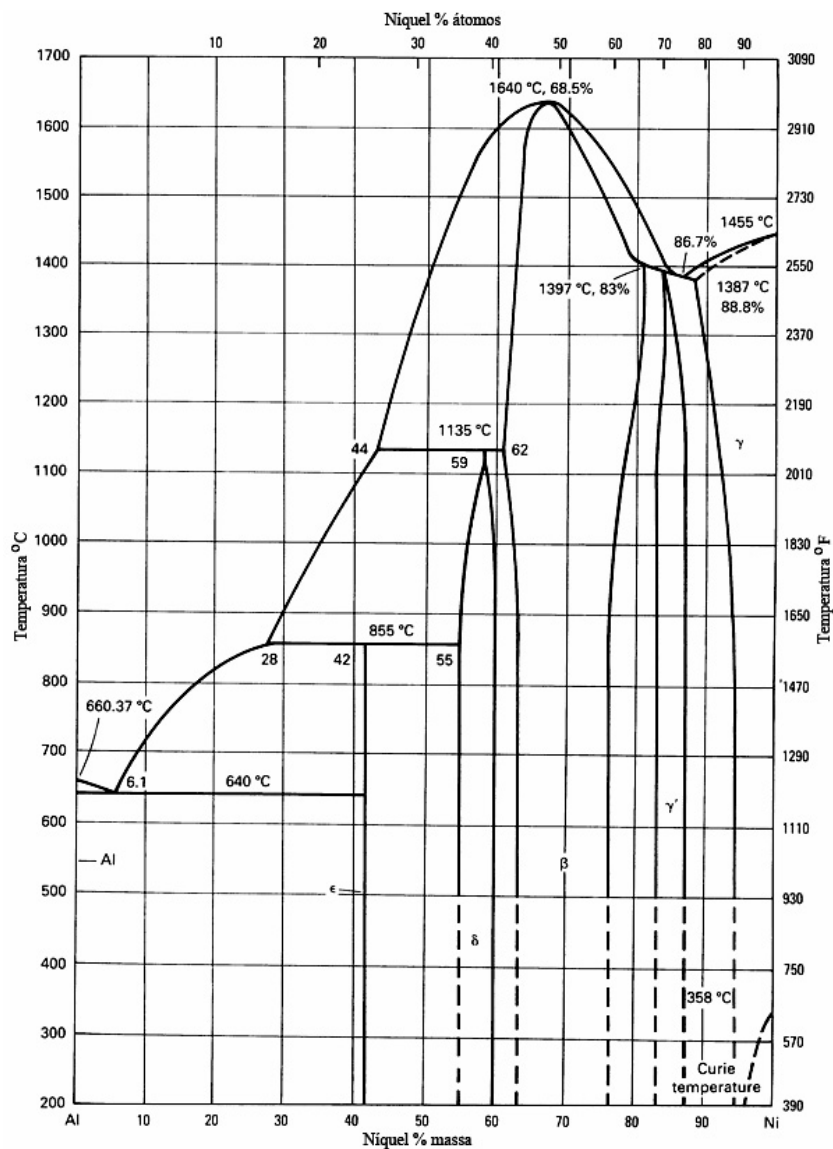


Fig 26 – Diagrama de fases Níquel-Alumínio (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

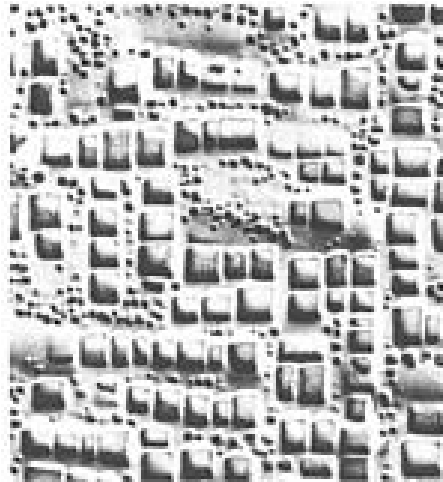


Fig 27 – Fase  $\gamma'$  na liga Udimet 700 em forma de cubos, 6800X (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

- $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ): Tretagonal de corpo centrado, precipita-se de forma coerente com a matriz  $\gamma$  na presença de ferro na composição. Na ausência de Fe na composição, esta fase precipita-se com estrutura ortorrômbica. Esta fase confere ao material elevada resistência em baixas e médias temperaturas, mas se torna instável acima de  $650^\circ\text{C}$ . Na figura 28 é apresentado um diagrama TTT de precipitação das fases presentes no Inconel 718 (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

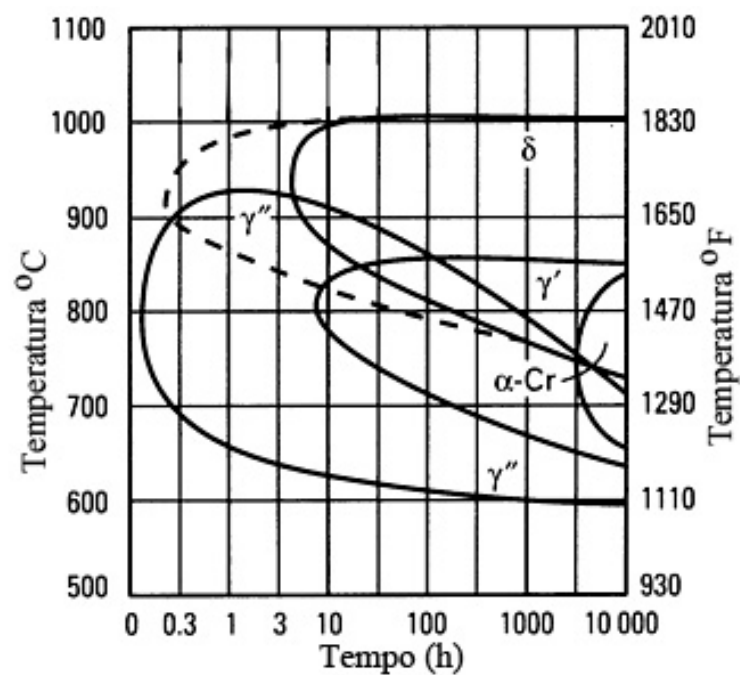


Fig 28 – Diagrama TTT da liga Inconel 718 (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

- Carbonetos: quando adicionado na quantidade de 0,002 a 0,2% em massa, o C se combina com elementos reativos, como Ti, Ta e Nb para formar carbonetos da forma MC. Durante tratamentos térmicos ou em serviço, estes carbonetos MC tendem a se decompor e gerar outros carbonetos, como  $M_{23}C_6$  e/ou  $M_6C$ , que se formam preferencialmente no contorno de grão. Na figura 29 são mostrados carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e MC presentes na liga Waspaloy (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

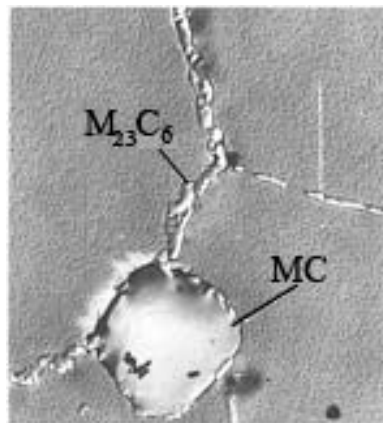


Fig 29 – Microestrutura da liga Waspaloy com a presença de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e MC, 3400X (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

- Boretos: aparecem em baixas densidades e geralmente segregam nos contornos de grãos. Pequenas quantidades de boro conferem melhorias na resistência à ruptura a fluência das superligas. São precipitados duros, do tipo  $M_3B_2$  de estrutura tetragonal.
- Fases do tipo (TCP –Topologically close packed): São conhecidas como fase  $\sigma$ ,  $\mu$  e Laves, que podem se formar em algumas composições e certas condições. Têm formatos de placas e agulhas, causam uma redução na resistência à ruptura e ductilidade. A elevada dureza e o formato de placas da fase  $\sigma$  causam um trincamento prematuro do material, conduzindo a uma fratura frágil à baixa temperatura, embora mantenha o limite de escoamento inalterado. O maior efeito está na resistência à ruptura a temperaturas elevadas, como pode ser observado na figura 30.

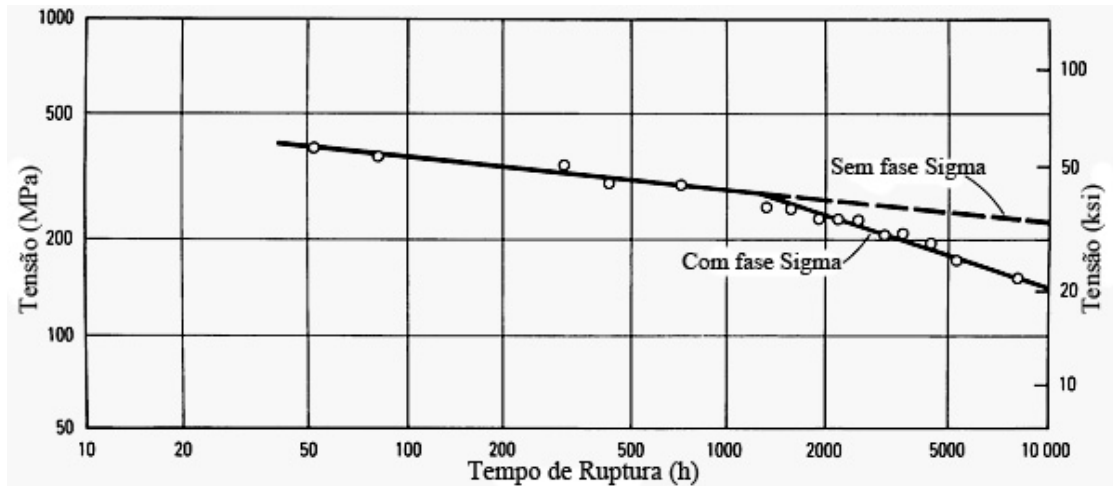


Fig 30 – Curva da tensão *versus* tempo de ruptura a 815°C para a liga Udimet 700 (ASM METALS HANDBOOK, 1990).

## 2.6.2 Propriedades Mecânicas

Como comentado anteriormente, as ligas de níquel apresentam boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. Dessa forma, para exemplificar melhor estas características, serão apresentados gráficos experimentais de ligas específicas, como por exemplo, a liga comercial Inconel® 625.

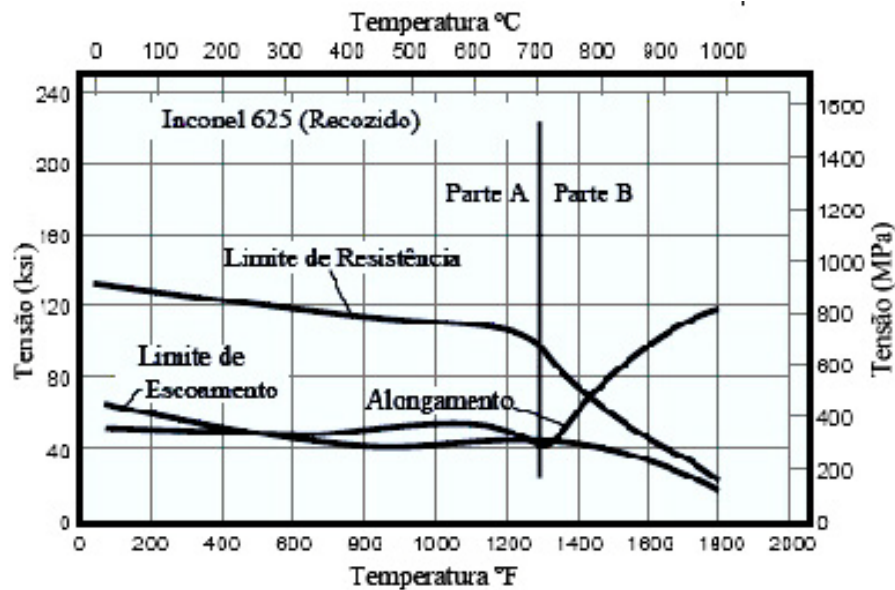


Fig 31 – Curvas das propriedades mecânicas em função da temperatura para a liga Inconel 625 (Modificado de SMC, 2001).

Podemos observar na figura 31 que existe uma grande estabilidade (com pequena variação) nas propriedades de limite de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento numa faixa larga de temperatura (parte A). Na parte B é observada uma maior variação nas propriedades em questão. No entanto, mesmo apresentado uma redução no limite de resistência à tração e no limite de escoamento, estas ligas fornecem um nível elevado e suficiente nos valores destas propriedades, o que as tornam bastante interessantes (SMC, 2001).

Quando exposto em faixa intermediária de temperaturas (650-870°C), um endurecimento é alcançado na liga 625. Para demonstrar esta reação, amostras de um material recozido foram expostas em 649°C, 760°C e 871°C durante 2000 horas. O efeito da exposição nas propriedades do material é mostrado na tabela 4 (SMC, 2006).

Tabela 4 – Efeitos da temperatura nas propriedades mecânicas da liga Inconel exposto por 2000 horas (SMC, 2006).

Temperatura de Exposição (°C)	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
Não exposto	965,3	479,2	54
649	1213,5	872,2	30
760	1123,8	737,7	26
871	992,8	528,8	37

As ligas de níquel apresentam excelente resistência à fadiga. O Inconel<sup>®</sup> 625 apresenta limite de fadiga (obtido para 10<sup>8</sup> ciclos) igual a 621MPa (90ksi) na temperatura ambiente em corpo de prova padrão. Em corpo de prova entalhado o limite de fadiga cai para 242MPa (35ksi). Outra vantagem destas ligas é que, como pode ser observado na figura 32, o limite de resistência à fadiga se mantém em níveis aceitáveis com o aumento da temperatura de serviço.

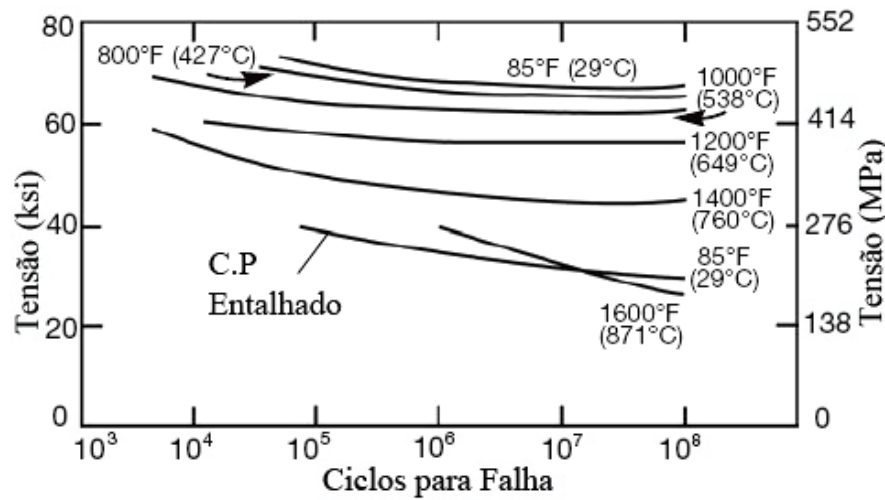


Fig 32 – Curvas de fadiga a elevadas temperaturas para a liga Inconel 625 (SMC, 2006).

O Inconel<sup>®</sup> 625 apresenta excelentes ductilidade e tenacidade em baixas temperaturas. Dados de testes de impacto e tração da temperatura ambiente (29°C), -79°C e a -196°C são apresentados na tabela 5 e figura 33. Com estes resultados, é comprovada a qualidade desta liga para utilização criogênica.

Tabela 5 – Energia absorvida em baixas temperaturas (SMC, 2006).

Temperatura do Teste (°C)	Orientação	Energia Absorvida (J)
29	Longitudinal	65, 66 e 68
	Transversal	62, 66 e 70
-79	Longitudinal	53, 57 e 60
	Transversal	53, 57 e 60
-196	Longitudinal	47, 47 e 48
	Transversal	42, 43 e 49



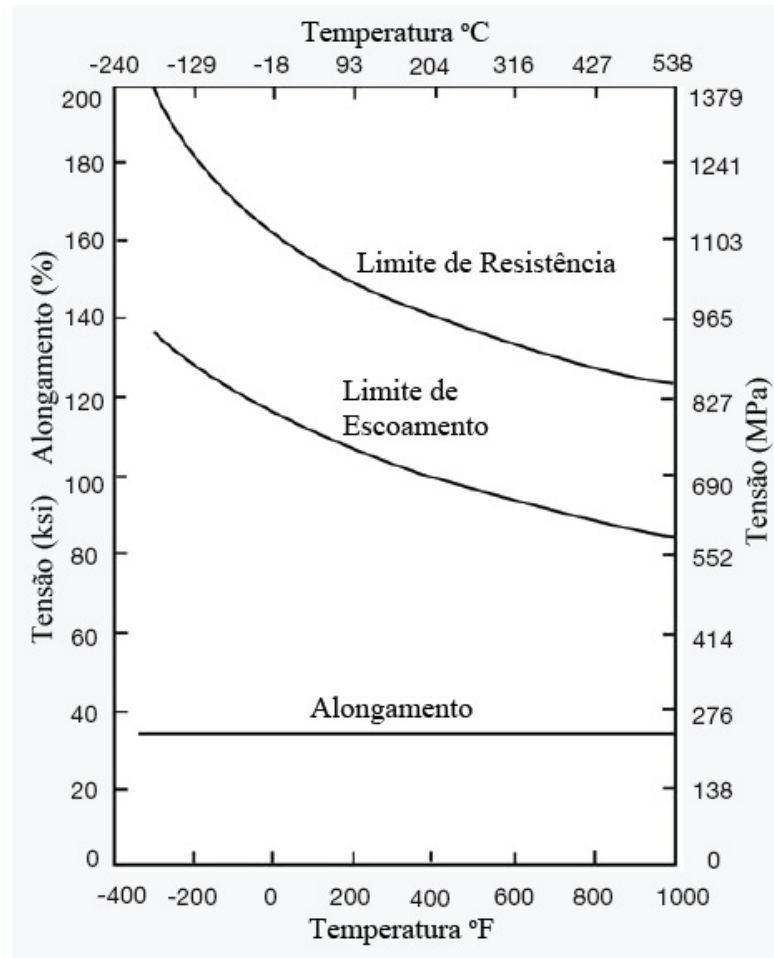


Fig 33 – Curvas de propriedades à tração de baixas a elevadas temperaturas para a liga Inconel 625 (SMC, 2006).

Uma propriedade capaz de mensurar o quanto as ligas de níquel são excelentes para trabalhos em elevadas temperaturas é a resistência a fluência, ou seja, o efeito da temperatura na capacidade do material suportar carregamento por tempos longos. Na figura 34 pode ser observado o comportamento da tensão de ruptura em função do tempo na liga Inconel 625.

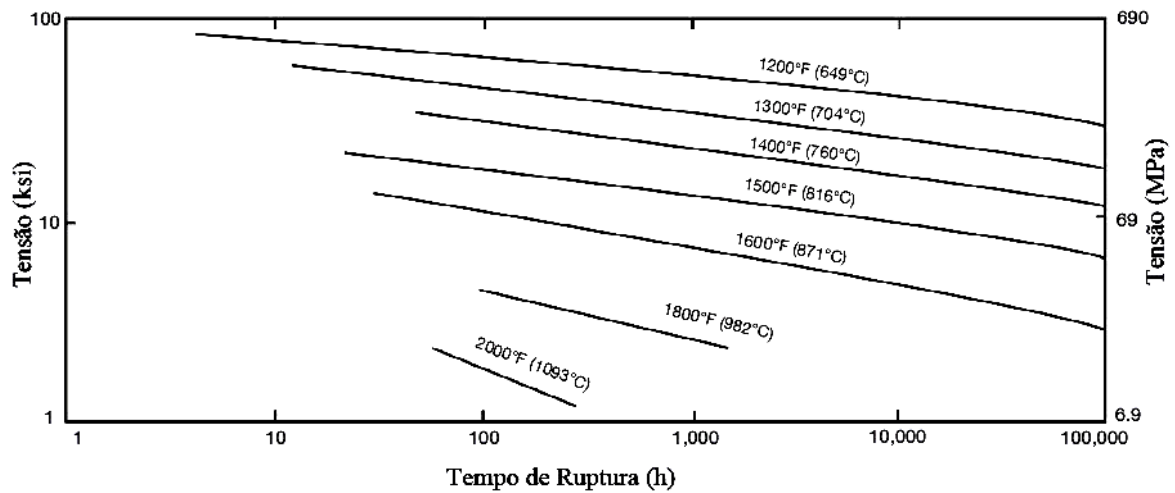


Fig 34 – Curvas de ruptura a elevadas temperaturas para a liga Inconel 625 (SMC, 2006).

### 2.6.3 Resistência à Corrosão

Corrosão pode ser classificada em vários tipos. Algumas formas serão discutidas, geralmente em relação aos seus efeitos sobre as ligas à base de níquel. É notado que estes tipos de corrosão podem ser iniciadas e propagadas por vários mecanismos diferentes.

#### 2.6.3.1 Corrosão Generalizada ou Uniforme

Quando a corrosão ocorre uniformemente sobre toda superfície de um material metálico, este ataque é classificado como corrosão generalizada ou uniforme. Este tipo de corrosão pode ser previsto, permitindo tolerâncias para serem utilizadas em projeto de equipamentos.

Para todos os tipos de corrosão, muitos fatores podem influenciar na taxa de corrosão. O meio corrosivo é o fator mais importante sobre a corrosão. A acidez, temperatura, concentração, movimento relativo à superfície metálica, grau de oxidação e aeração, e a presença ou ausência de inibidores ou aceleradores devem ser consideradas. Muitos desses fatores interagem e frequentemente esta interação é muito complexa.

A figura 35 apresenta esquematicamente materiais resistentes a meios oxidantes e a meios redutores. Materiais ideais são aqueles que apresentam alto desempenho em ambos os meios. Ligas Ni-Cr-Mo (Incoloy 825, Inconel 625 e C-276) apresentam excelente resistência nestes meios. Nesta família de ligas, o Inconel 686 apresenta maior resistência nas condições abaixo.

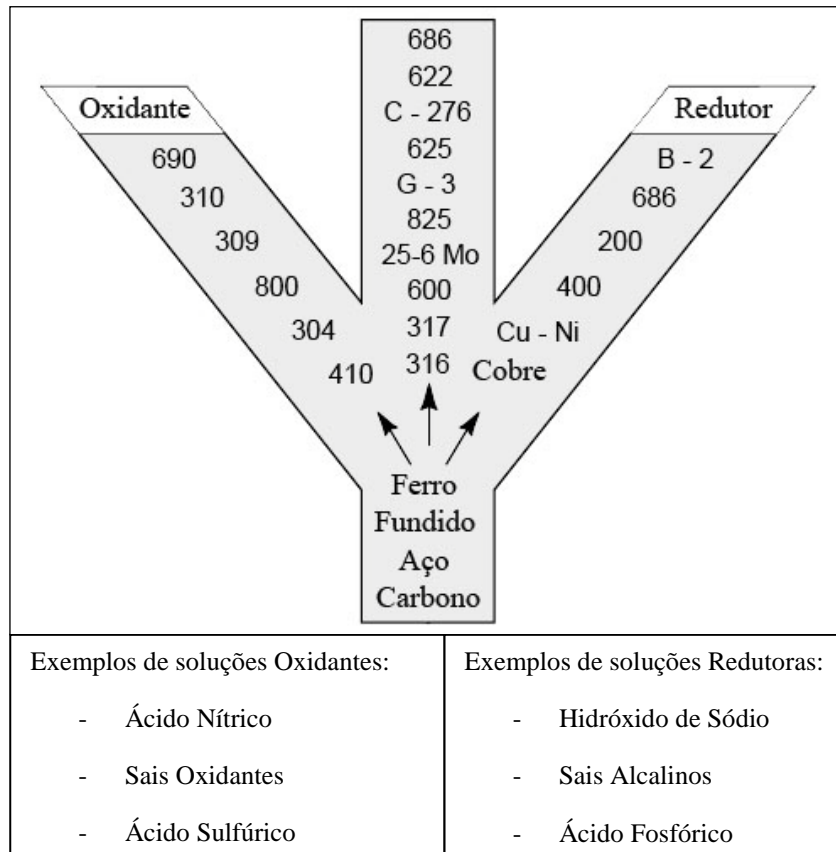


Fig 35 – Curva Y de corrosão (SMC, 2008).

Na tabela 6 são mostrados valores comparativos de taxas de corrosão em meios ácidos. Os diagramas de isocorrosão para a liga Inconel 686 em meios de ácidos clorídrico e sulfúrico estão representados nas figuras 36 e 37, respectivamente.

Tabela 6 – Taxas de corrosão comparativas em meios ácidos, em mpy (SMC, 2004).

Liga	1,5% HCl (Ebulição)	80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (93°C)	90% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (93°C)
Incoloy 25-6Mo	218	> 100	> 100
Inconel 625	350	> 100	> 100
Inconel C-276	32	24	18
Inconel 22	< 2	69	20
Hastelloy C-2000	5	47	15
VDM 59	2	88	72
Inconel 686	2	29	8

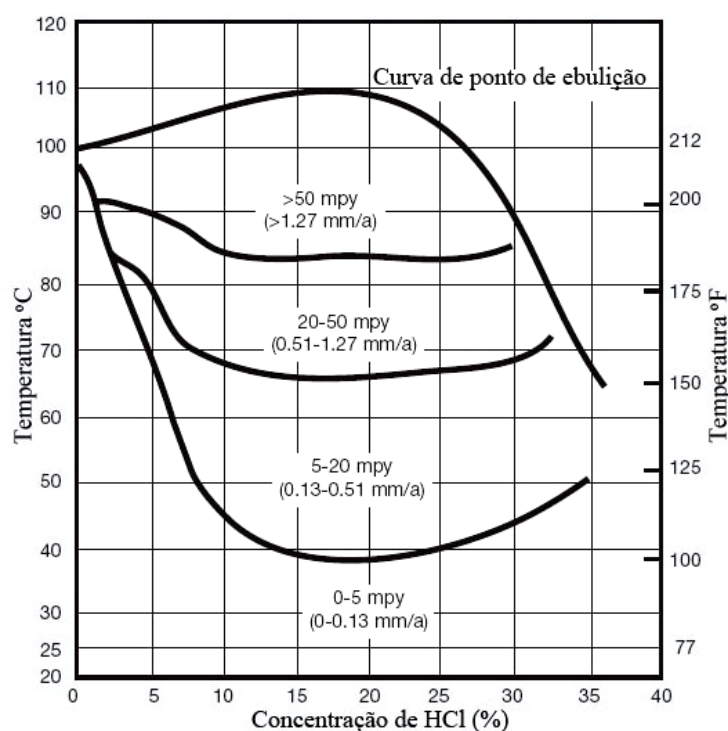


Fig 36 – Curvas de isocorrosão para corrosão para o Inconel 686 em meio de ácido clorídrico (SMC, 2004).

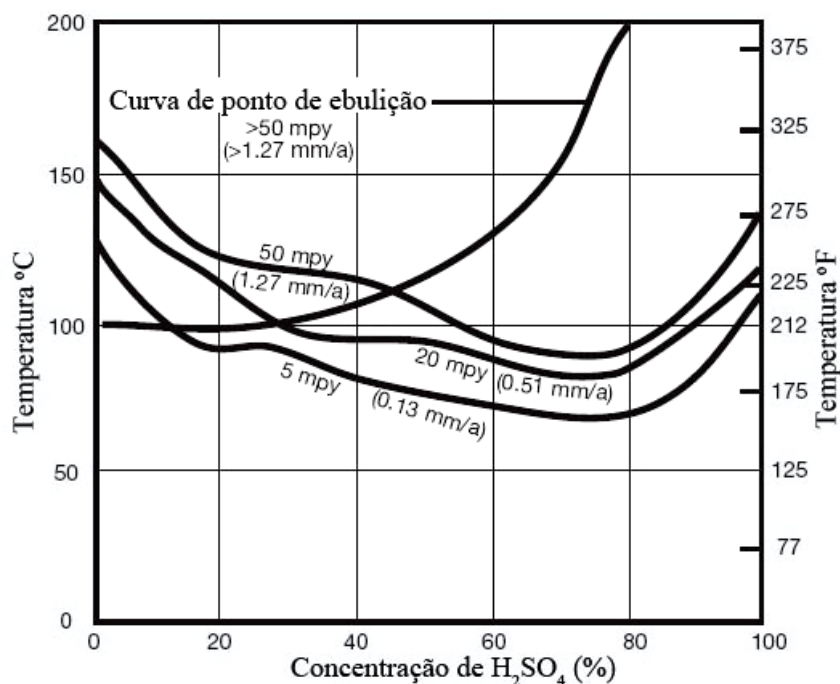


Fig 37 – Curvas de isocorrosão para corrosão para o Inconel 686 em meio de ácido sulfúrico (SMC, 2004).

### 2.6.3.2 Corrosão Localizada

Este tipo de corrosão é altamente danoso ao material, pois se opõe ao conceito de uma corrosão permitida ou tolerada. Alguns dos principais tipos de corrosão localizada são a corrosão por pites, a corrosão em frestas (crévice) e a corrosão microbiológica.

#### 2.6.3.2.1 Corrosão por Pites

Enquanto que a corrosão generalizada ataca uma superfície metálica de um componente de forma lenta, a corrosão por pite se propaga através da espessura de forma relativamente rápida, podendo causar uma falha prematura.

Uma forma de comparar as resistências à corrosão por pites de diversas ligas é através do PRE. São esperadas maiores resistências à corrosão por pites daquelas ligas que

apresentam maiores valores de PRE. No entanto, as equações 1 e 2 (item 1) são geralmente usadas para comparar aços inoxidáveis. Outra expressão (equação 12) é geralmente utilizada para mensurar a resistência das ligas à base de níquel. A adição do fator do nitrogênio na equação 10 permitirá o cálculo dos PRE's tanto para ligas austeníticas à base de ferro, quanto para ligas à base de níquel (equação 13), que estão mostrados na tabela 7 (SMC, 2004).

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 1,5(\% \text{Mo} + \% \text{W} + \% \text{Nb}) \quad \text{Equação 12}$$

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 1,5(\% \text{Mo} + \% \text{W} + \% \text{Nb}) + 30(\% \text{N}) \quad \text{Equação 13}$$

Tabela 7 – Valores de PRE para ligas resistentes à corrosão (SMC, 2008).

Liga	Ni	Cr	Mo	W	Nb	N	PRE
AISI 316	12	17	2,2	-	-	-	20,4
AISI 317	13	18	3,8	-	-	-	23,7
Incoloy 825	42	21,5	3	-	-	-	26,0
Incoloy 25-6Mo	25	20	6,5	-	-	0,20	35,8
Inconel 625	62	22	9	-	3,5	-	40,8
Inconel 686	58	20,5	16,3	3,5	-	-	50,8

Adicionalmente ao PRE, a Temperatura Crítica de Corrosão por Pite (CPT) é utilizada para avaliar a resistência ao pite do material. A CPT de uma liga pode ser determinada utilizando-se pelo menos 3 métodos, descritos a seguir:

- i. Utilizando os ensaios de imersão em solução de cloreto férrico da norma ASTM G48. São realizados diversos ensaios em temperaturas fixas. A CPT é a temperatura mais baixa em que se detectam pites no material.
- ii. Utilizando ensaios de polarização cíclica, com temperatura fixa, em solução de NaCl. Potenciais de pites da ordem de  $1,0 V_{ECS}$  são medidos em baixas temperaturas. Com o aumento de temperatura de teste, deve-se observar a queda brusca do potencial de pite a partir de uma dada temperatura, ou seja, a partir do CPT.
- iii. Através de um único ensaio eletroquímico onde se mantém o valor de potencial fixo ( $700mV_{ECS}$ , por exemplo) e se aumenta a temperatura com o auxílio de um banho maria. Monitorando-se a corrente de corrosão e a temperatura, é

possível detectar a temperatura (CPT) em que ocorre o aumento acentuado da corrente devido à formação dos pites. Este ensaio é padronizado pela norma ASTM G150-99, que recomenda uma solução de 1M NaCl para sua realização.

A CPT pode ser estimada, para ligas à base de Ni e à base de Fe, pela equação 14 (SMC, 2008).

$$\text{CPT } (^{\circ}\text{C}) = 2,5(\% \text{Cr}) + 7,6(\% \text{Mo}) + 31,9(\% \text{N}) - 41,0 \quad \text{Equação 14}$$

A CPT requerida para aplicação específica será determinada pelas condições e requisitos do serviço. Pode-se citar como exemplos, o mínimo aceitável para aplicação no Mar do Norte como sendo 40°C, e em indústrias de celulose, 50°C. Alguns valores de CPT são mostrados na tabela 8 (SMC, 2008).

Tabela 8 – Valores de CPT e CCT para ligas resistentes à corrosão determinada pela norma ASTM G-48, métodos C e D, numa solução de 10% FeCl<sub>3</sub> (SMC, 2008).

Liga	CPT (°C)	CCT (°C)
AISI 316	20	< 0
Incoloy 825	30	5
Incoloy 25-6Mo	70	30
Inconel 625	> 85	35
Inconel 686	> 85	> 85

### 2.6.3.2.2 Corrosão por Fresta

A corrosão em fresta, como o nome indica, ocorre no interior de frestas estreitas que se encontram na junção formada entre duas peças metálicas, que podem ser do mesmo material, ou entre um metal e um não metal (polietileno, por exemplo), onde existe uma solução que não se renova ou se renova lentamente.

A CCT de uma liga pode ser determinada utilizando o método C da norma ASTM G-48, método D. A CCT pode ser estimada, para ligas à base de Ni e à base de Fe, pelas

equações empíricas 15 e 16, respectivamente (SMC, 2008). Alguns valores de CCT são mostrados na tabela 8 (SMC, 2008). Note-se que eles são bem inferiores aos valores de CPT.

$$\text{CCT } (^{\circ}\text{C}) = 1,5(\% \text{Cr}) + 1,9(\% \text{Mo}) + 4,9(\% \text{N}) + 8,6(\% \text{W}) - 36,2 \quad \text{Equação 15}$$

$$\text{CCT } (^{\circ}\text{C}) = 3,2(\% \text{Cr}) + 7,6(\% \text{Mo}) + 10,5(\% \text{N}) - 81,0 \quad \text{Equação 16}$$

### 2.6.3.3 Corrosão sob Tensão - CST

Para ocorrer a corrosão sob tensão (*Stress-Corrosion Cracking – SCC*) é necessária a combinação de três fatores - tensão superficial de tração, material susceptível e meio específico – a alteração ou eliminação de uma dessas etapas pode prevenir este ataque. Em casos onde a liga e o meio não podem ser modificados, a tensão superficial trativa deve ser eliminada (SMC, 2004).

Esta tensão é usualmente eliminada por tratamento térmico. No entanto, este procedimento torna-se inaplicável para grandes equipamentos e estruturas, pois elevaria enormemente o custo da operação. Uma forma bastante eficiente encontrada para minimizar o problema das tensões trativas, é o processo de jateamento (*shot peening*). Este processo induz tensões superficiais compressivas, e com isso, favorece uma pequena taxa de corrosão do material (SMC, 2004).

Em meios contendo cloretos, o aumento da quantidade de níquel na liga é usado para prevenir a CST. A figura 38 mostra que ligas contendo mais que 45% de Ni são altamente resistentes a CST em meios contendo cloretos. As ligas à base de níquel também apresentam elevadas resistências em outros meios: cáusticos, ácido politiônico, ricos em enxofre em alta pressão (e.g. poço profundo de gás rico em enxofre).



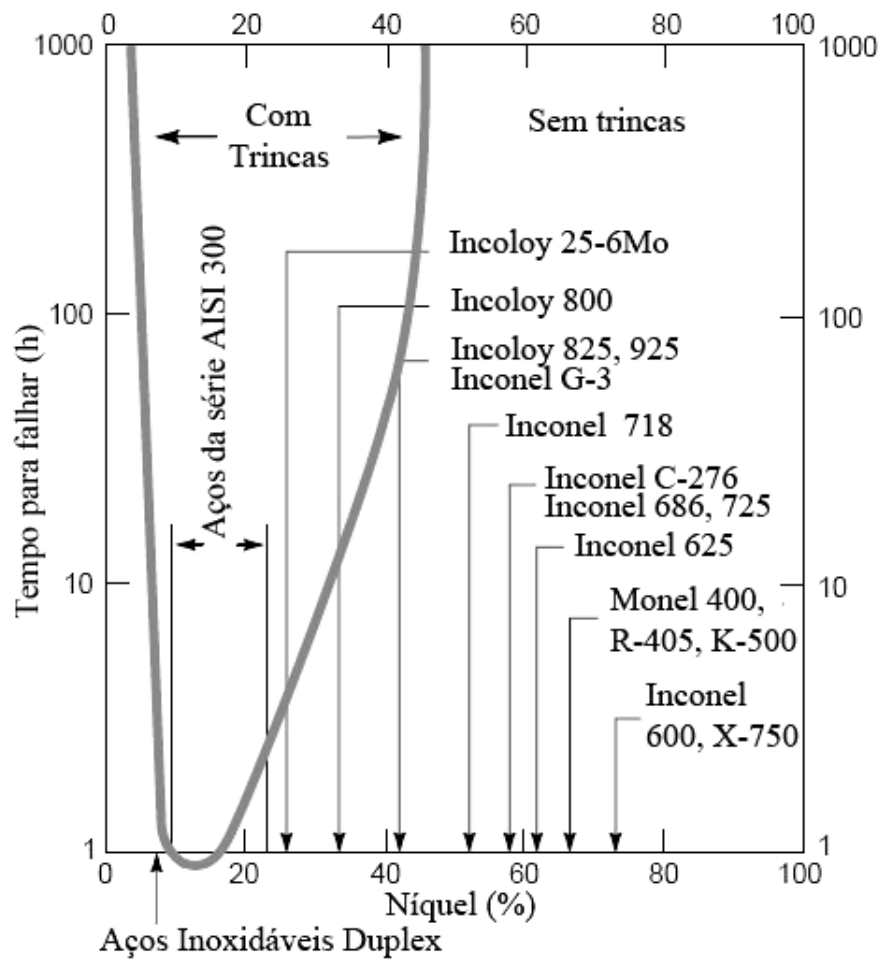


Fig 38 – Indicador de susceptibilidade à CST em meio de cloretos. Solução em ebulição de 42% de cloreto de magnésio (SMC, 2004).

#### 2.6.3.4 Soldagem

Como as juntas soldadas apresentam estruturas fundidas, elas se comportam em meios corrosivos de forma diferente dos materiais trabalhados com a mesma composição.

As ligas Ni-Cr-Mo, quando soldadas, sofrem segregação de elementos durante a solidificação. Elementos de alto ponto de fusão, como Mo e W, solidificam antes dos elementos de baixo ponto de fusão, como Ni e Cr. Assim, surgem gradientes de composições ao longo dos cordões de solda. Com estes gradientes de composição, várias regiões da solda reagem diferentemente ao meio corrosivo. As regiões empobrecidas de elementos de liga sofrem preferencialmente o efeito da corrosão. Para contornar este problema, na soldagem de ligas resistentes à corrosão, quando possível, metais de adição com elevados teores de elementos de liga são utilizados. Por exemplo, quando a liga Inconel 622 é soldada com o metal de adição com composição química mais rica de elementos de liga (e.g. Inco-weld 686CPT), é observado uma elevada resistência a corrosão (figura 39). O mesmo efeito não é observado na figura 40, quando é utilizado um metal de adição com mesma composição química (SMC, 2004; THORTON & COOPER, 2004).

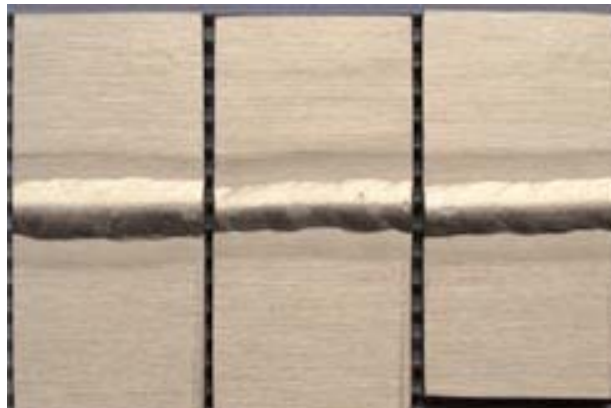


Fig 39 – Inconel 622 soldado com INCO-WELD 686CPT (THORTON & COOPER, 2004).

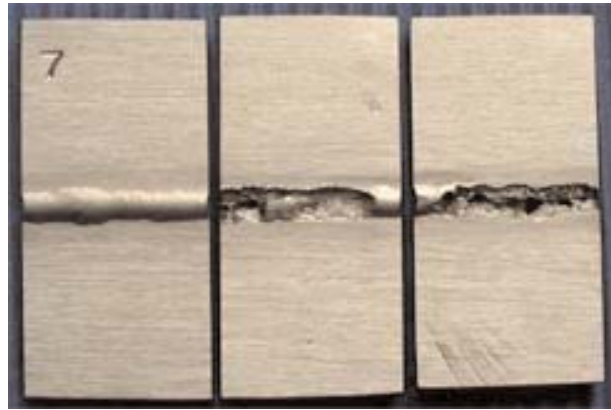


Fig 40 – Inconel 622 soldado com o metal de adição de Inconel 622 (THORTON & COOPER, 2004).

# CAPÍTULO 3

## **3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **3.1 MATERIAIS COMO RECEBIDO**

#### **3.1.1 Metal base**

O material base (UNS S32750), cuja composição química é apresentada na tabela 9, foi fornecido com tratamento de solubilização a 1120°C e resfriamento em água. Este aço apresenta limite de escoamento de 608 MPa, limite de resistência de 879 MPa e alongamento de 33,5%.

Tabela 9 – Composição química do metal base UNS S32750 em % mássica.

Material	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu
UNS S32750	0,02	0,83	0,34	0,026	0,003	24,57	3,75	6,68	0,28	0,25

### 3.1.2 Metal de Adição

Os arames em estudo foram fornecidos por três fabricantes. As composições químicas são apresentadas na tabela 10, com a presença de S e P em forma de impurezas. Todos estes arames são comumente utilizados para soldagem de aços inoxidáveis superduplex nas indústrias.

Tabela 10 – Composição química dos metais de adição em % mássica.

Eletrodo	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	N	Cu	W
Böhler	0,021	0,82	0,32	25,05	3,62	9,03	0,244	0,54	0,67
Sandvik	0,013	0,39	0,38	25,06	3,96	9,36	0,244	0,10	
Kestra	0,02	0,70	0,20	25,60	3,20	5,20	0,17	1,7	

### 3.1.3 Raiz

Com intuito de simular as condições reais de um passe de raiz, foram preparadas amostras com a mistura do metal base com os metais de adição (MA) de forma a atingir uma diluição de 40%. Este valor de diluição foi escolhido por ser um valor típico para o processo TIG nos passes de raiz em juntas tubulares multipasse. A tabela 11 apresenta os valores das composições químicas das raízes, com a presença de S e P em forma de impurezas.

Tabela 11 – Composição química das amostras simulando o passe de raiz com diluição de 40% em % mássica.

Raiz	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	N	Cu	W
Böhler	0,020	0,824	0,328	24,85	3,672	8,09	0,250	0,324	0,402
Sandvik	0,015	0,566	0,364	24,86	3,876	8,288	0,250	0,06	0
Kestra	0,02	0,752	0,256	25,18	3,42	5,792	0,206	1,02	0

### 3.2 FUSÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de aproximadamente 20g e 40g foram fundidas em um forno a arco (figura 41-A), pertencente ao Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos da UFF, sob atmosfera de argônio puro. Após a fusão, as amostras foram resfriadas rapidamente em um cadinho de cobre resfriado a água (figura 41-B).



Fig 41: (A)- Forno a arco elétrico, (B)-Cadinho de cobre resfriado à água.

Após a fusão, as amostras de 20g foram fatiadas para os ensaios de metalografia, polarização cíclica, temperatura crítica de pite e magnetização de saturação.

As amostras fundidas de 40g foram apenas dos metais de adição. Estas foram destinadas a ensaios de perda de massa de acordo com a norma ASTM G48-00, a ser discutido na seção 3.6.2

Os parâmetros da fonte TIG para a fusão das amostras foram os seguintes: tensão de 220V e corrente de 100A. Nas fusões realizadas no forno do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos – LABMETT, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFF, o cadinho foi resfriado com água à temperatura ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ). Algumas amostras dos

metais de adição foram fundidas em um forno, cedido pelo Instituto de Física - UNICAMP, contendo um cadinho resfriado a água a  $10^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

As amostras fundidas foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização em duas temperaturas,  $1050^{\circ}\text{C}$  e  $1150^{\circ}\text{C}$ , por uma hora, com resfriamento em água. Estes tratamentos foram realizados com o objetivo de observar suas influências sobre a resistência à corrosão. Ao final dos tratamentos térmicos resultaram as amostras nas condições apresentadas na tabela 12. Basicamente, estas foram as amostras analisadas neste trabalho.

Tabela 12 – Condições térmicas das amostras.

Amostra	Condições das Amostras		
BMA	Fundida (F)	Fundida, seguida por solubilização a $1050^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ resfriada em água. (S1)	Fundida, seguida por solubilização a $1150^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ resfriada em água. (S2)
SMA			
KMA			
BR40			
SR40			
KR40			

Nota: MA representam amostras de metais de adição.

R40 representam as amostras que simulam o passe de raiz com 40% de diluição.

B- Fabricante Böhler.

S- Fabricante Sanvik.

K- Fabricante Kestra.

### 3.4 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Foram construídos diagramas de equilíbrio das fases presentes nos materiais estudados, com composições químicas citadas na tabela 10. Para tal, foi utilizado o programa de cálculos termodinâmicos *Thermo-Calc*<sup>®</sup>, utilizando a base de dados TCF6.

### 3.5 ANÁLISE METALOGRÁFICA

Após os tratamentos térmicos realizados, todas as amostras foram preparadas metalograficamente para observação e quantificação das fases presentes (austenita e ferrita).

Na etapa de lixamento foi utilizada a seqüência de lixas n° 220, 320, 400, 500, 600 e 1200. Após a etapa de lixamento, as amostras foram polidas utilizando pasta de alumina nas granulometrias 1 $\mu$ m e 0,1 $\mu$ m.

O ataque químico foi realizado com a solução Beraha (20 ml de HCl + 80 ml de água + 0,7 g de Metabissulfito de Potássio) a 60°C durante 5 segundos.

Foram usados 20 campos para análises quantitativas das fases, com recomendações da norma ASTM E562-9. O programa para tratamento das imagens foi o *Image Tool*® V. 3.0 (2002).

### 3.6 ENSAIOS DE CORROSÃO

Alguns tipos de ensaios de corrosão foram utilizados para a avaliação do efeito da microestrutura sobre a propriedade de resistência à corrosão. Os ensaios de polarização cíclica (em cloreto de sódio-NaCl), de temperatura crítica de pite (*Critical Temperature Pitting – CPT*) e de imersão (em cloreto férrico-FeCl<sub>3</sub>) foram aplicados. Os detalhes experimentais destes ensaios são mostrados a seguir.

#### 3.6.1 Polarização Cíclica em Meio de 3,5% de NaCl

A influência sobre a resistência à corrosão por pite foi avaliada utilizando-se o ensaio de polarização cíclica baseado na norma ASTM G61-86. Foram submetidas a este ensaio as amostras da tabela 11.

O eletrólito consiste numa solução de 3,5% NaCl, sem desaeração prévia, a 60 $\pm$ 2°C e 80 $\pm$ 2°C. A célula eletroquímica consistiu de um eletrodo de trabalho (amostra analisada), um contraeletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (Figura 42).



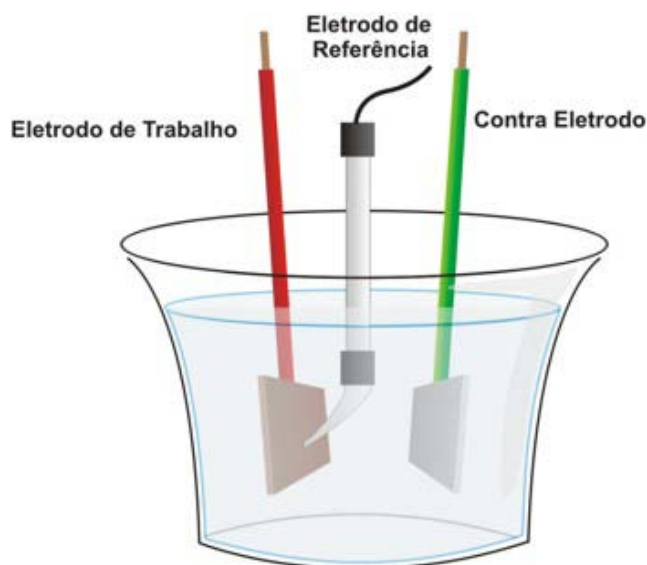


Fig 42 – Configuração da célula eletroquímica.

Todas as amostras antes de serem submetidas ao ensaio, foram lixadas e polidas com alumina de granulometria de  $1\mu\text{m}$ . Os corpos de prova ficaram expostos por dez minutos à solução antes de se iniciar a polarização. A varredura de potencial foi feita a uma taxa de  $1\text{mV/s}$ , a partir do potencial de  $-500\text{mV}$ . O potencial foi revertido ao se atingir uma densidade de corrente de  $5\text{mA/cm}^2$ , até o fechamento do ciclo.

Após o término do ensaio as amostras foram lavadas em um banho ultrasônico e atacadas fracamente na solução de Beraha para revelar os locais de ocorrência de pite. Os pites foram observados no microscópio óptico e fotografados.

### **3.6.2 Ensaio de Imersão em Meio de 6%FeCl<sub>3</sub>**

Outra forma de mensurar a resistência ao pite, além do potencial de pite, é a medição da perda de massa das amostras. O ensaio por imersão em cloreto férrico (6% FeCl<sub>3</sub>) foi aplicado para adquirir estes parâmetros. A norma utilizada para o ensaio foi a ASTM G48-00 (procedimento A), em conjunto com a norma Norsok M-601 (2008). Na norma ASTM G48-00 são encontradas informações sobre a solução, já a norma Norsok M-601 apresenta critérios de aceitação de procedimentos de soldagem. A Norsok M-601 (2008) determina que o ensaio de imersão deve ser realizado a  $40^\circ\text{C}$ . No entanto, devido aos aços inoxidáveis superduplex

estudados apresentarem uma elevada resistência à corrosão, superior aos aços inoxidáveis duplex, e no intuito de ensaiar as amostras em uma condição mais severa, foi definido como a temperatura de ensaio o valor de 60°C.

### 3.6.3 Ensaio de Temperatura Crítica de Pite - CPT

Na estimativa dos valores das temperaturas críticas de pite (CPT) dos materiais estudados foi utilizada a norma ASTM G150-99.

O ensaio foi realizado com a solução de 1M NaCl (58,45g NaCl para 1L de solução), sem desaeração prévia. O potencial aplicado durante o ensaio foi de 700mV<sub>ECS</sub>. A célula eletroquímica foi montada na configuração da figura 42. Os valores de temperatura foram adquiridos manualmente em intervalos de 15s, utilizando um termômetro digital. O aquecimento da solução foi realizado a uma taxa de 4°C por minuto, a partir da temperatura de 25°C.

No final, os valores de Temperatura x Tempo e Densidade de Corrente x Tempo são plotados. Assim, a CPT é temperatura na qual a densidade de corrente aumenta acima de 100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> e se mantém acima desta densidade de corrente crítica por no mínimo 60s (figura 43).

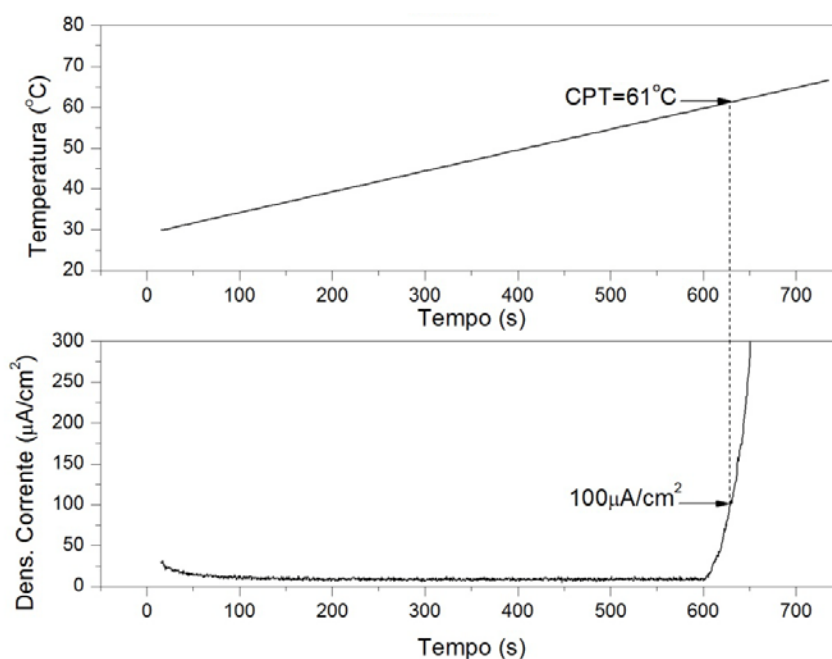


Fig 43 – Determinação gráfica da CPT.

### 3.7 MÉTODOS MAGNÉTICOS

Métodos magnéticos são aplicados, com uma boa precisão, para estimativa da quantidade de ferrita em aços inoxidáveis duplex e superduplex. Nestes métodos, é relacionada alguma grandeza magnética com a quantidade da fase ferrítica (fase magnética), como por exemplos a magnetização de saturação (TAVARES et al., 2003; TAVARES et al., 2006) e susceptibilidade magnética (LO et al., 2007).

Outra forma para mensurar a quantidade de ferrita em aços inoxidáveis é o uso de um equipamento conhecido como ferritoscópio (detalhamentos no item 3.7.2). Este equipamento apresenta uma grande vantagem sobre os dois métodos citados acima, pois ele é utilizado para medições em campo de forma não destrutiva.

Assim, neste trabalho utilizou-se o método que se aplica a magnetização de saturação, e a realização de medidas com ferritoscópio, para quantificação da fase ferrítica nos materiais em estudo.

#### 3.7.1 Medidas de Magnetização de Saturação

Para as medidas de magnetização de saturação ( $m_s$ ) das amostras foi utilizado um sistema PPMS (*Physical Properties Measurement System*) da marca Quantum Design, na temperatura de 300K, utilizando amostras com massa menores que 0,1g. As curvas de magnetização têm o aspecto mostrado na figura 44. Quando não for mais observada variação da magnetização com o aumento do campo aplicado (H), este ponto indica o valor da magnetização de saturação da amostra.

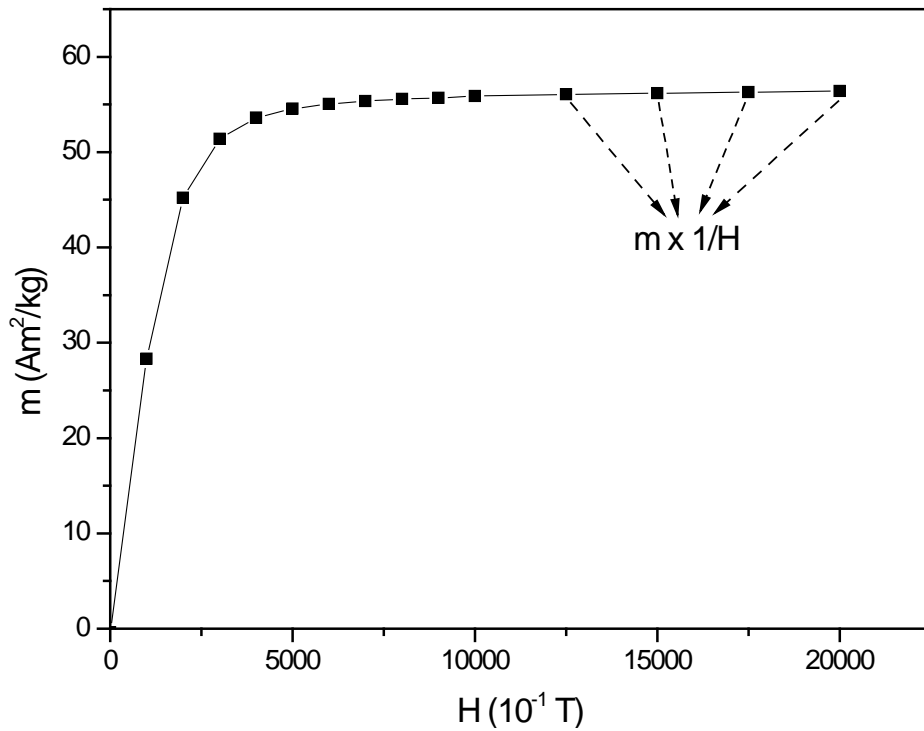


Fig 44 - Exemplo de curva de Magnetização ( $m$ ) *versus* Campo Aplicado ( $H$ ).

O valor exato de  $m_s$  pode ser obtido traçando-se o gráfico da magnetização *versus* o valor inverso do campo magnético aplicado ( $1/H$ ), com os últimos pontos da curva de magnetização (figura 44). A figura 45 mostra o gráfico de  $m \times 1/H$ , construído com os últimos quatro pontos da curva  $m \times H$  (figura 44). O valor de  $m_s$  é determinado pela extrapolação da reta até  $1/H = 0$ . Com estes valores de  $m_s$  objetivou-se encontrar equações matemáticas que se relacionem com as quantidades de ferrita encontradas nas amostras.

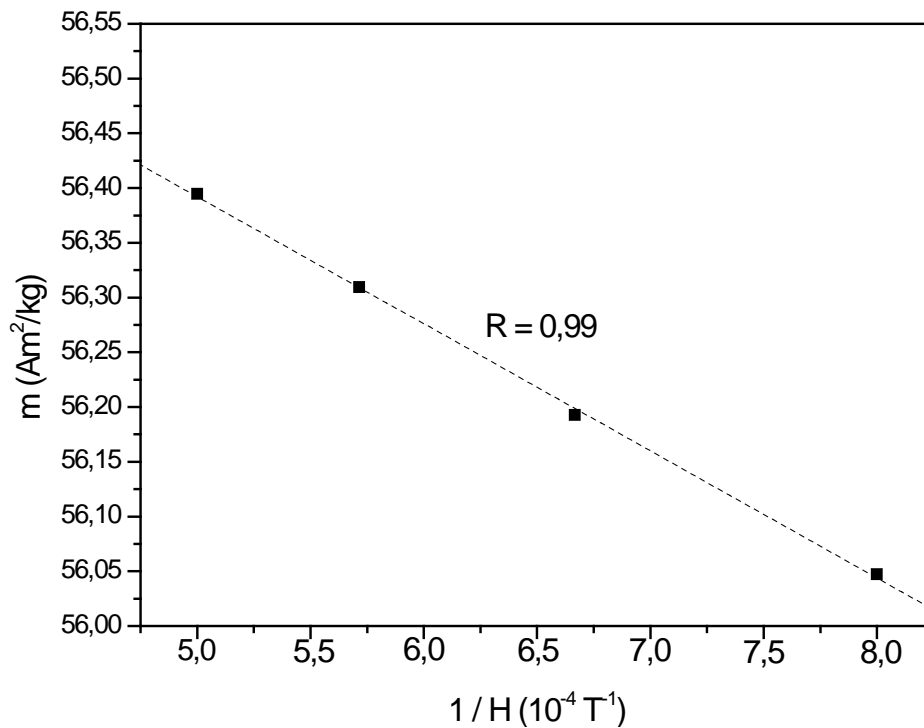


Fig 45 - Curva de Magnetização ( $m$ ) *versus* Inverso do Campo Aplicado ( $1/H$ ).

### 3.7.2 Medidas com Ferritoscópio

O ferritoscópio é um equipamento portátil (figura 46) indicado para medição de ferrita em aços inoxidáveis. O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado na permeabilidade magnética ( $\mu = B/H$ ) presente na fase ferrítica, onde  $B$  é a indução magnética e  $H$ , o campo aplicado.

É aplicada uma corrente de excitação em uma bobina, gerando um campo magnético ( $B$ ), que interage com a fase magnética. Esta interação causará uma mudança de  $B$ , que será detectada por uma segunda bobina, induzindo uma voltagem que é proporcional à quantidade da fase magnética no material (Figura 47).



Fig 46 – Ferritoscópio utilizados nas medições.

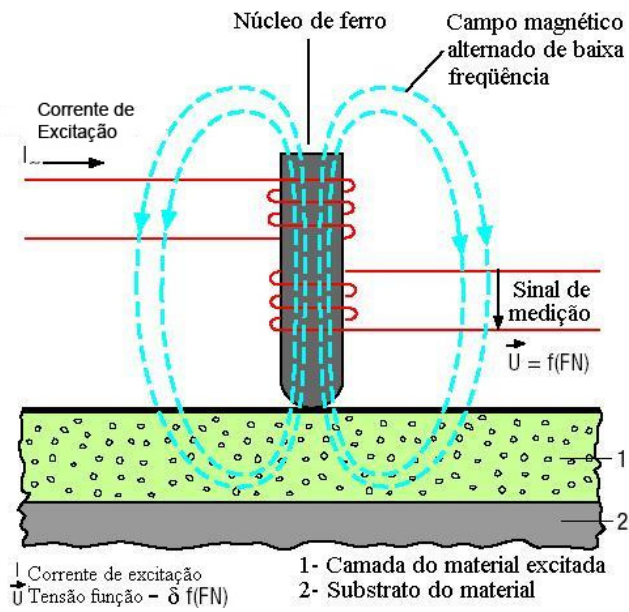


Fig 47 – Princípio de funcionamento do Ferritoscópio.

Existem curvas de correção para os resultados obtidos com este equipamento, que tem como função, caso necessário, compensar os efeitos de borda, forma e espessura. No entanto, para as amostras estudadas, planas e com espessura entre 3 e 5mm, o valor do fator de correção encontrado foi igual a 1.

As medições foram realizadas com dois ferritoscópios, ambos do fabricante Fischer, um pertencente ao Centro de Pesquisas da Arcelor Mittal Inox do Brasil, o outro, ao Labsolda da Universidade Federal do Ceará (UFC). Estes equipamentos foram calibrados com blocos padrões fornecidos pelo fabricante.

### 3.8 MATERIAL ALTERNATIVO NA SOLDAGEM DE AISD

No intuito de encontrar um material alternativo na soldagem de aços inoxidáveis superduplex, foi selecionado um eletrodo utilizado para soldagem de ligas de níquel com a composição da tabela 13. Os ensaios de corrosão de polarização cíclica e de CPT, com as mesmas configurações, foram utilizados na avaliação deste material.

Tabela 13 – Composição química do material alternativo (Inconel 625) na soldagem do aço inoxidável superduplex em %mássica.

C	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S	Nb+Ta	Ti	Fe
0,02	0,01	22,30	9,20	64,20	0,002	0,001	3,49	0,21	0,3

# CAPÍTULO 4

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Microestruturas e Metalografia Quantitativa**

As figuras 48, 49 e 50 mostram as variações das frações volumétricas em equilíbrio das  $\sigma$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  e líquido com a temperatura para as três diferentes composições de eletrodos testadas, Böhler, Sandvik e Kestra, respectivamente. Nestes diagramas, calculados pelo software Thermo-Calc, estão indicadas duas linhas, a 1050°C e a 1150°C, que representam as temperaturas nas quais as amostras foram solubilizadas.



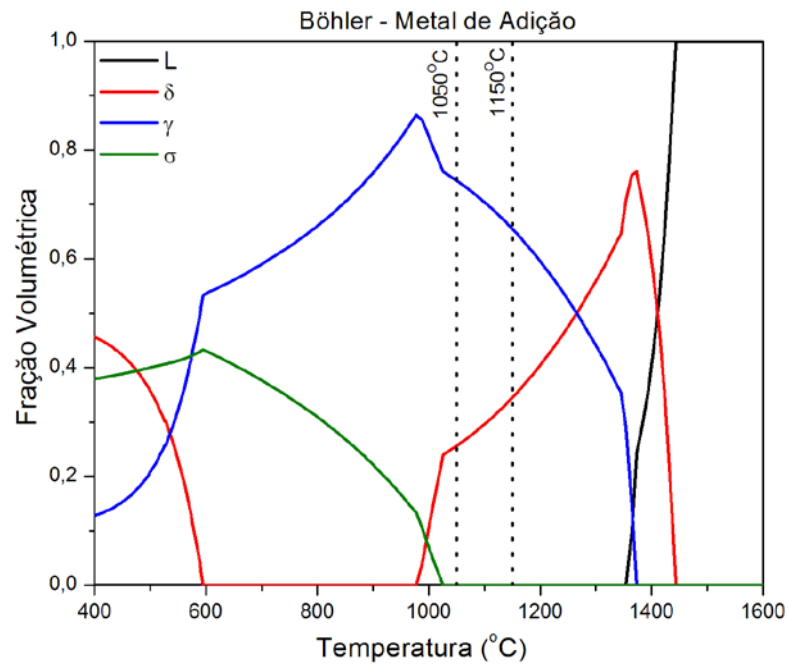


Fig 48 – Diagrama de equilíbrio calculado para a composição do eletrodo Böhler.

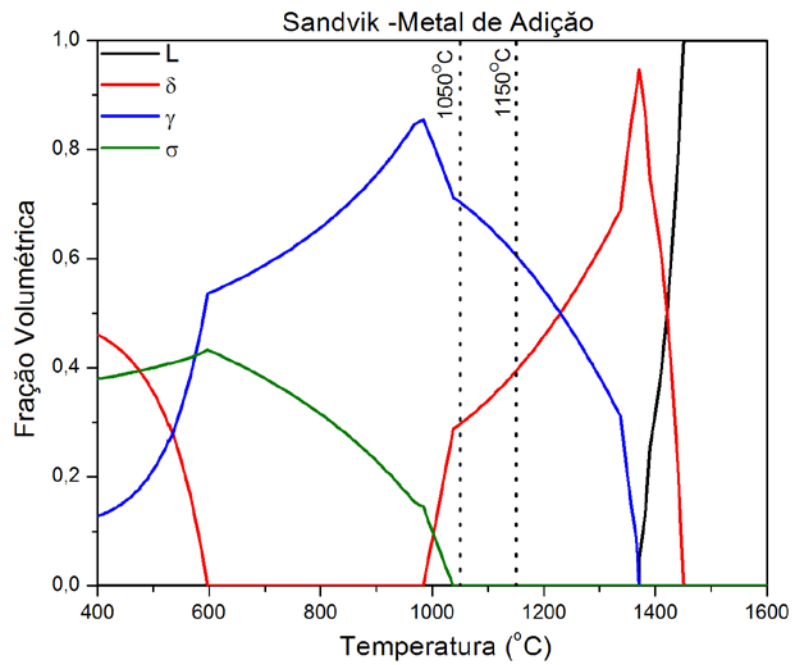


Fig 49 – Diagrama de equilíbrio calculado para a composição do eletrodo Sandvik.

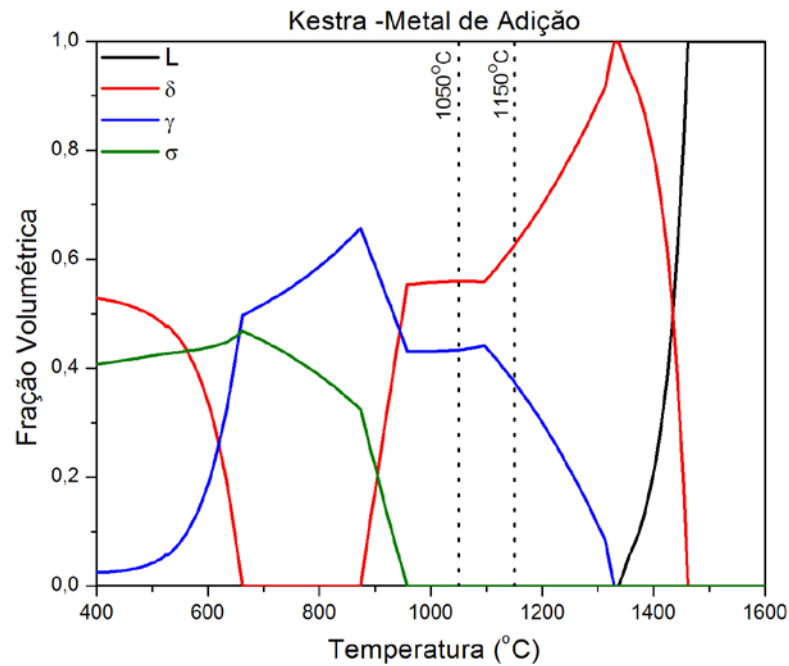


Fig 50 – Diagrama de equilíbrio calculado para a composição do eletrodo Kestra.

Os diagramas das figuras 48, 49 e 50 foram analisados em combinação com a seção 2.2.1, onde são previstos os modos de solidificação dos materiais. Os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  foram calculados utilizando as composições químicas citadas na tabela 10 e as equações 3 e 4, respectivamente. Com os valores das razões  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , estimaram-se os modos de solidificação dos materiais estudados, que são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Modos de solidificação dos eletrodos.

Eletrodo	$Cr_{eq}$	$Ni_{eq}$	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	Modo de Solidificação
Böhler	28,67	14,78	1,94	3
Sandvik	29,02	14,72	1,97	4
Kestra	28,80	9,73	2,96	4

Analisando o diagrama do eletrodo Böhler (figura 48), pode ser observado que, durante a solidificação do material, existe um campo onde estão presentes as fases L,  $\delta$  e  $\gamma$ , indicando que este aço não se solidifica apenas como ferrita, mas como ferrita e austenita. Esta característica está em concordância com a estimativa do modo de solidificação

apresentada na tabela 13, que indica o Modo 3 para este material, ou seja,  $L \rightarrow (L + \delta) \rightarrow (L + \delta + \gamma) \rightarrow (\delta + \gamma)$ .

Já os diagramas dos eletrodos Sandvik (figura 49) e Kestra (figura 50) indicam que estes materiais se solidificam com 100% de ferrita, como mostrado na tabela 14.

No diagrama do eletrodo Kestra (figura 50) observa-se um campo austenítico menor, devido ao fato do menor teor de níquel presente nesta liga, elemento  $\gamma$ -gênio.

Nas figuras 51, 52 e 53 são mostradas as microestruturas dos eletrodos (metais de adição) na condição como fundido, ou seja, solidificado em cadinho resfriado com água à temperatura ambiente. As imagens foram obtidas em amostras preparadas com ataque Beraha que fornece um bom contraste entre as fases ferrita (escura) e austenita (clara). Nestas micrografias pode ser observada a influência do níquel na microestrutura final, ou seja, os materiais com teores maiores de Ni (conforme a tabela 10) apresentam uma maior quantidade de austenita ( $\gamma$ ).



Fig 51 – Microestrutura do eletrodo Böhler. Fundido. Ataque: Beraha.

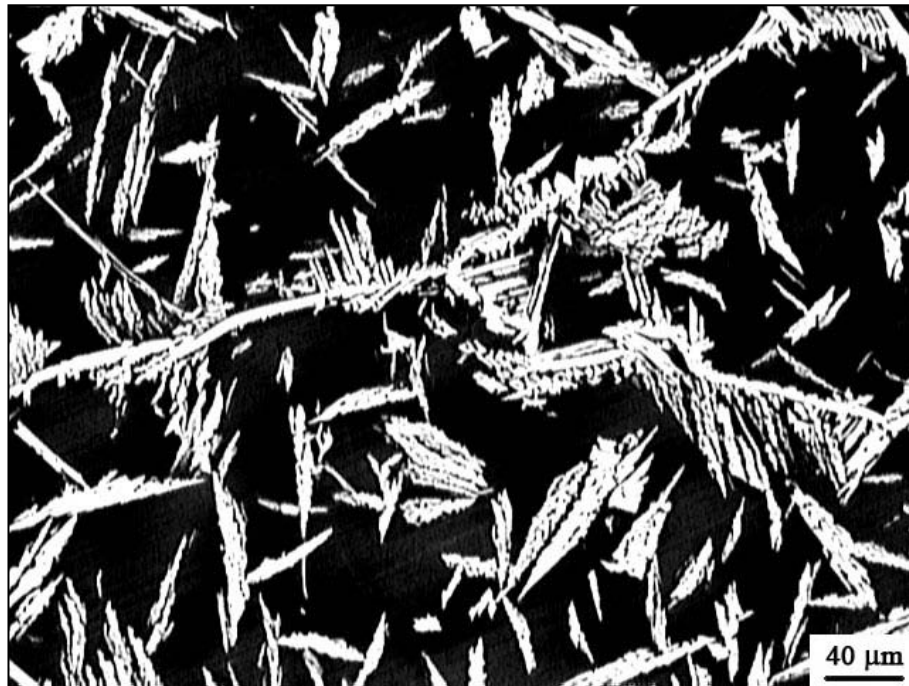


Fig 52 – Microestrutura do eletrodo Sandvik. Fundido. Ataque: Beraha.

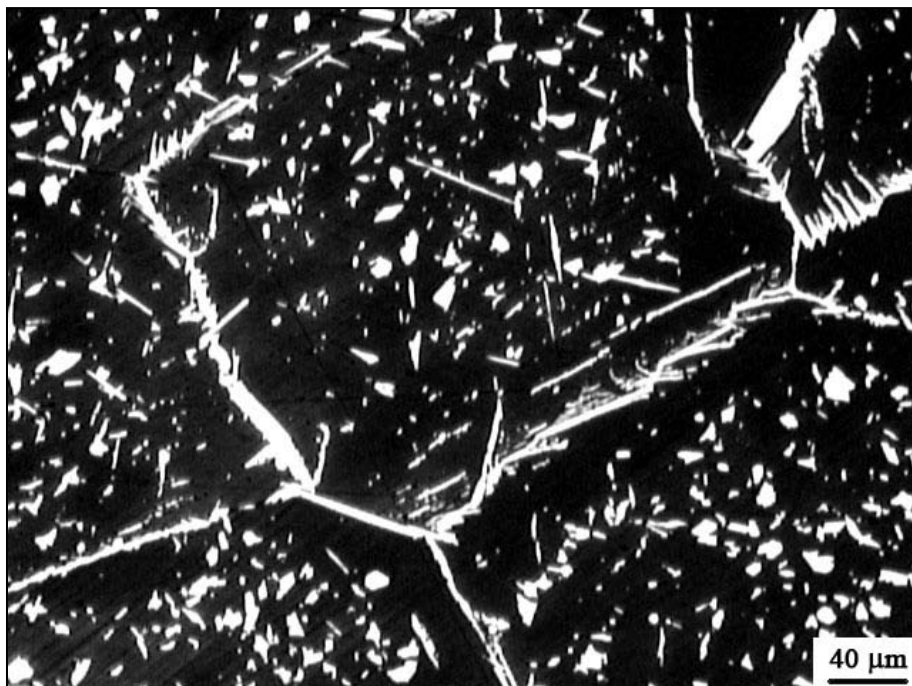


Fig 53 – Microestrutura do eletrodo Kestra. Fundido. Ataque: Beraha.

As amostras fundidas foram submetidas aos tratamentos de solubilização a 1050 e 1150°C durante 1 hora, seguido de resfriamento em água. Estes tratamentos tiveram o objetivo de favorecer o surgimento e crescimento de mais austenita, que confere melhores propriedades de resistência à corrosão e tenacidade do material. Foi observado um aumento considerável na quantidade de austenita nas amostras solubilizadas em ambas as temperaturas.

Com as figuras 54, 55, 56, 57, 58 e 59 foi possível comprovar a tendência ditada pela termodinâmica mostrada nas análises por *Thermo-Calc*<sup>®</sup> (figuras 48, 49 e 50). Entre as amostras solubilizadas a 1050 e 1150°C, os eletrodos Böhler e Sandvik apresentaram uma maior fração da fase austenítica, enquanto o eletrodo Kestra, devido a sua composição fortemente ferritizante, ainda se manteve bastante ferrítico após as solubilizações. As amostras solubilizadas a 1150°C, quando comparadas com as amostras a 1050°C, apresentaram uma menor fração da fase austenítica, o que é coerente com a diminuição da fração volumétrica em equilíbrio desta fase, conforme mostrado nas figuras 48, 49 e 50.

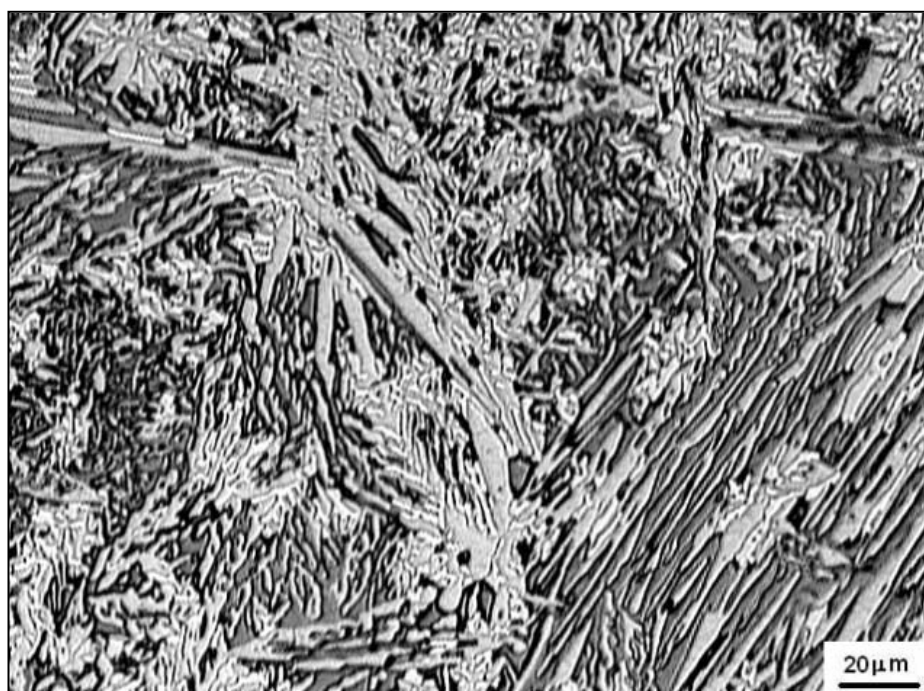


Fig 54 – Microestrutura do eletrodo Böhler. Solubilizado 1050°C. Ataque: Beraha.



Fig 55 – Microestrutura do eletrodo Sandvik. Solubilizado 1050°C. Ataque: Beraha.

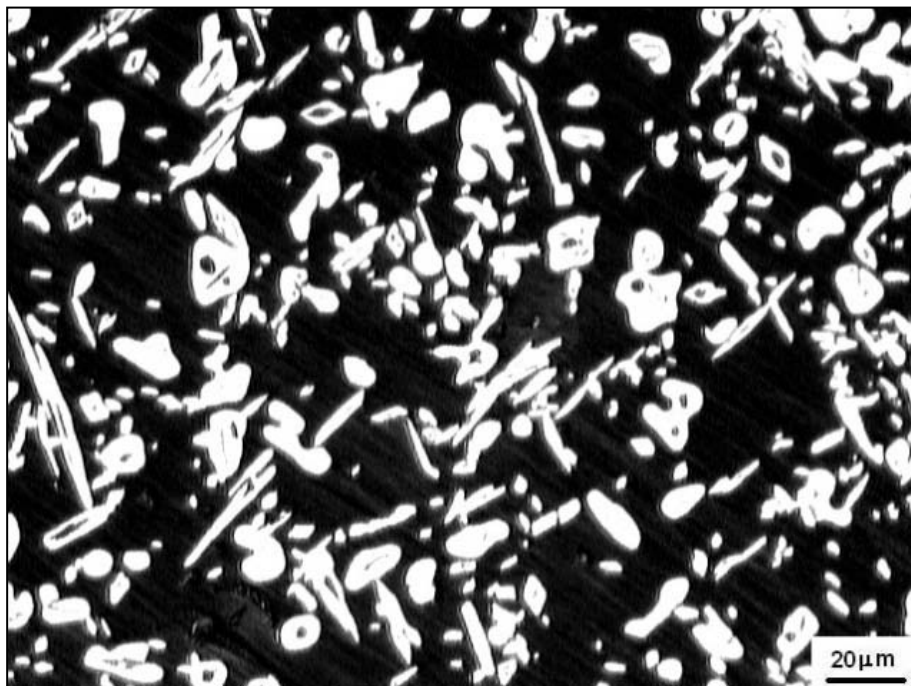


Fig 56 – Microestrutura do eletrodo Kestra. Solubilizado 1050°C. Ataque: Beraha.



Fig 57 – Microestrutura do eletrodo Böhler. Solubilizado 1150°C. Ataque: Beraha.

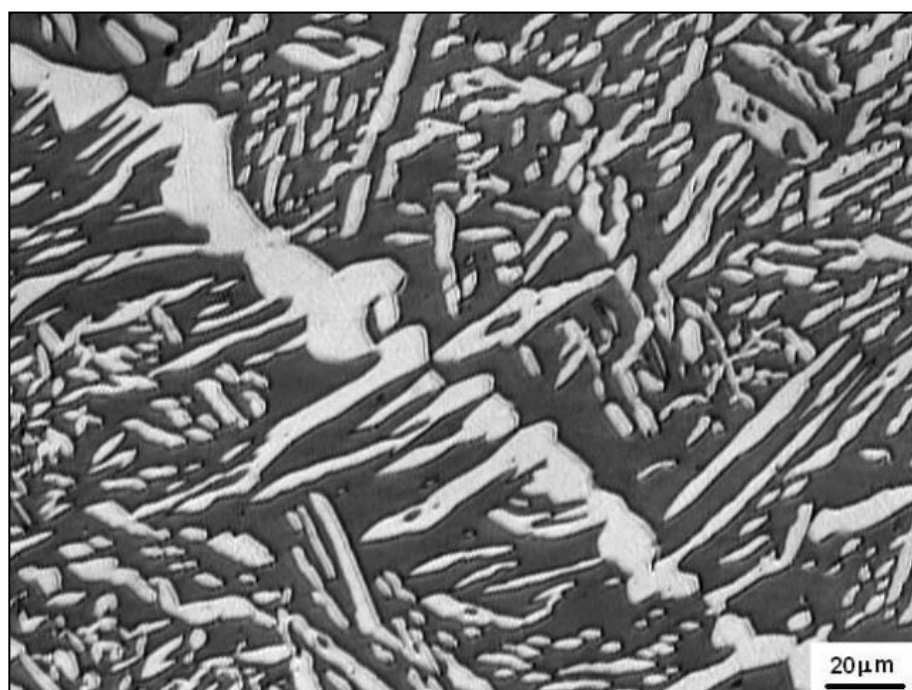


Fig 58 – Microestrutura do eletrodo Sandvik. Solubilizado 1150°C. Ataque: Beraha.

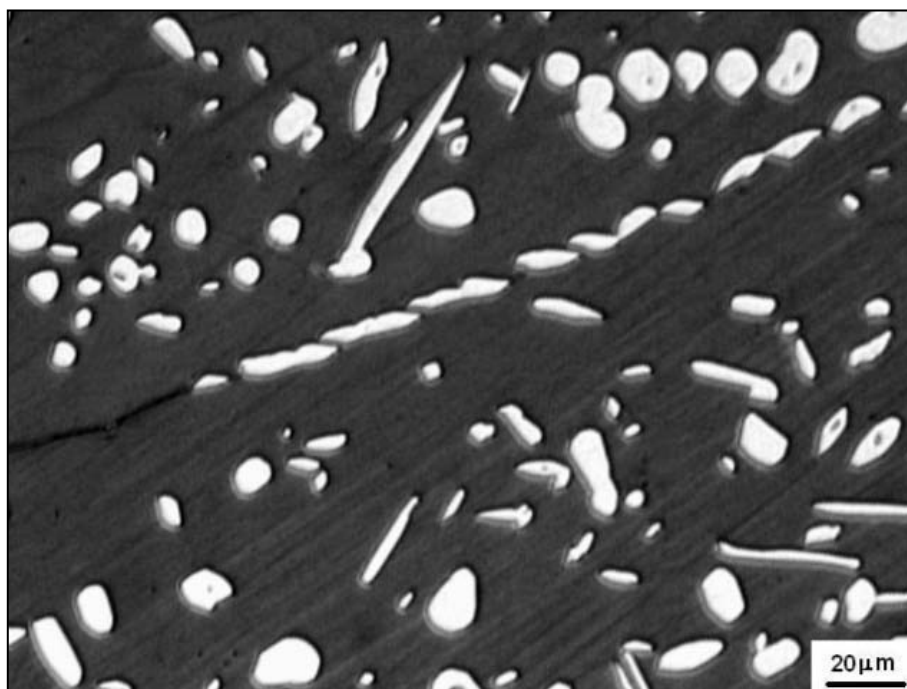


Fig 59 – Microestrutura do eletrodo Kestra. Solubilizado 1150°C. Ataque: Beraha.

Nos eletrodos Böhler e Sandvik, quando solubilizados a 1050°C, foi identificada a presença da fase  $\sigma$ , utilizando o ataque eletroquímico de 10% KOH a 3V por 10s (figuras 60 e 61). No entanto, a quantidade de fase  $\sigma$  presente nestas amostras não foi suficiente para elevar a dureza, quando comparado com a condição fundida. Para o material Böhler, a dureza permanece inalterada, enquanto que a dureza do material Sandvik apresentou uma redução (figura 62). Isto comprova que pequenas quantidades de fase  $\sigma$ , não podem ser identificadas por medidas de dureza, sendo necessária a utilização de outros métodos, como a metalografia (NILSON et al., 2000). A quantidade de fase sigma deve ser medida e reduzida do valor da quantidade de ferrita, uma vez que, o ataque utilizado para revelar a ferrita (Beraha) revela a  $\sigma$  com o mesmo contraste da ferrita. A amostra Böhler solubilizada a 1050°C apresentou 1,54% de  $\sigma$ , e a amostra Sandvik solubilizada a 1050°C, 0,89% de  $\sigma$ .





Fig 60 – Microestrutura com a presença de fase sigma do eletrodo Böhler Solubilizado 1050°C. Ataque: 10% KOH, 3V, 15s.

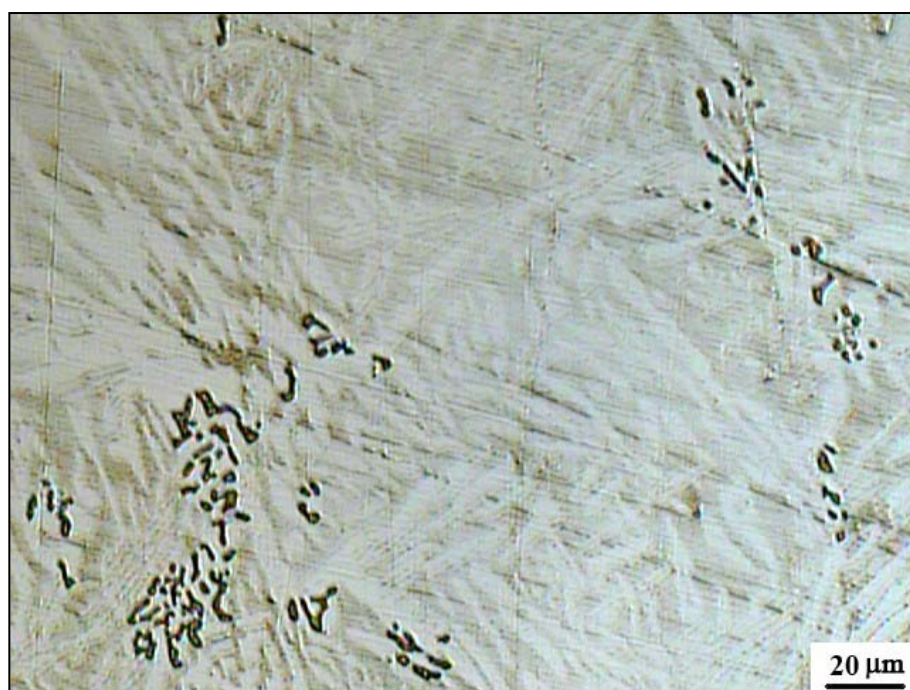


Fig 61 – Microestrutura com a presença de fase sigma do eletrodo Sandvik Solubilizado 1050°C. Ataque: 10% KOH, 3V, 15s.

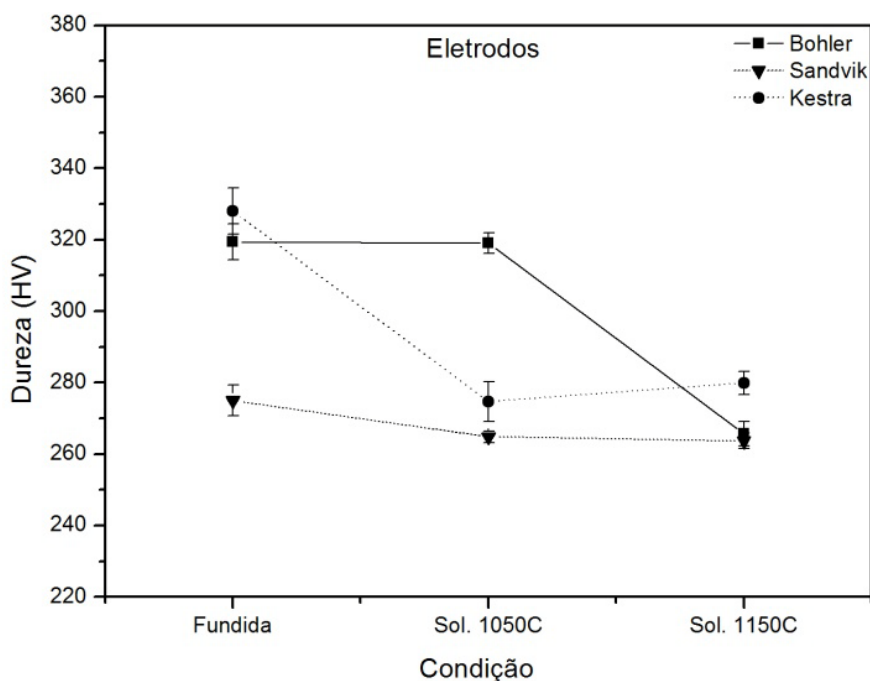


Fig 62 – Dureza dos metais de adição nas condições estudadas.

As figuras 63, 64 e 65 mostram os diagramas de equilíbrio das fases  $\sigma$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  e líquido para as amostras simulando o passe de raiz para cada tipo de metal de adição. Podem ser observadas diferenças destes diagramas quando comparadas com os diagramas dos metais de adição, diferenças ocasionadas pelas diferentes composições químicas.

Na tabela 15 são apresentados os modos de solidificação (item 2.2.1) estimados para as amostras de passe de raiz. Para tal, foram utilizadas as composições químicas da tabela 11 e as equações 3 e 4.

Tabela 15 – Modos de solidificação das raízes.

Raiz	Cr <sub>eq</sub>	Ni <sub>eq</sub>	Cr <sub>eq</sub> /Ni <sub>eq</sub>	Modo de Solidificação
Böhler	28,53	13,25	2,15	4
Sandvik	28,74	13,37	2,15	4
Kestra	28,61	10,24	2,79	4

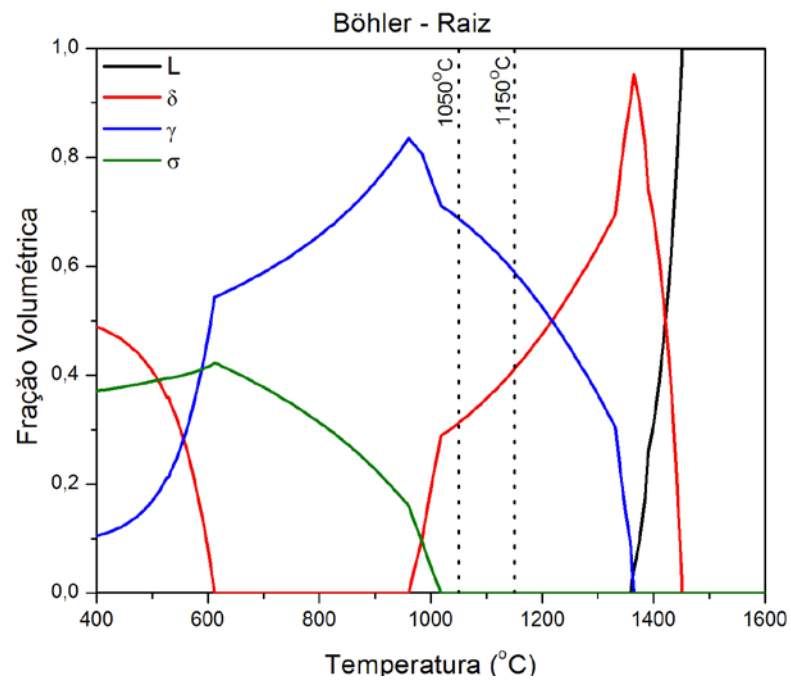


Fig 63 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Böhler.

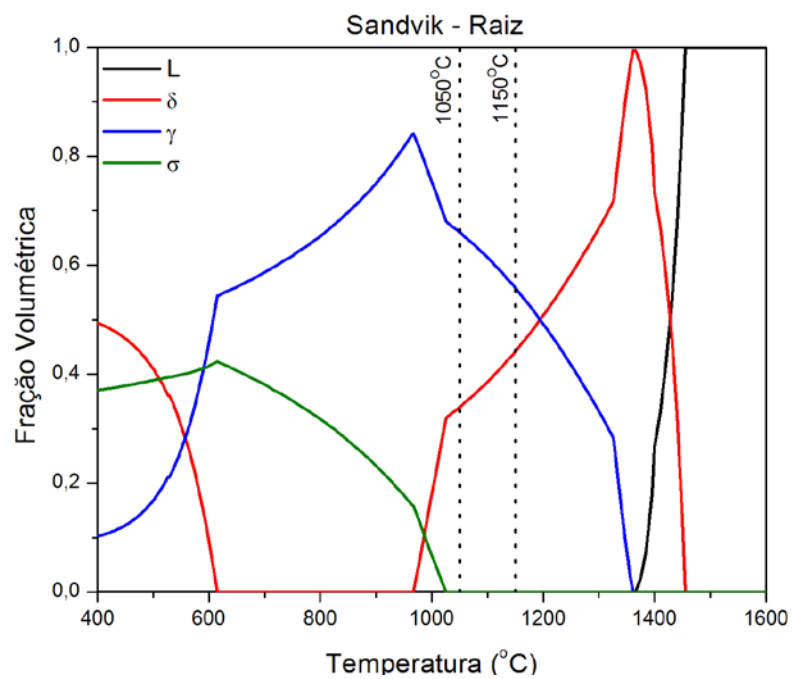


Fig 64 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Sandvik.

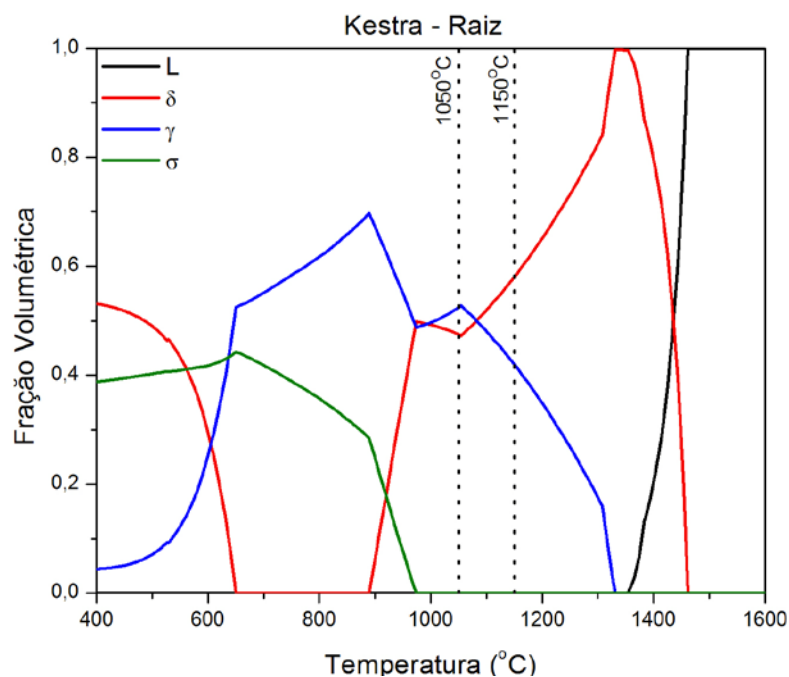


Fig 65 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Kestra.

Analisando os diagramas das figuras 63, 64 e 65, pode ser observado que, durante a solidificação, as amostras da Sandvik e Kestra se solidificaram como ferrita, por meio da reação  $L \rightarrow (L + \delta) \rightarrow \delta \rightarrow (\delta + \gamma)$ . Esta característica está em concordância com a estimativa do modo de solidificação apresentada na tabela 14, que indica o Modo 4. Entretanto, para a amostra Böhler esta estimativa não foi confirmada no Thermocalc, já que existe um pequeno campo trifásico  $L + \delta + \gamma$ .

Nas figuras 66, 67 e 68 são apresentadas as microestruturas das amostras fundidas simulando as condições de um passe de raiz com 40% de diluição. As microestruturas resultantes são, mais uma vez, muito ferríticas, sendo aquela obtida com eletrodo Kestra (figura 68) a mais ferrítica de todas. A microestrutura da figura 66, obtida com eletrodo Böhler, mostra partículas de  $\text{Cr}_2\text{N}$  precipitadas nos domínios da ferrita, fato muito comum em amostras com quantidade de austenita reduzida (TAVARES et al., 2007; KOKAWA et al., 1995).

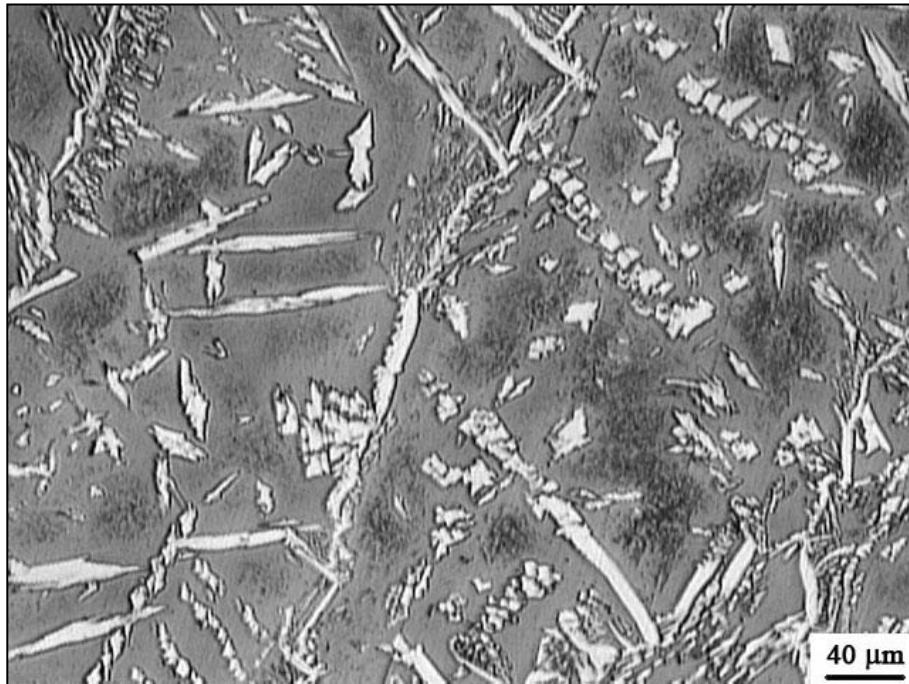


Fig 66 – Microestrutura da raiz-Böhler. Fundida. Ataque: Beraha.

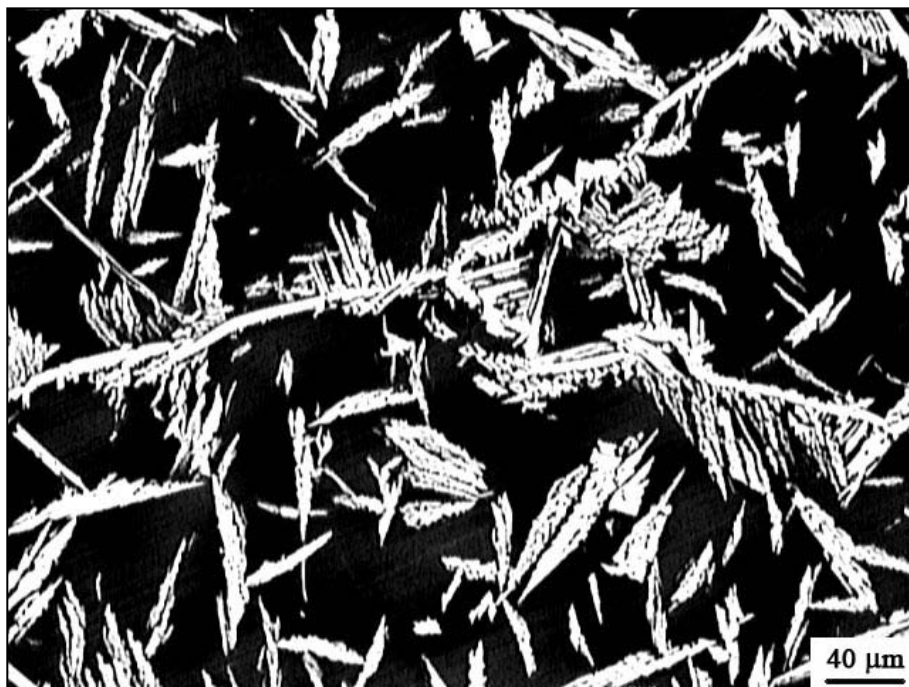


Fig 67 – Microestrutura da raiz-Sandvik. Fundida. Ataque: Beraha.

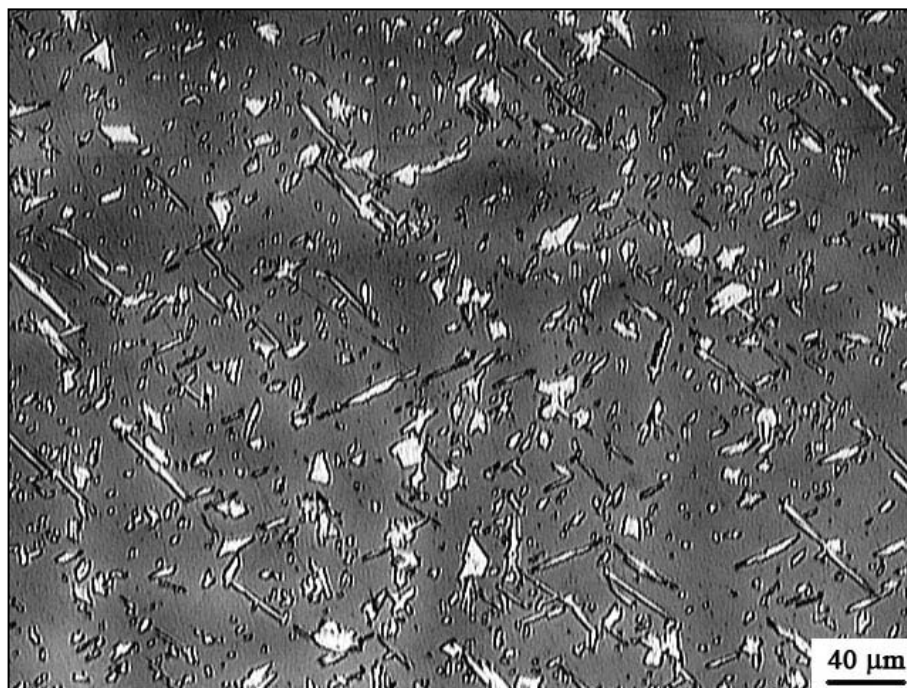


Fig 68 – Microestrutura da raiz-Kestra. Fundida. Ataque: Beraha.

Semelhante às amostras dos metais de adição, as amostras que simulam o passe de raiz foram submetidas aos tratamentos de solubilização a 1050 e 1150°C. Também foi observado um aumento considerável na quantidade de austenita nas amostras solubilizadas em ambas as temperaturas, conforme mostrado nas figuras 69 a 74.

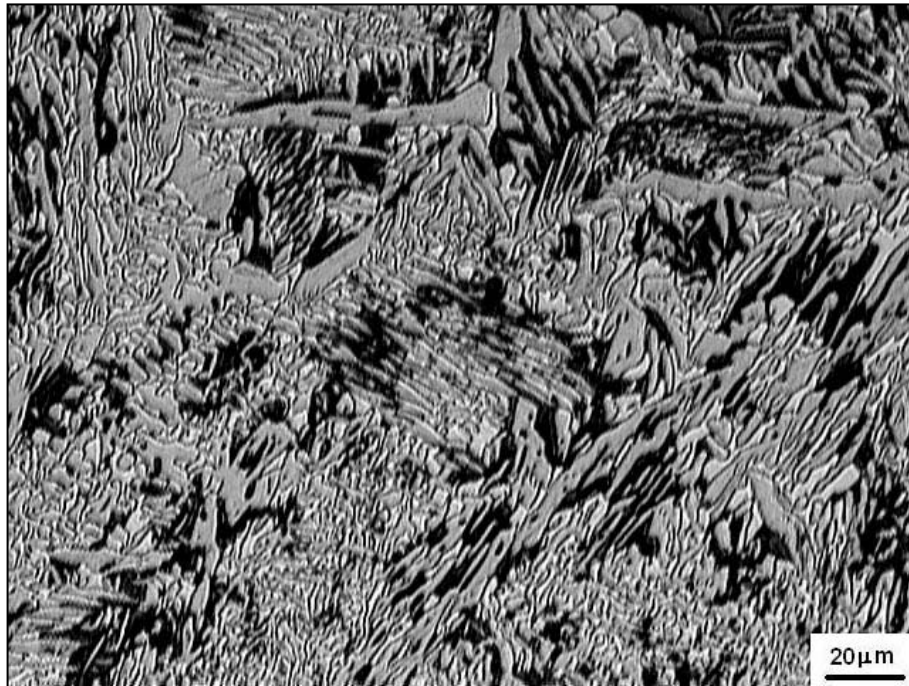


Fig 69 – Microestrutura da raiz-Böhler. Solubilizada a 1050°C. Ataque: Beraha.

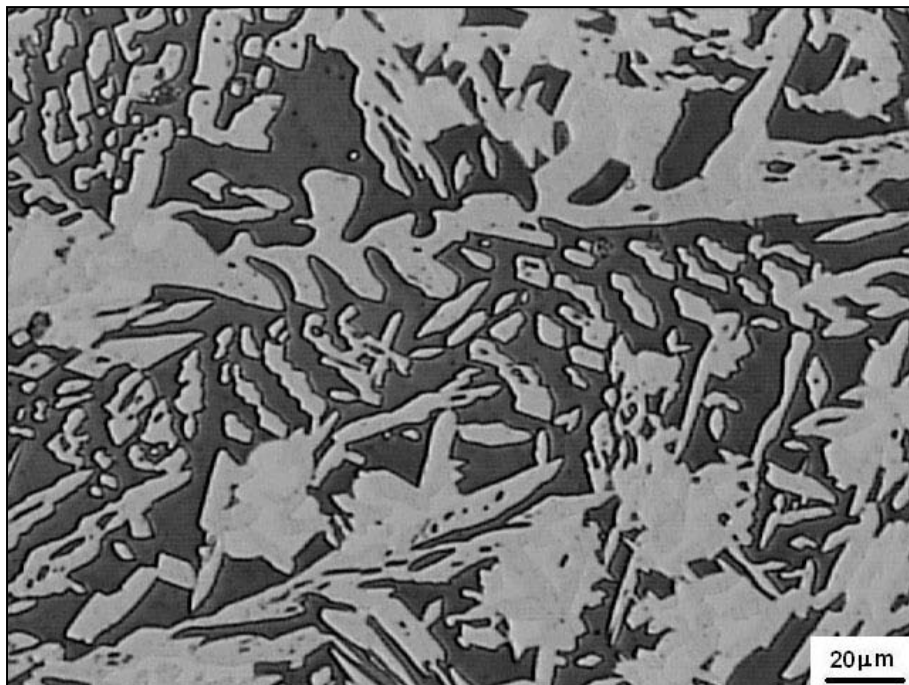


Fig 70 – Microestrutura da raiz-Sandvik. Solubilizada a 1050°C. Ataque: Beraha.



Fig 71 – Microestrutura da raiz-Kestra. Solubilizada a 1050°C. Ataque: Beraha.

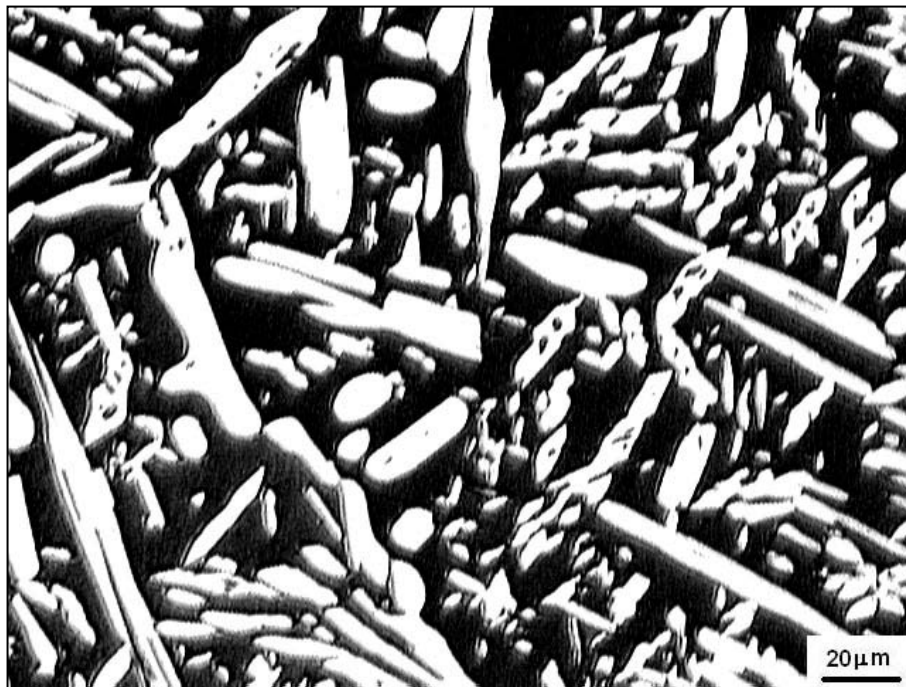


Fig 72 – Microestrutura da raiz-Böhler. Solubilizada a 1150°C. Ataque: Beraha.





Fig 73 – Microestrutura da raiz-Sandvik. Solubilizada a 1150°C. Ataque: Beraha.



Fig 74 – Microestrutura da raiz-Kestra. Solubilizada a 1150°C. Ataque: Beraha.

A tabela 16 reúne os resultados de quantificação de fase  $\delta$  nas diversas amostras produzidas, já considerando a quantidade de fase  $\sigma$ , como citado anteriormente. As quantificações confirmam que os maiores teores de ferrita são encontrados nas amostras do eletrodo Kestra, o que se deve ao fato deste eletrodo apresentar um maior campo ferrítico, causado por um menor teor de níquel ( $\gamma$ -gênio) que os eletrodos Böhler e Sandvik, como pode ser confirmado pelos diagramas de equilíbrio das figuras 50 e 63. Todas as amostras solubilizadas a 1050°C apresentaram uma maior quantidade de austenita, o que também é previsto pela termodinâmica, conforme mostrado nas figuras 48, 49, 50, 63, 64 e 65.

Tabela 16 – Quantificações da fase ferrítica nas amostras.

Amostra	Fundido	Sol. 1050°C	Sol. 1150°C
Böhler	75,58 ± 3,71	43,91 ± 3,18	66,44 ± 3,00
Sandvik	74,60 ± 1,97	53,96 ± 2,09	66,50 ± 2,30
Kestra	89,73 ± 2,17	75,03 ± 2,18	85,69 ± 1,10
Raiz-Böhler	83,71 ± 2,39	51,71 ± 3,05	67,73 ± 2,28
Raiz-Sandvik	88,04 ± 1,67	49,61 ± 3,03	72,85 ± 2,43
Raiz-Kestra	91,11 ± 1,91	77,65 ± 1,88	85,86 ± 2,78

Foi observada uma característica interessante nas amostras da Böhler, tanto no metal de adição (figura 54) quanto na raiz (figura 66). Quando estas amostras foram solubilizadas a 1050°C, as suas microestruturas se apresentaram com grãos refinados. O mesmo não foi observado nas amostras Sandvik e Kestra, tratadas nas mesmas condições. Para o metal de adição, este efeito foi inicialmente relacionado ao modo de solidificação, que devido a ilhas austeníticas no campo trifásico  $L + \delta + \gamma$ , visivelmente presente no seu diagrama de equilíbrio, funcionariam como barreiras para o crescimento da ferrita, provocando o refino do grão ferrítico. No caso da amostra de raiz, no seu diagrama (figura 63) é observado um pequeno campo trifásico  $L + \delta + \gamma$  (figura 75), apenas no estágio final da solidificação entre 1350 e 1375°C, o que sugeriria uma granulometria menos refinada que na amostra de metal de adição. Entretanto, qualitativamente, é observado que em ambas microestruturas (figuras 54 e 66) o tamanho médio de grão é equivalente.

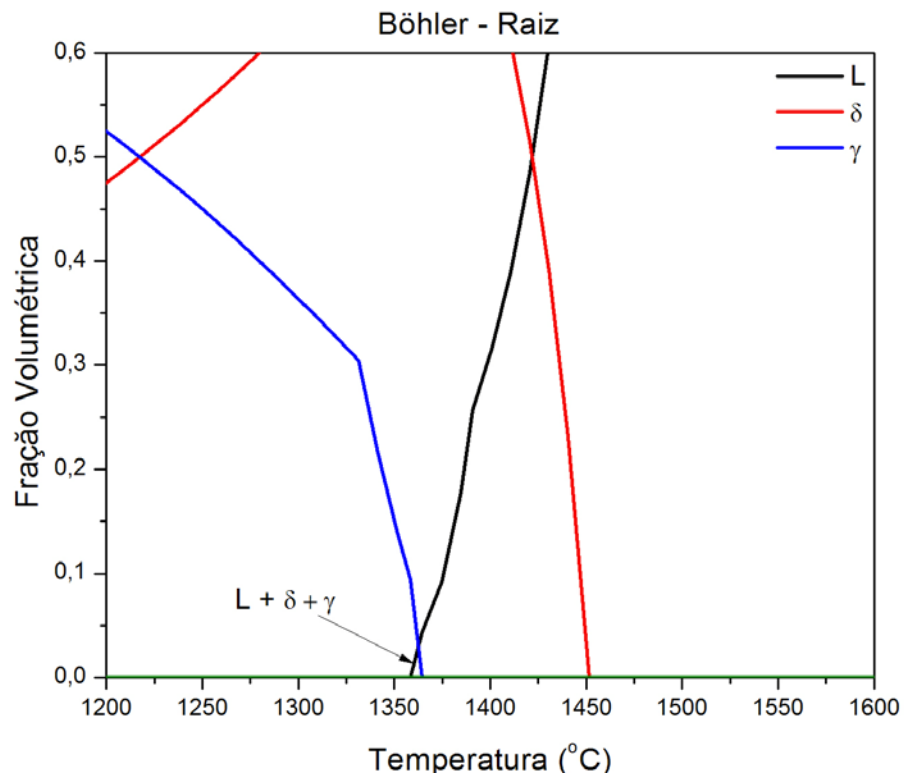


Fig 75 – Diagrama de equilíbrio calculado para amostra raiz-Böhler destacando o campo trifásico L +  $\delta$  +  $\gamma$ .

## 4.2 Medidas Magnéticas

As figuras 76 e 77 mostram as curvas de magnetização das amostras dos metais de adição e das amostras que simulam o passe de raiz. Os valores das magnetizações de saturação de cada amostra são apresentados na tabela 17.

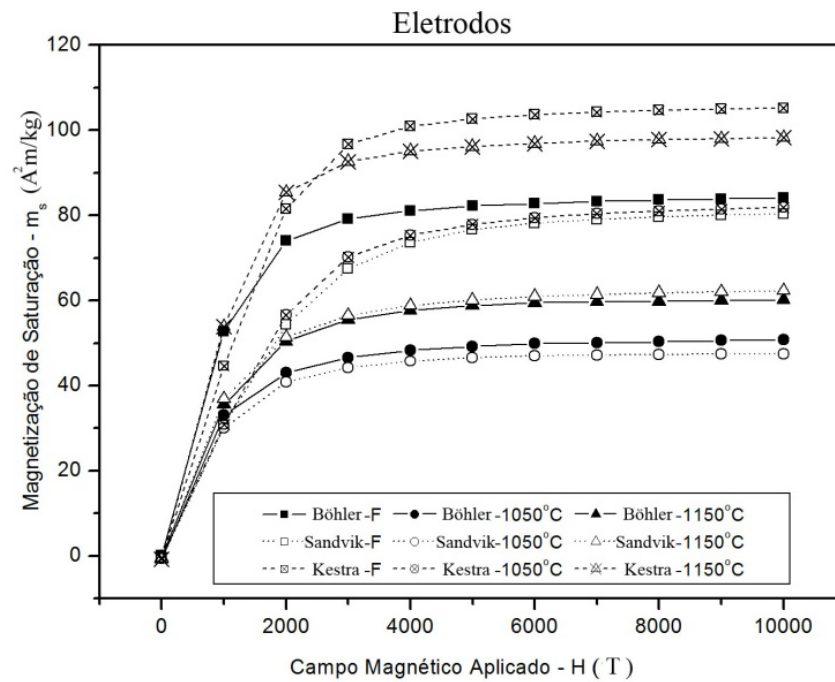


Fig 76 – Curvas de magnetização de saturação dos metais de adição.

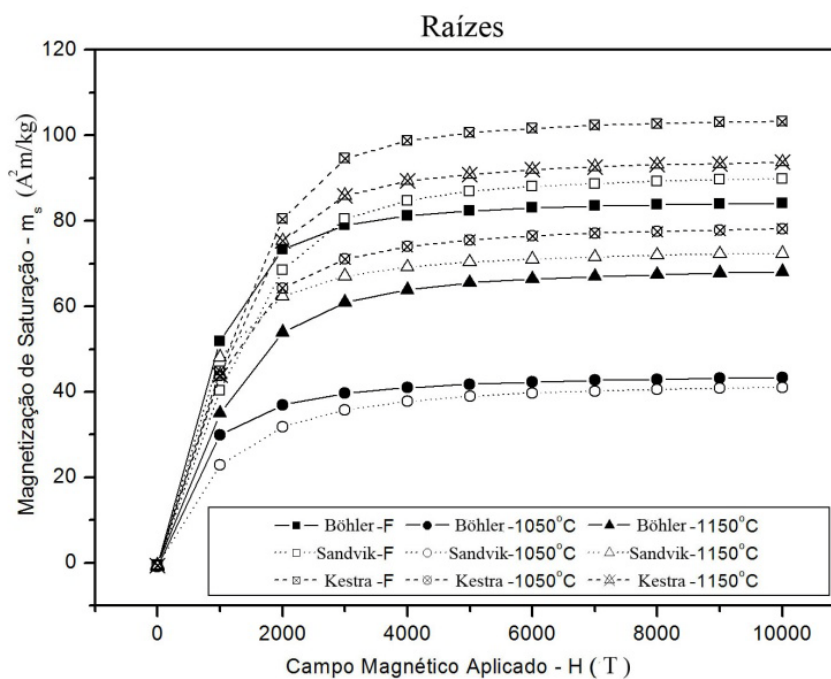


Fig 77 – Curvas de magnetização de saturação das raízes.

Tabela 17 – Valores das magnetizações de saturação (emu/g) das amostras.

Amostras	m <sub>s</sub> (emu/g)		
	Fundido	Sol. 1050°C	Sol. 1150°C
Böhler	84,24	50,93	60,22
Sandvik	80,54	47,52	62,42
Kestra	105,40	82,04	98,31
Raiz-Böhler	84,22	43,40	68,31
Raiz-Sandvik	89,81	41,14	72,52
Raiz-Kestra	103,40	78,28	93,76

Em trabalhos anteriores, relações lineares entre  $m_s$  e a fração volumétrica de ferrita foram estabelecidas para aços duplex e superduplex (TAVARES et al., 2003; TAVARES et al., 2006). Em cada um destes trabalhos citados foi examinado apenas um aço em várias condições de processamento. Inicialmente, em nosso caso, tentou-se relacionar os três diferentes materiais, onde os dados da figura 78 ficaram melhor ajustados por uma relação quadrática dada por:

$$\% \delta = -0,00446m_s^2 + 1,365m_s - 3,347$$

Equação 17

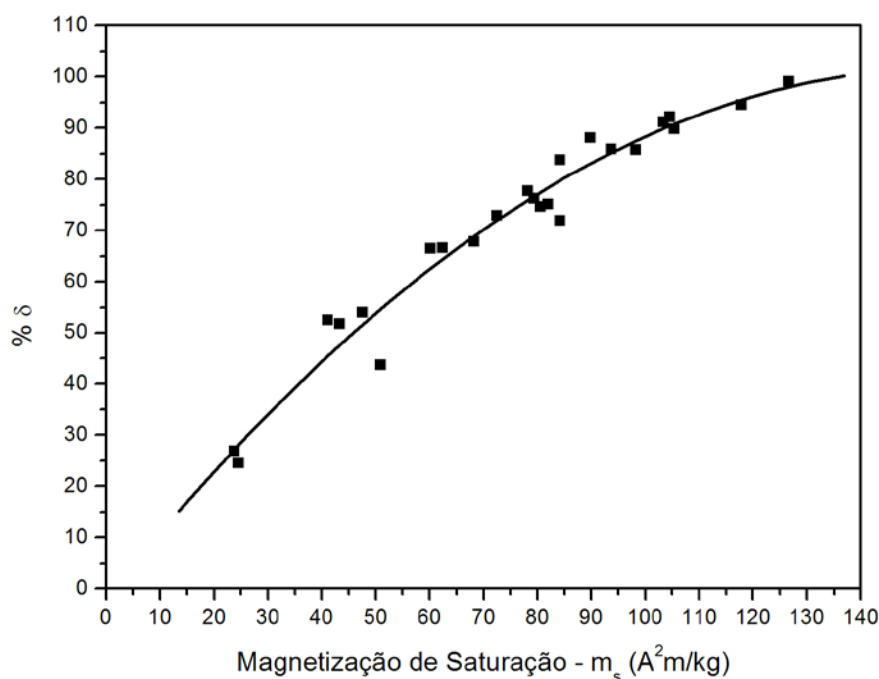


Fig 78 – Curva da magnetização de saturação versus quantidade de ferrita.

Fazendo uma análise matemática da equação desenvolvida anteriormente, podemos chegar às seguintes observações:

- Para a condição de magnetização máxima (100% de ferrita) o valor da magnetização de saturação seria de:

$$\frac{df}{dm_s} = -0,00892m_s + 1,365 \quad \text{para} \quad \frac{df}{dm_s} = 0$$

$$m_s = 153,027 \text{ emu} / g$$

- Calculando os zeros da equação 17, chegamos aos valores de 2,472emu/g e 303,581 emu/g. No entanto, o valor de 303,581emu/g é incoerente, já que este valor é maior que o valor para a condição do material 100% ferrítico.
- O valor de 2,472emu/g pode ser considerado para a condição em que o material se encontraria 100 % austenítico. Apesar de a fase austenítica ser considerada paramagnética, esta fase apresenta uma pequena magnetização, chamada magnetização intrínseca. Dessa forma, atribuímos o valor de 2,472emu/g como sendo a magnetização intrínseca da austenita nestes materiais, podendo ser

usada para correção da magnetização de saturação medida, ou até mesmo negligenciada.

A tabela 18 apresenta os valores das quantificações medidas por metalografia quantitativa comparados com os valores calculados pela equação 17. A diferença entre os valores é definida como resíduo. Pode ser observado que, com a equação 17, consegue-se uma boa estimativa das quantidades de ferrita das amostras estudadas. O resíduo esteve sempre abaixo de 10% do valor medido, exceto no caso do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C (24,3%).

Tabela 18 – Valores das quantidades de ferrita medidos por metalografia quantitativa, calculados pela equação 17 e resíduos.

Amostra	Fundido			Sol. 1050°C			Sol. 1150°C		
	Med.	Calc.	Res.	Med.	Calc.	Res.	Med.	Calc.	Res.
Böhler	75,58	79,99	4,41	43,91	54,60	10,69	66,44	62,68	3,76
Sandvik	74,60	77,66	3,06	53,96	51,45	2,51	66,50	64,48	2,02
Kestra	89,73	90,98	1,25	75,03	78,62	3,59	85,69	87,74	2,05
Raiz Böhler	83,71	79,78	3,93	51,71	47,49	4,22	67,73	69,08	1,35
Raiz Sandvik	88,04	83,27	4,77	49,61	45,26	4,35	72,85	72,19	0,66
Raiz Kestra	91,11	90,11	1,00	77,65	76,18	1,47	85,86	85,43	0,43

\*Resíduo (Res.) = ||Medido-Calculado||

Apesar dos resultados da correlação serem bastante satisfatórios quando comparados com a metalografia quantitativa, este tipo de correlação não deve ser utilizado, pois a magnetização de saturação é altamente dependente da composição química (ANSI/AWS A4.2M/A4.2, 1997). Assim, é necessário analisar separadamente cada eletrodo, de forma que estas correlações sejam consideradas satisfatórias.

As figuras 79, 80 e 81 mostram as regressões lineares para os materiais estudados. Nestes casos, foi considerado que o valor da magnetização de saturação de uma amostra com uma estrutura 100% austenítica é igual a zero. Isto é uma aproximação válida tendo-se em conta que o valor estimado pela equação 17 e o valor experimental medido por Tavares et al. (2006), são muito baixos.

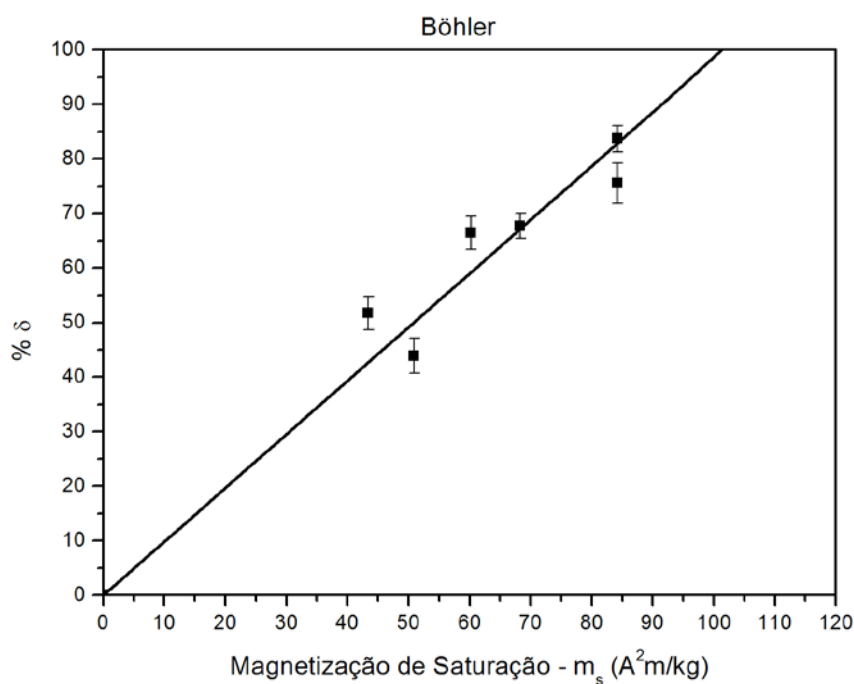


Fig 79 – Regressão linear do material Böhler.



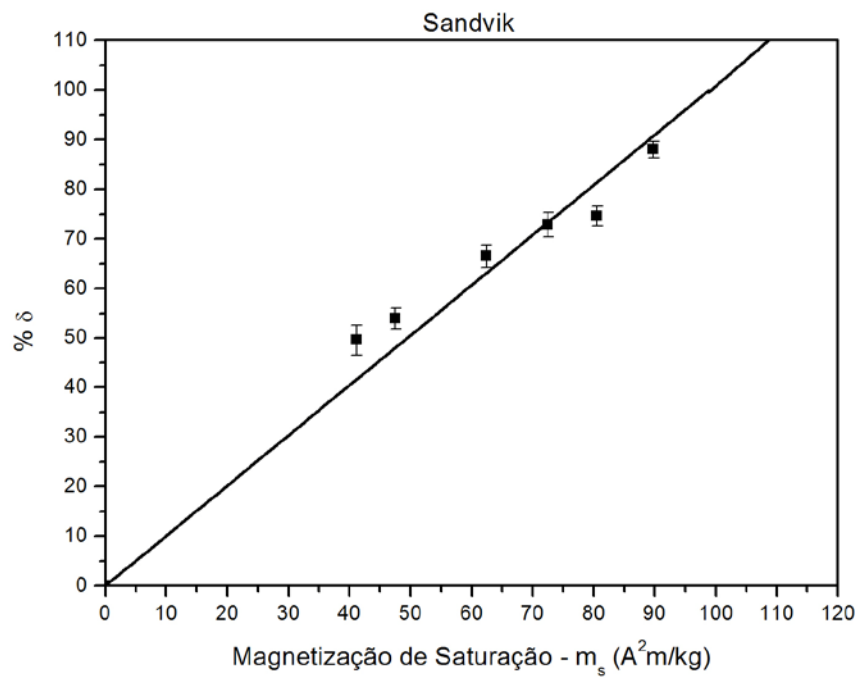


Fig 80 – Regressão linear do material Sandvik.

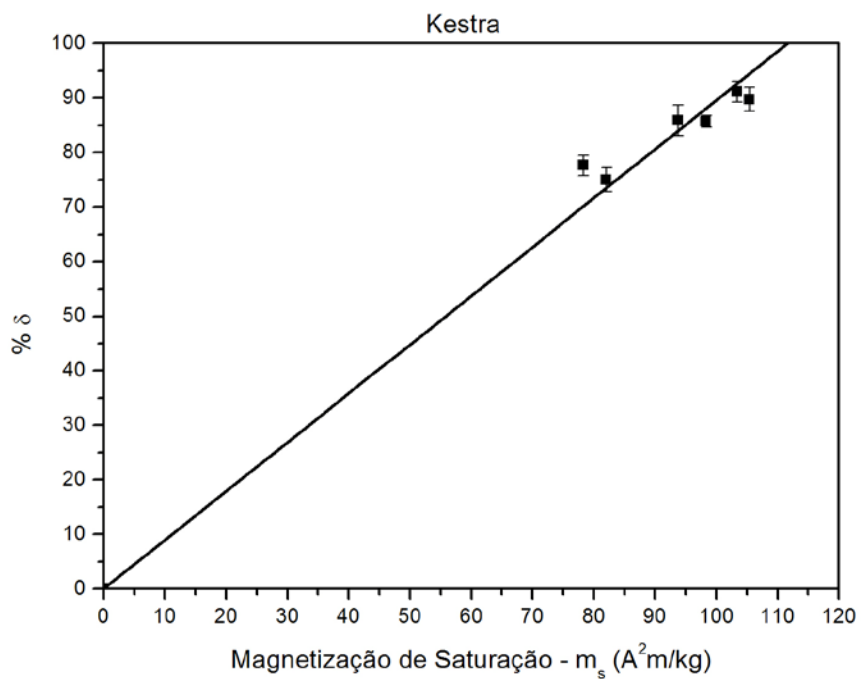


Fig 81 – Regressão linear do material Kestra.

Abaixo são apresentadas as equações 18, 19 e 20 dos respectivos materiais Böhler, Sandvik e Kestra. Estas equações apresentaram coeficientes de correlação de 0,97705, 0,98713 e 0,99301, respectivamente. Os valores destas correlações são seguramente aceitáveis para tal aplicação.

$$\% \delta = 0,98389 m_s \quad \text{Equação 18}$$

$$\% \delta = 1,01069 m_s \quad \text{Equação 19}$$

$$\% \delta = 0,89592 m_s \quad \text{Equação 20}$$

A tabela 19 apresenta a comparação dos valores obtidos por metalografia quantitativa com os valores estimados com as equações 15, 16 e 17, e pôde ser observado que, com estas equações, conseguem-se também boas estimativas das quantidades de ferrita das amostras estudadas.

Tabela 19 – Valores das quantidades de ferrita medidos por metalografia quantitativa, calculados pelas equações 18, 19 e 20 e resíduos.

Amostra	Fundido			Sol. 1050°C			Sol. 1150°C		
	Med.	Calc.	Res.	Med.	Calc.	Res.	Med.	Calc.	Res.
Böhler	75,58	82,88	7,3	43,91	50,10	6,19	66,44	59,25	7,19
Sandvik	74,60	81,40	6,8	53,96	48,03	5,93	66,50	67,04	0,54
Kestra	89,73	94,43	4,7	75,03	73,50	1,53	85,69	88,08	2,39
Raiz Böhler	83,71	82,86	0,85	51,71	42,70	9,01	67,73	67,20	0,53
Raiz Sandvik	88,04	90,77	2,73	49,61	41,57	8,04	72,85	73,30	0,45
Raiz Kestra	91,11	92,64	1,53	77,65	70,13	7,52	85,86	84,00	1,86

\*Resíduo (Res.) = ||Medido-Calculado||

A percentagem de fases foi também avaliada pelo uso do ferritoscópio. Dois equipamentos do mesmo fabricante foram utilizados, e calibrados para medição com padrões fornecidos pelo fabricante, e os resultados obtidos coincidiram. As comparações com os valores medidos por metalografia quantitativa são apresentados nas figuras 82, 83, 84 e 85. Embora diferentes, os resultados mostram as mesmas tendências de variação.

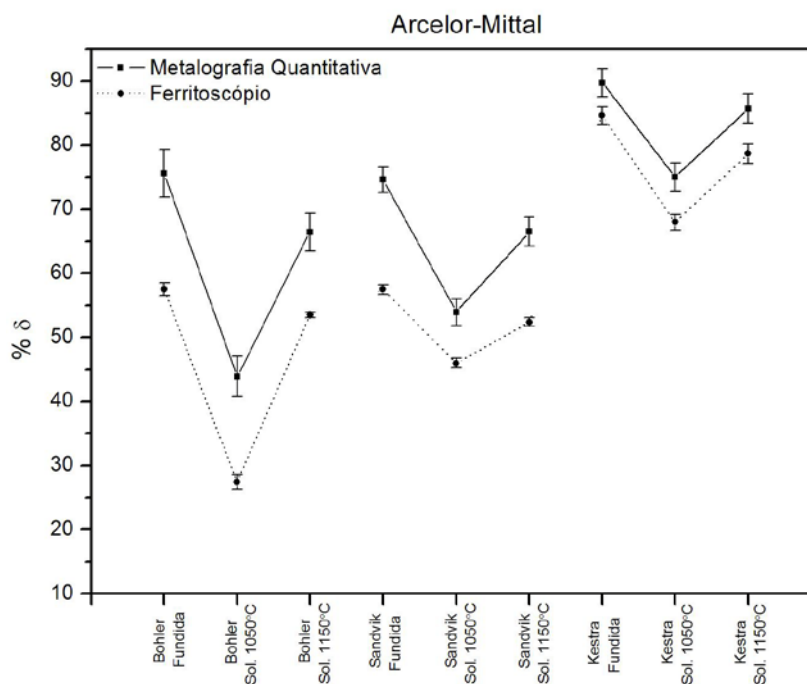


Fig 82 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (Arcelor-Mittal) dos metais de adição.

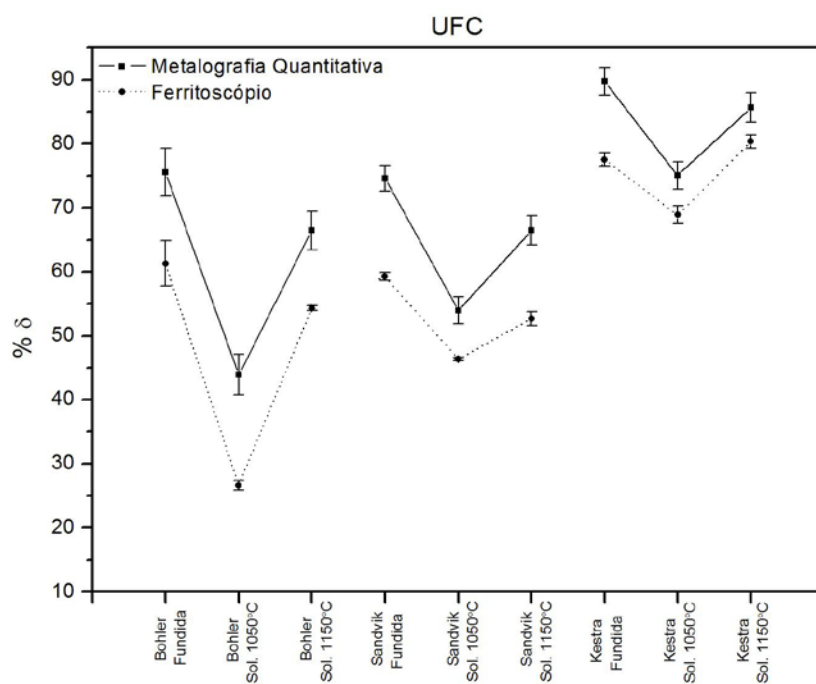


Fig 83 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópico (UFC) dos metais de adição.

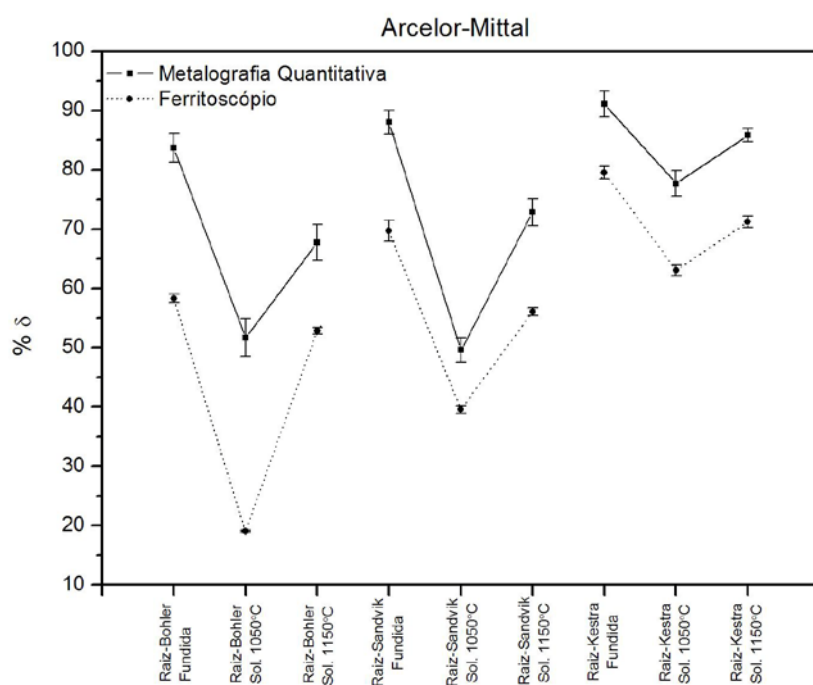


Fig 84 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópico (Arcelor-Mittal) das raízes.

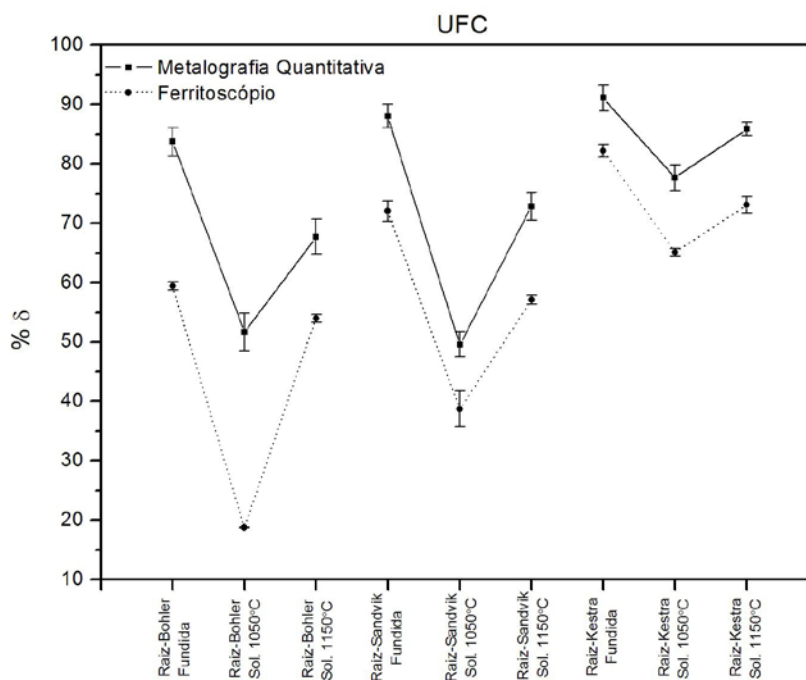


Fig 85 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (UFC) das raízes.

A diferença dos teores de ferrita obtidos com ferritoscópios e os obtidos por metalografia quantitativa podem está relacionados aos seguintes fatores:

- É comentado, em estudos divulgados pela ANSI/AWS A4.2M/A4.2 (1997), que a resposta magnética do material é dependente da composição química. Os padrões utilizados para calibrar o ferritoscópio têm composições químicas diferentes das composições dos materiais medidos, logo, as respostas das medidas consequentemente são diferentes. Assim, seria necessário efetuar a calibração do ferritoscópio utilizando padrões com composição química igual ou semelhante ao material a ser medido.
- Outros fatores que podem contribuir para a diferença entre os métodos utilizados são: efeitos do tamanho, forma e orientação da ferrita. Como exemplo, pode-se citar um caso onde são comparados um metal de solda de um aço inoxidável, um aço inoxidável fundido e um aço inoxidável fundido seguido de solubilização, todos com a mesma quantidade de ferrita, fornecem respostas diferentes com o ferritoscópio. Um metal de solda com 15FN ( $\approx 10,5\%$  de ferrita) que, por conter uma estrutura refinada, entrelaçada e com

dendritas em linhas perpendiculares à linha de fusão, fornecerá uma resposta da quantidade de ferrita em torno de 4 a 5FN ( 2,8 a 3,5% de ferrita) (ANSI/AWS A4.2M/A4.2, 1997).

Apesar das várias vantagens do ferritoscópio, dentre elas, a medição *in situ* com respostas rápidas e boa aproximação do valor real das porcentagens de ferrita, vale ressaltar que existe a necessidade de calibrar o equipamento para cada material, ou seja, é preciso encontrar o coeficiente de correção para cada tipo de material.

Tomando-se as medidas dos teores de ferrita obtidos por metalografia como padrões, coeficientes de correção podem ser calculados para uma melhor estimativa usando o ferritoscópio, como pode ser observado na figura 86.

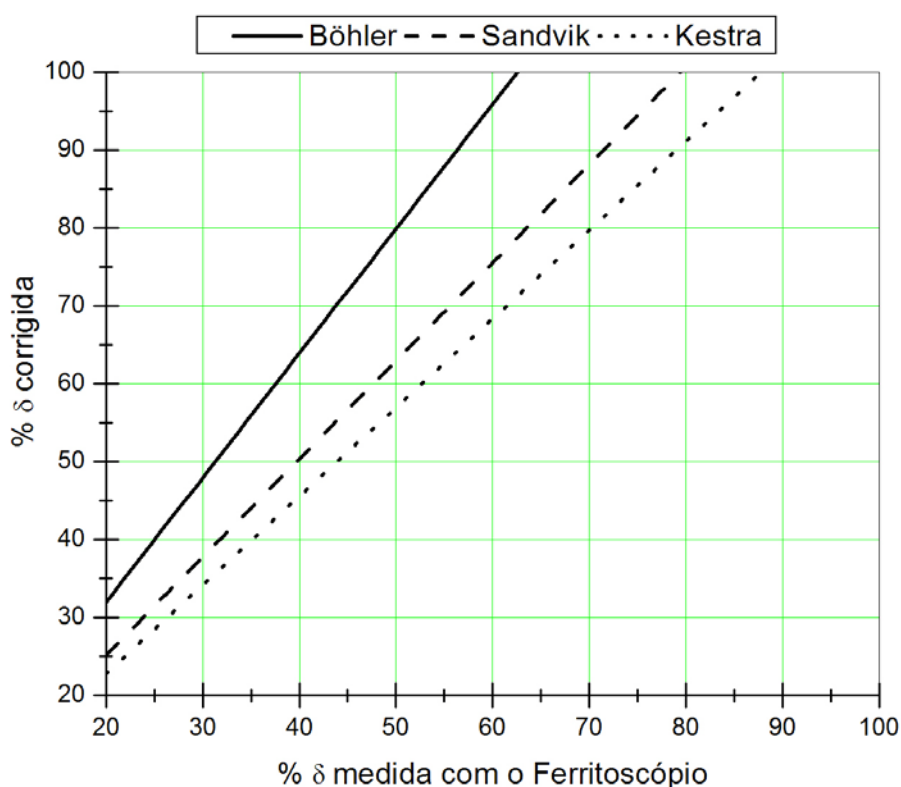


Fig 86 – Retas de correção da quantidade de ferrita a partir da medição do ferritoscópio.

Para avaliar o quanto pode ser importante a determinação de um fator de correção para as medidas realizadas por ferritoscópio, na medição da quantidade de ferrita nos aços inoxidáveis superduplex, um exemplo pode ser citado. Considerando uma medida do

ferritoscópio que indicou 40% de ferrita para o material Böhler, o valor da quantidade de ferrita corrigida seria de aproximadamente 65%, ou seja, uma diferença de 25% do valor indicado no ferritoscópio, diferença essa, que não pode ser desconsiderada.

Para efeito ilustrativo, é mostrado nas figuras 87 e 88 a mesclagem dos valores das quantidades de ferrita por metalografia quantitativa, das quantidades de ferrita por ferritoscópio e dos valores de magnetização de saturação. Nestas figuras é observado que as técnicas comparadas apresentam a mesma tendência.

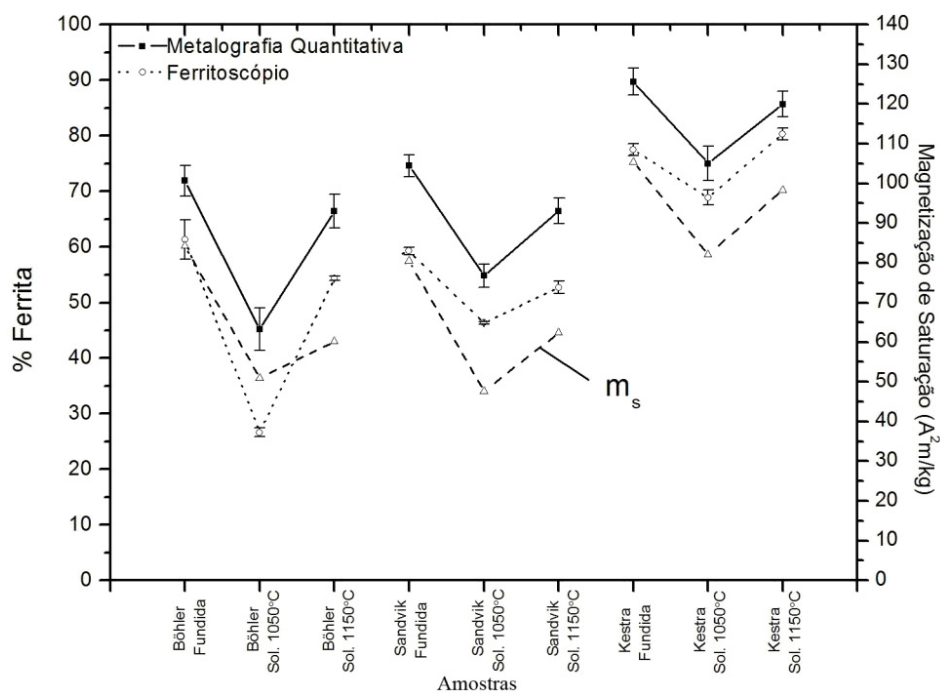


Fig 87 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (Arcelor-Mittal) e curva de magnetização de saturação dos eletrodos.

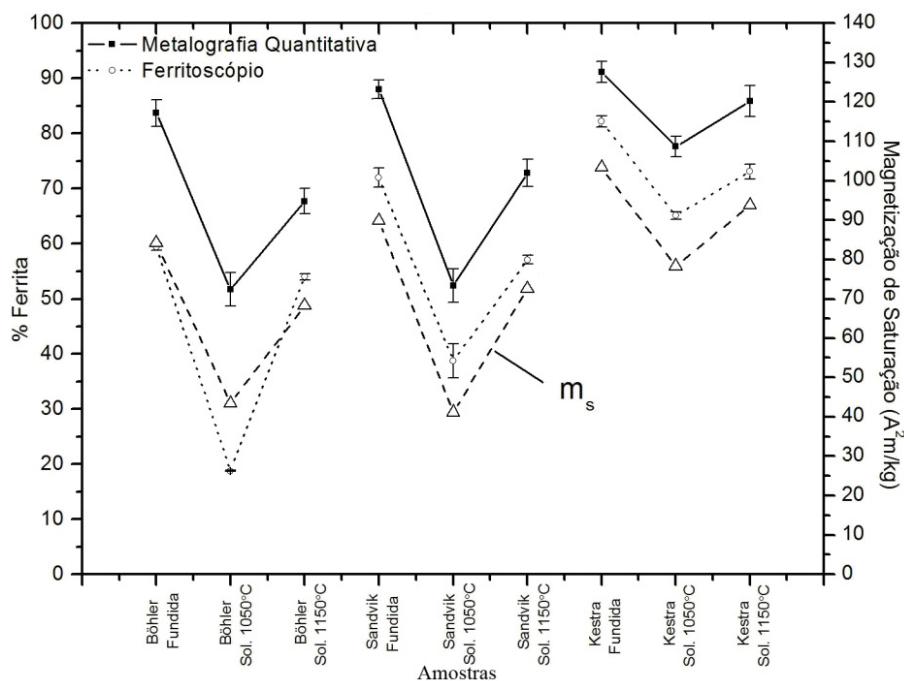


Fig 88 – Curvas das quantificações de ferrita pelos métodos de metalografia quantitativa e ferritoscópio (Arcelor-Mittal) e curva de magnetização de saturação das raízes.

### 4.3 Resistência à Corrosão

#### 4.3.1 Ensaio de Polarização Cíclica em meio de 3,5%NaCl

O primeiro parâmetro utilizado para avaliar o quanto o material é resistente à corrosão é o valor de  $PRE_N$  ou  $PRE_W$ , o último utilizado para materiais que contêm tungstênio em sua composição. Na tabela 20 são mostrados os valores dos PRE's das amostras estudadas. No entanto, vale ressaltar que estes valores representam melhor os materiais no estado solubilizado e com equilíbrio ótimo entre as fases austenítica e ferrítica. É observado na tabela 20, que os materiais da Böhler e Sandvik contêm valores de PRE semelhantes, sugerindo que ambos os materiais apresentam resistências à corrosão equivalentes, conseqüentemente, superiores ao material da Kestra. É interessante comentar o fato do material da Kestra apresentar um valor de PRE inferior a 40, o que desclassificaria este material como um aço inoxidável superduplex.



Tabela 20 – Valores dos PRE's das amostras estudadas.

Material	PRE	
	Metal de Adição	Raiz
Böhler	42,01	41,63
Sandvik	42,03	41,65
Kestra	38,88	39,76

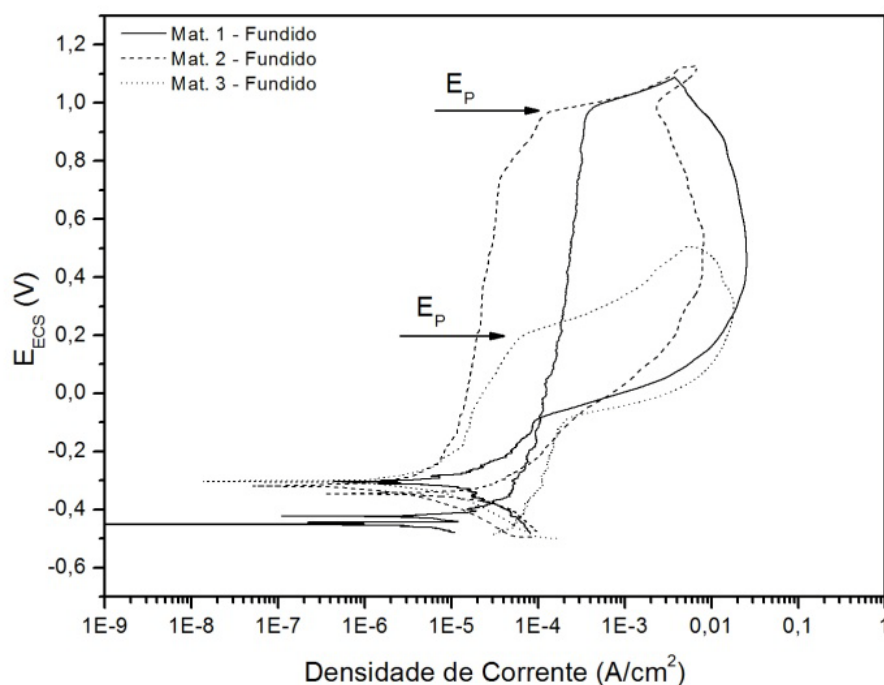


Fig 89 – Curvas de polarização cíclica para dos metais de adição na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Material 1- Böhler, Material – Sandvik e Material 3 – Kestra.

A figura 89 mostra as curvas de polarização eletroquímica dos ensaios realizados a 60°C dos materiais 1, 2 e 3 como fundidos. Vale informar que os ensaios de polarização cíclica foram repetidos por 3 vezes, sendo apresentados uma curva representativa de cada uma das amostras.

Na figura 89 observa-se claramente que o eletrodo Kestra apresenta potencial de pite ( $E_p$ ) inferior aos eletrodos Böhler e Sandvik, numa comparação das amostras como fundido.

A princípio, pode-se atribuir este resultado ao maior desbalanço microestrutural encontrado no material Kestra, que apresenta teor de ferrita igual a 89,73%.

Pode ser observado nas amostras dos eletrodos fundidos uma grande quantidade de nitretos de cromo, fase esta, característica das estruturas fundidas, que foram resfriadas rapidamente. A região vizinha de onde ocorre a precipitação de nitretos se torna pobre em cromo, assim se torna numa região menos resistente à corrosão e propícia ao ataque por pites (GUNN, 2003). Os eletrodos Böehler e Sandvik (figuras 90 e 91) apresentaram nitretos de cromo em suas microestruturas fundidas, no entanto, a maior quantidade de austenita confere uma maior resistência à corrosão por pites que o eletrodo Kestra (figura 92).

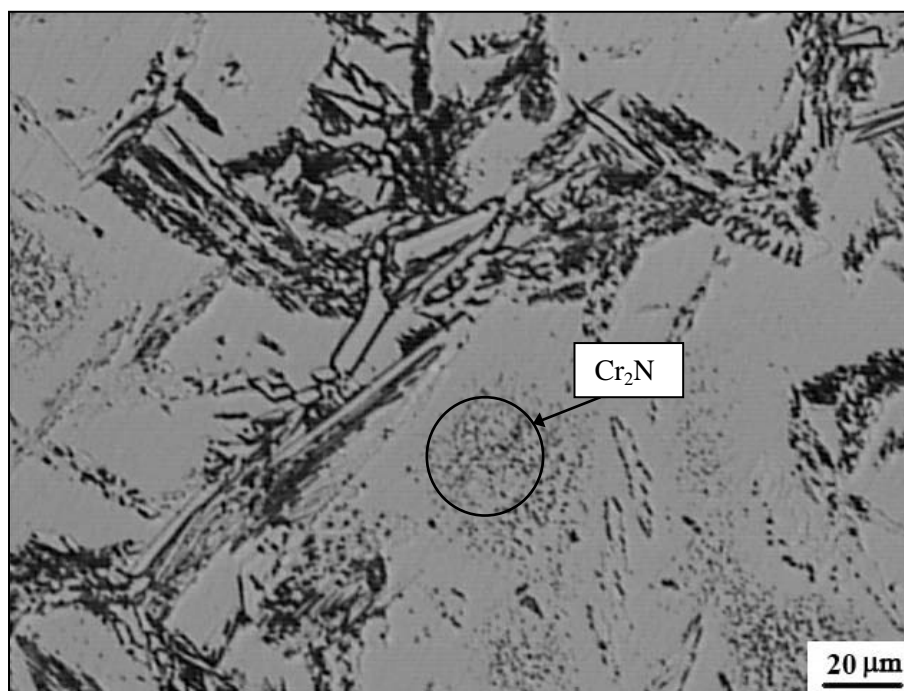


Fig 90 – Microestrutura do eletrodo Böehler fundido com presença de nitretos de cromo.

Ataque: Oxálico 10%.

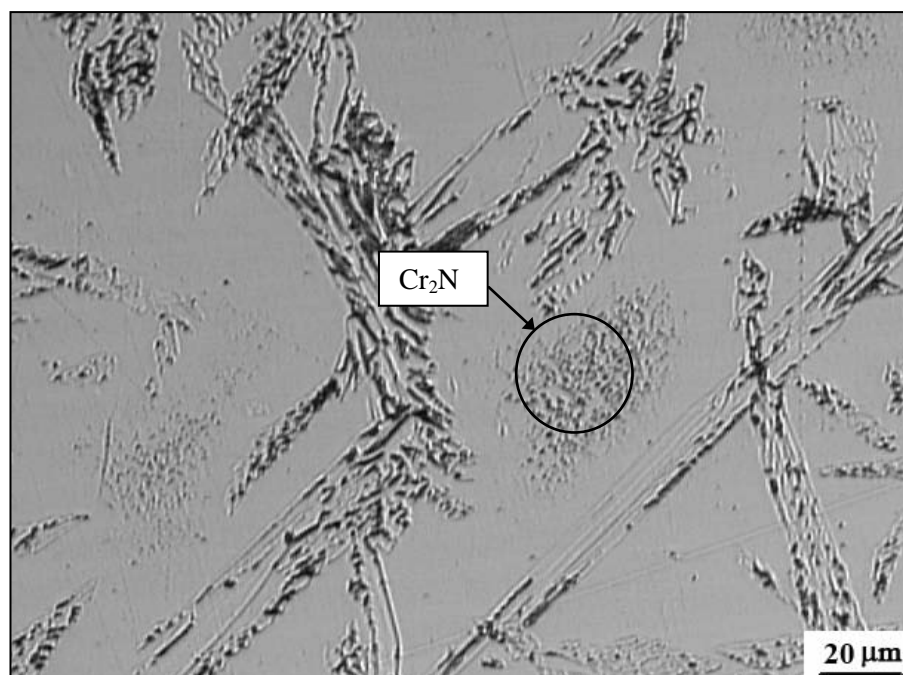


Fig 91 – Microestrutura do eletrodo Sadvik fundido com presença de nitretos de cromo.  
Ataque: Oxálico 10%.

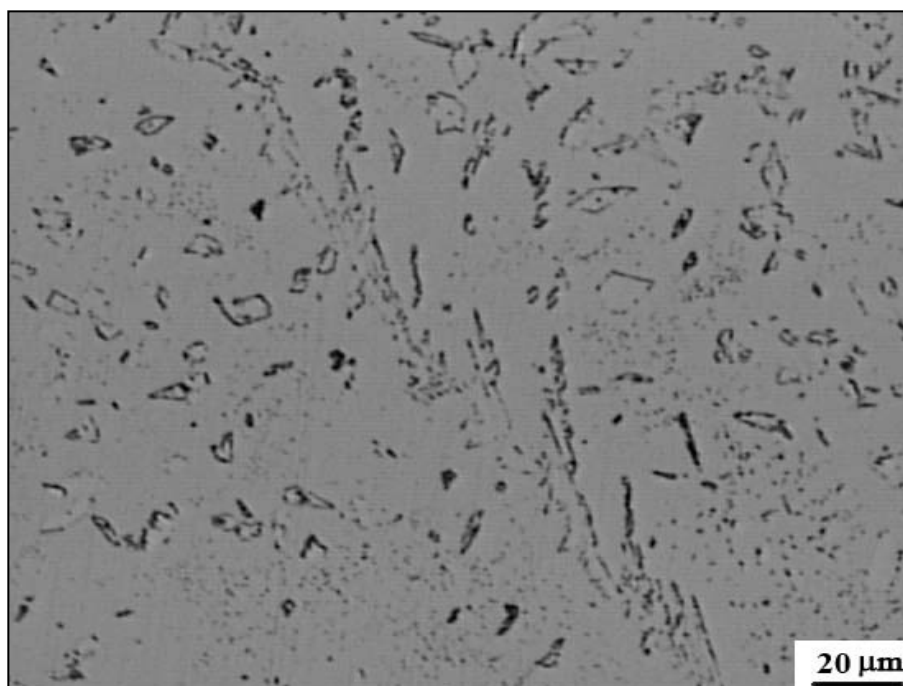


Fig 92 – Microestrutura do eletrodo Kestra fundido com presença de nitretos de cromo.  
Ataque: Oxálico 10%.

Nas figuras 93, 94 e 95 é observado que os pites se formaram preferencialmente na interface  $\delta/\gamma$  com crescimento em direção à matriz ferrítica, com a fase austenítica funcionando como uma barreira ao crescimento do pite. A figura 95 mostra claramente o pite crescendo e corroendo a ferrita, permanecendo a austenita intacta (ver seta). A amostra Kestra apresentou pites de maiores tamanhos, quando comparada com as amostras Böhler e Sandvik.

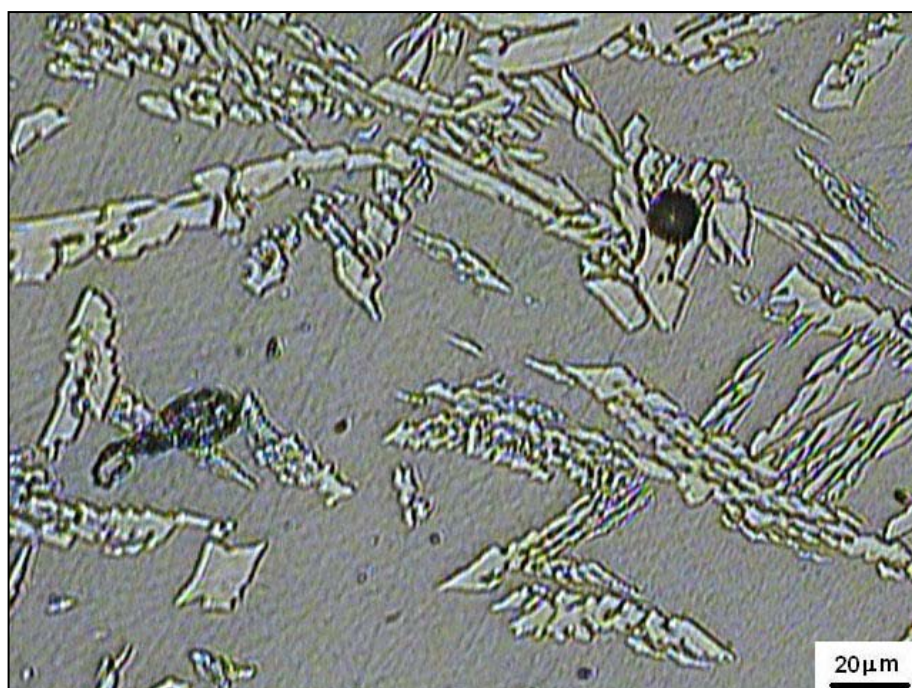


Fig 93 – Micrografias com pites formados pelo teste de corrosão no eletrodo Böhler na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha.

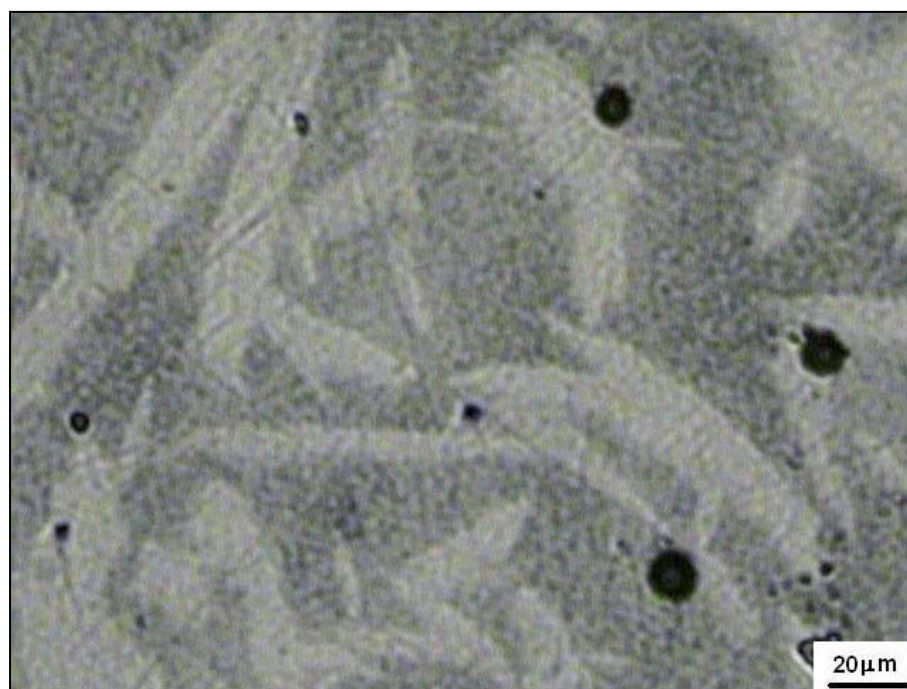


Fig 94 – Micrografias com pites formados pelo o teste de corrosão no eletrodo Sandvik na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha.

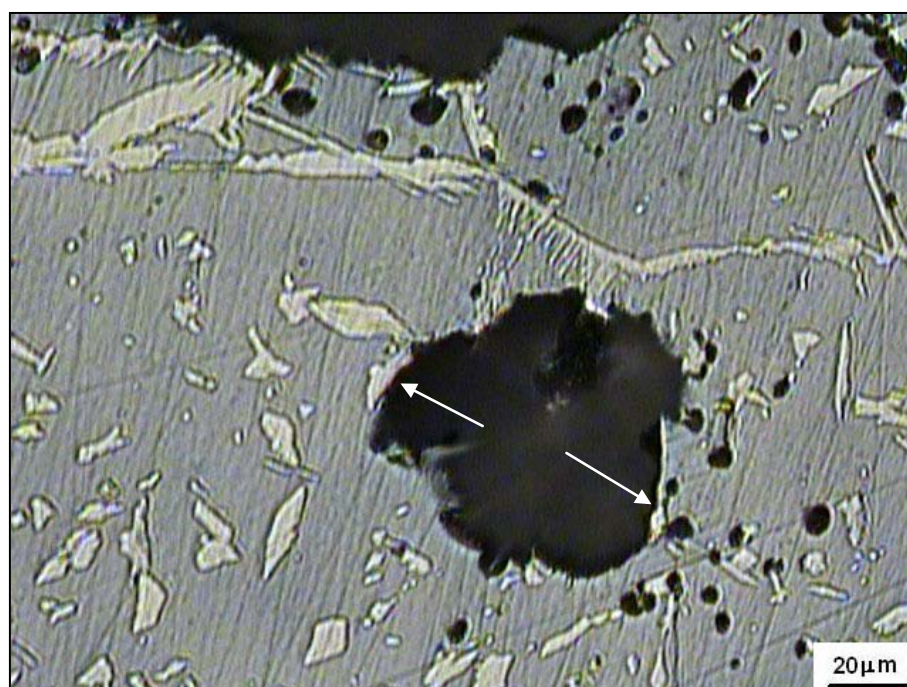


Fig 95 – Micrografias com pites formados pelo o teste de corrosão no eletrodo Kestra na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha.

Nas figuras 96 e 97 são apresentados os valores de  $E_P$  para os eletrodos nas condições estudadas, quando ensaiadas em solução de 3,5% NaCl aquecida a 60°C e 80°C, respectivamente. Em geral, os eletrodos ensaiados em temperatura mais elevada (80°C) apresentaram um menor  $E_P$ , já que a temperaturas mais elevadas o eletrólito se torna mais agressivo.

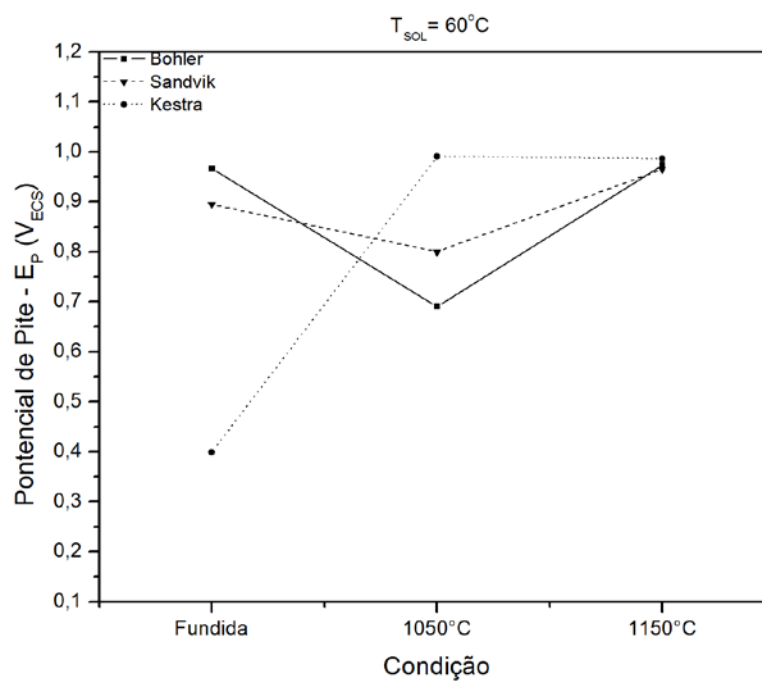


Fig 96 – Valores de potenciais de pite ( $E_P$ ) dos eletrodos nas condições estudadas, ensaiados em solução de 3,5% NaCl a 60°C.

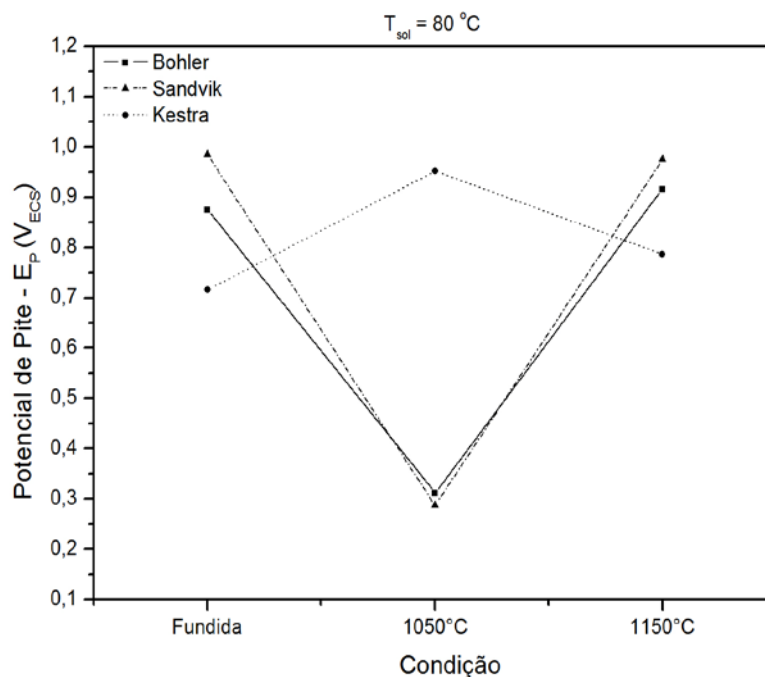


Fig 97 – Valores de potenciais de pite ( $E_P$ ) dos eletrodos nas condições estudadas, ensaiados em solução de 3,5% NaCl a 80°C.

As figuras 96 e 97 mostram que os eletrodos Böhler e Sandvik apresentaram uma diminuição do  $E_P$  quando tratados a 1050°C, em relação à condição fundida. Por outro lado, o eletrodo Kestra solubilizado a 1050°C apresentou um aumento do  $E_P$ .

A redução do  $E_P$  das amostras dos eletrodos Böhler e Sandvik com o tratamento a 1050°C pode estar relacionada a dois fatores:

1. A presença de uma pequena quantidade de fases  $\sigma$  e  $\chi$  na microestrutura conforme mostrado nas figuras 98 e 99. Os diagramas das figuras 48 e 49 mostram que no tratamento à temperatura de 1050°C não deve ocorrer a precipitação de fases nos eletrodos Böhler e Sandvik. No entanto, é provável que o tratamento à temperatura de 1050°C por uma hora não seja suficiente para a dissolução da fase  $\sigma$  por completo. Estudos realizados por Pardal et al. (2009) diferenciaram a fase  $\chi$  da fase  $\sigma$  por microscopia eletrônica de varredura. Estas duas fases podem ser distinguidas nas figuras 98 e 99. A fase  $\chi$  é composta por uma maior quantidade de elemento pesado (Mo) que a fase  $\sigma$ , e por esse motivo ela é diferenciada da fase  $\sigma$  pelo contraste na imagem gerada por elétrons retroespalhados, como pode ser observado na figura 99. A

fase  $\chi$ , não completamente transformada em  $\alpha$ , apresenta-se com um brilho mais intenso que a fase  $\sigma$ . A precipitação destas fases ricas em Cr cria regiões na sua vizinhança pobres deste elemento, onde se formam os pites.



Fig 98 – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C apresentando pequenas quantidades de fase deletéria. Ataque: 10% NaOH.



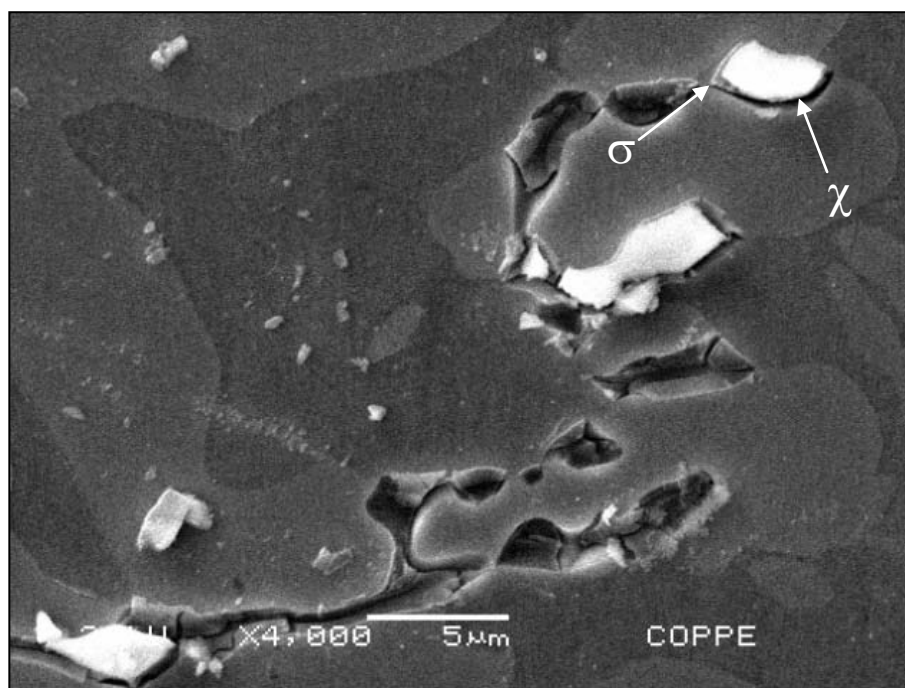


Fig 99 – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C apresentando pequenas quantidades de fase deletéria. Ataque: 10% NaOH.

2. Outro fato que deve ser analisado é a presença da austenita secundária ( $\gamma_2$ ) nas microestruturas dos eletrodos Böhler e Sandvik formada durante o tratamento de solubilização a 1050°C. Trabalhos anteriores concluíram que a sua presença ocasiona uma redução da resistência à corrosão por pites (GUNN, 2003; RAMIREZ et al., 2003; GARZÓN & RAMIREZ, 2006).

Pode-se observar nas imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura (figuras 99 e 100) que durante a solubilização a 1050°C do eletrodo Böhler ocorreu a transformação de outra austenita. Esta transformação é originária da ferrita. Na região em destaque, na figura 100, é observado que a ferrita é transformada (consumida) em austenita, perdendo os elementos formadores da austenita. Isto leva o empobrecimento da ferrita de elementos que garantiam a resistência à corrosão. Assim, é possível que esta ferrita se torne menos resistente à corrosão que as austenitas presentes na microestrutura.

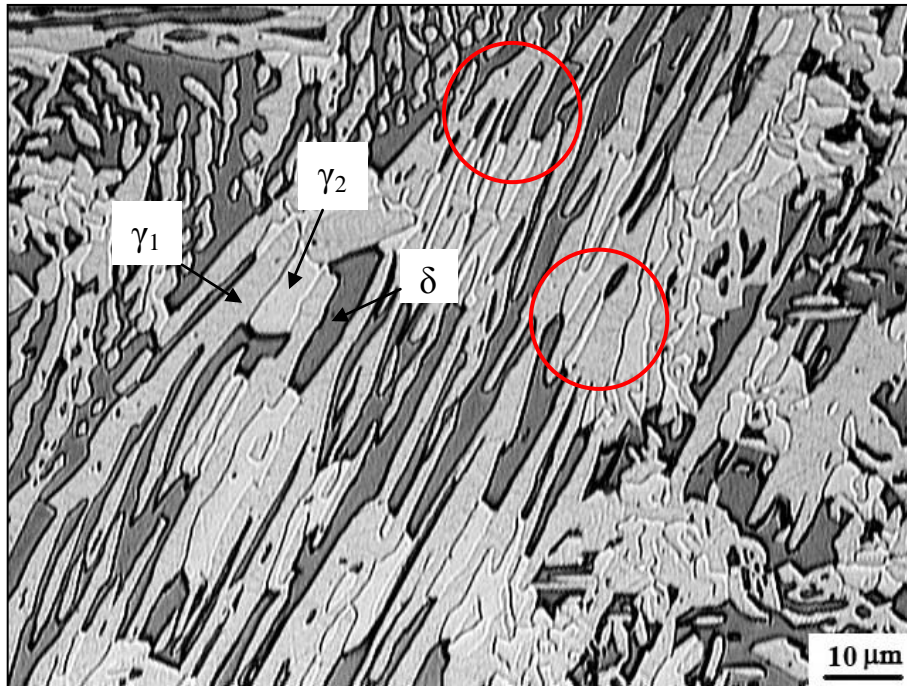


Fig 100 – Microscopia óptica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C, com destaque da transformação da austenita a partir da ferrita. Ataque: Beraha.

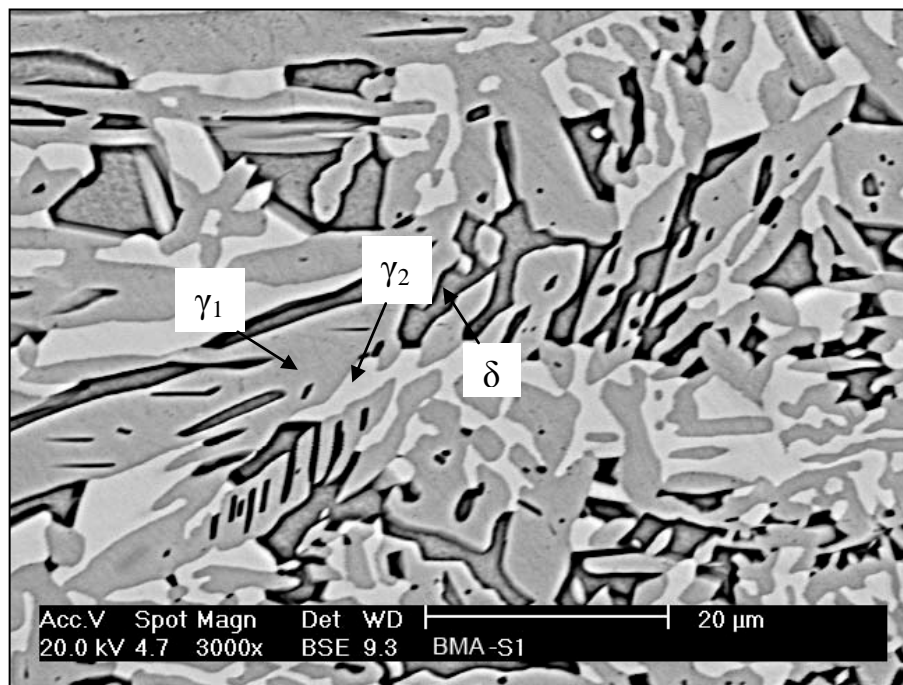


Fig 101 – Micrografia eletrônica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha.

No caso específico da amostra Böhler solubilizada a 1050°C (figura 102), após o ensaio de corrosão, pode ser observado que estão presentes duas austenitas. No entanto, não é observada a formação do pite no interior da fase austenítica. Este fato sugere que a austenita formada durante a solubilização é tão resistente à corrosão quanto à austenita pré-existente. A figura 103 apresenta a micrografia eletrônica da mesma amostra, onde é evidente que a corrosão ocorre na fase ferrítica durante o ensaio de corrosão.

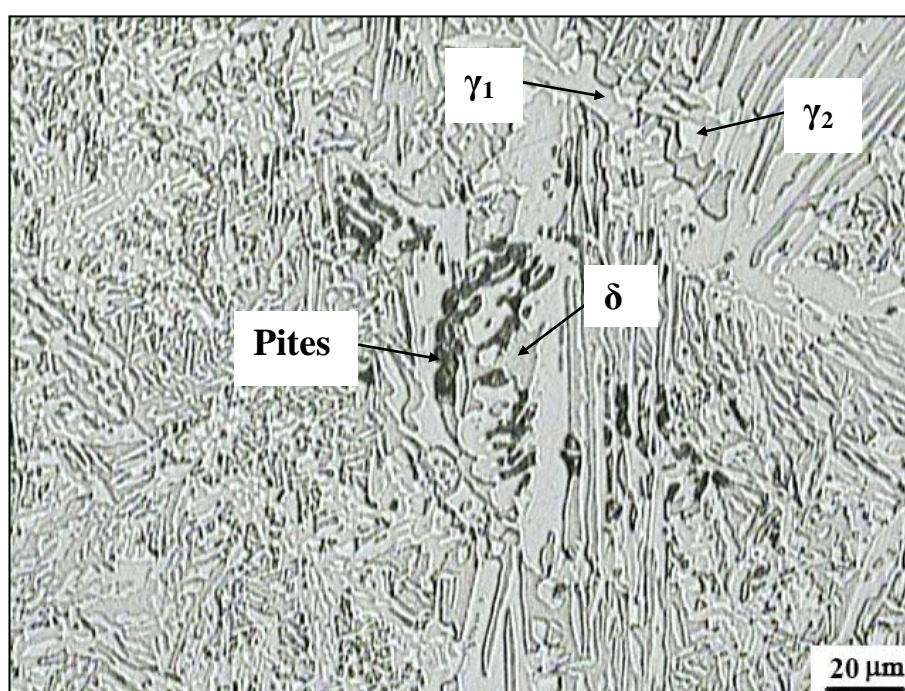


Fig 102 – Microscopia óptica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão em meio de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha.

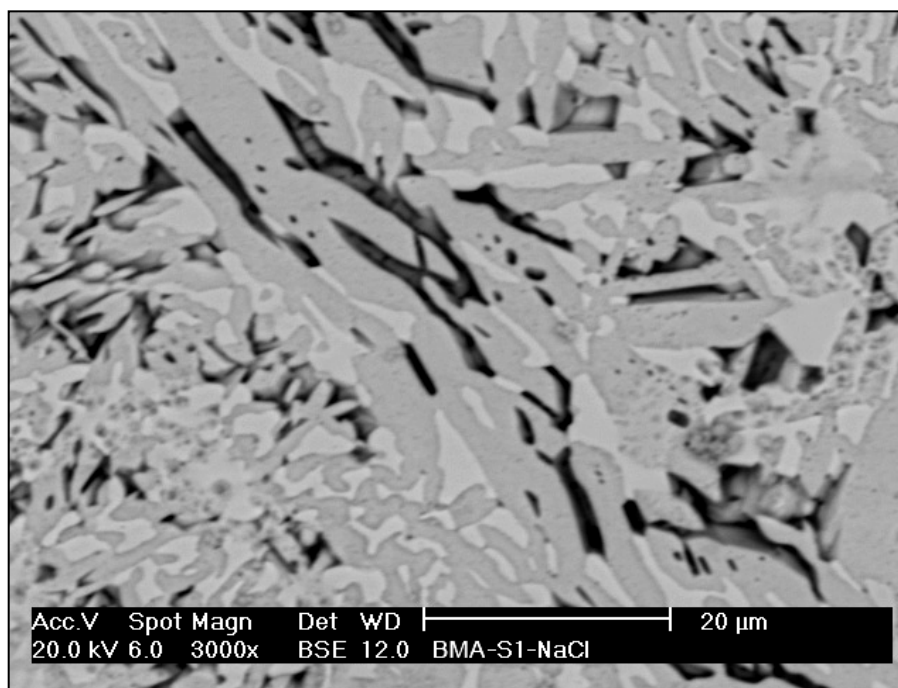


Fig 103 – Micrografia eletrônica do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C após o ensaio de corrosão em meio de 3,5% NaCl. Ataque: Beraha.

Na amostra do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C ocorre o mesmo evento presenciado no eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C, conforme mostrado na micrografia óptica da figura 104. Com a microscopia eletrônica de varredura foi possível também identificar a presença de duas austenitas (figura 105).

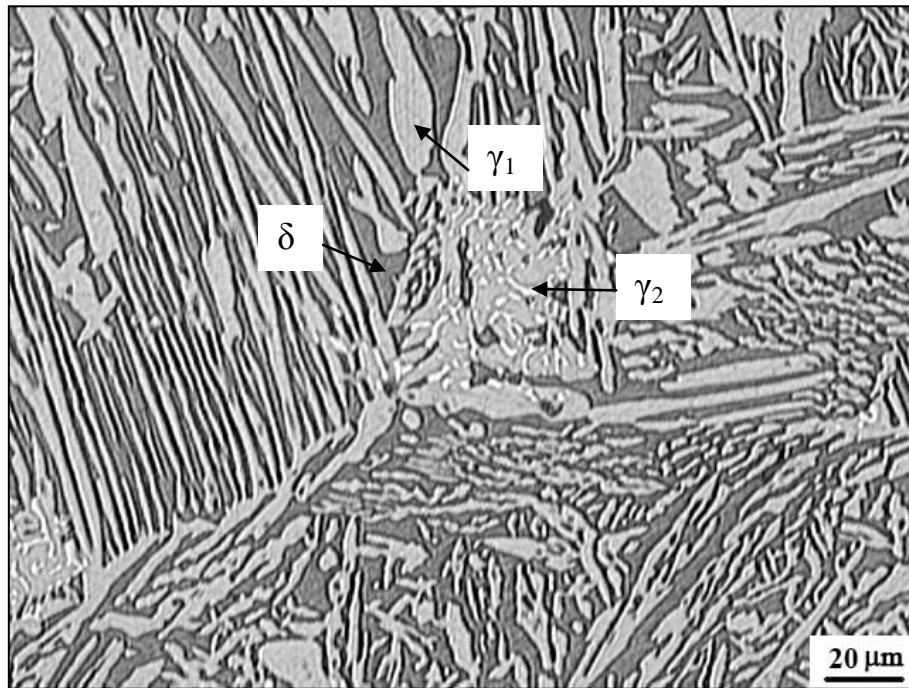


Fig 104 – Microscopia óptica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C, com destaque da transformação da austenita a partir da ferrita. Ataque: Beraha.

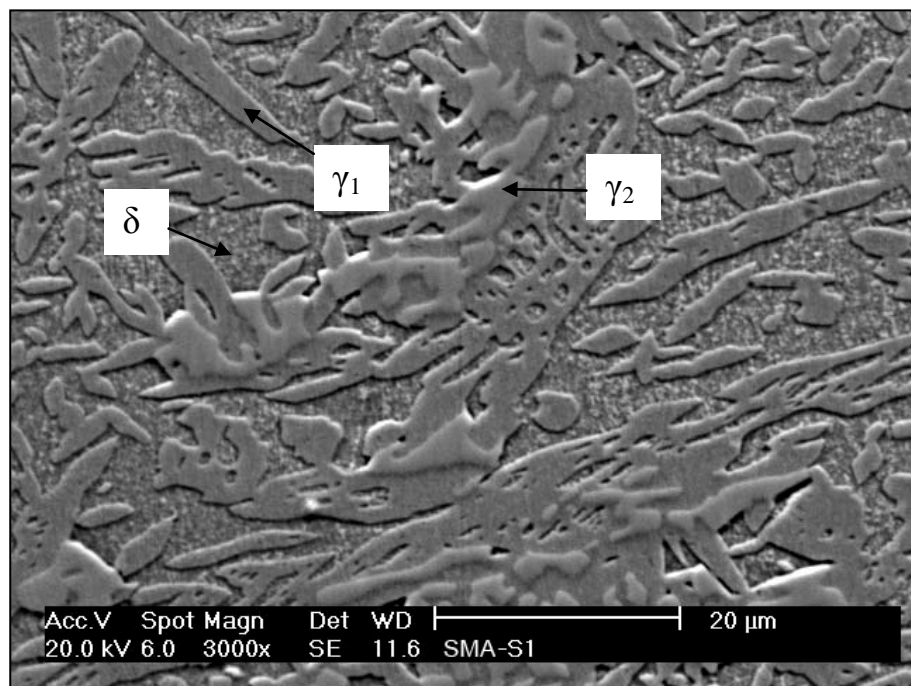


Fig 105 – Microscopia eletrônica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C, com destaque da transformação da austenita a partir da ferrita. Ataque: Beraha.

Após o ensaio de corrosão no eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C foi identificada a corrosão por pite apenas na fase ferrítica. Como pode ser observado nas figuras 106 e 107, as austenitas se mantêm intactas com o crescimento do pite, o que se deve ao mesmo fato ocorrido no eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C, conforme explicado anteriormente.

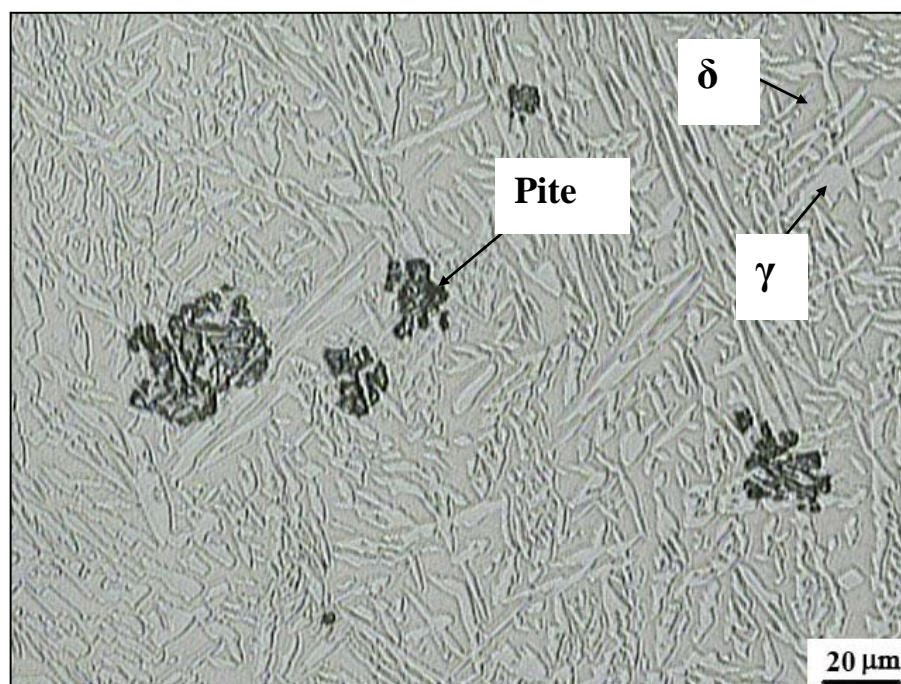


Fig 106 – Microscopia óptica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão em meio de 3,5% NaCl a 60°C. Ataque: Beraha.

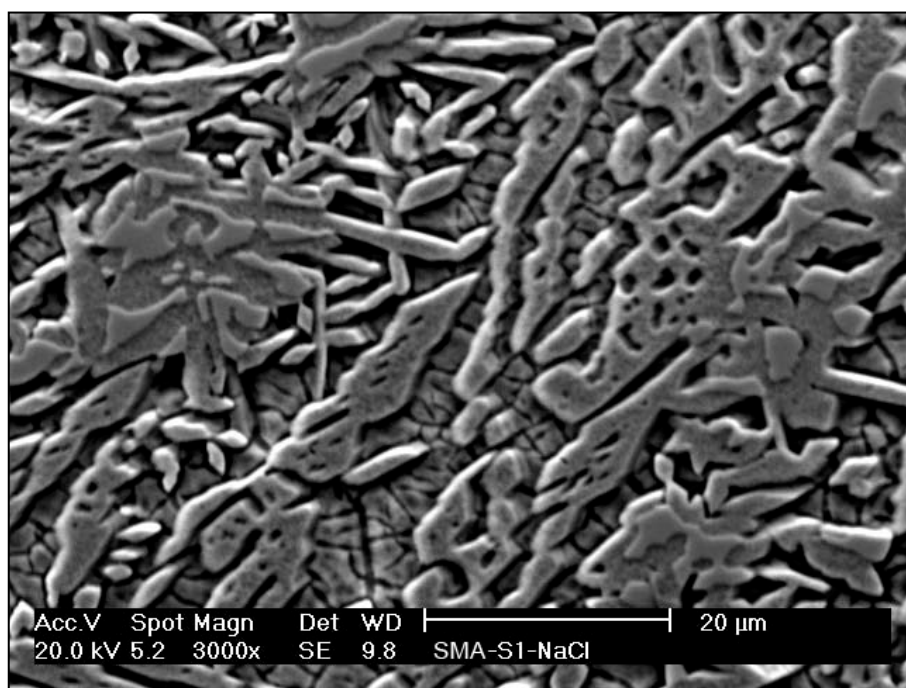


Fig 107 – Micrografia eletrônica do eletrodo Sandvik solubilizado a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha.

Quando analisadas as microestruturas, após o ensaio de corrosão, das amostras dos eletrodos Böhler e Sandvik solubilizados a 1050°C é observado que os pites se formaram preferencialmente no interior da ferrita ou na interface  $\gamma/\delta$  com tendência de crescimento para o interior da ferrita. As austenitas primária e secundária se encontram intactas durante o ensaio de corrosão.

Dessa forma a  $\gamma_2$ , apresentada por Garzón e Ramirez (2006), que apresenta uma resistência à corrosão menor que a austenita primária ( $\gamma_1$ ), favorecendo o aparecimento do pite no seu interior, deve ser diferenciada da  $\gamma_2$  encontrada nas amostras deste estudo. Tempos de tratamentos muito pequenos (~10s) e temperaturas de tratamento mais baixas que as usadas na solubilização favorecem a formação de austenita mais pobres em Cr e N, e, por isso, menos resistentes à corrosão.

O aumento do  $E_p$  do eletrodo Kestra com o tratamento de solubilização a  $1050^\circ\text{C}$  está relacionado com alguns fatores:

1. A diminuição da percentagem de ferrita na microestrutura e, conseqüentemente, o aumento da fase austenítica. A temperatura e o tempo de solubilização utilizados foram suficientes para ocasionar a dissolução dos nitretos de cromo presentes na microestrutura fundida (figura 108). O tratamento também provocou a dissolução dos nitretos de cromo e a difusão do nitrogênio, favorecendo a transformação da austenita, tornando a matriz mais resistente à corrosão por pites.

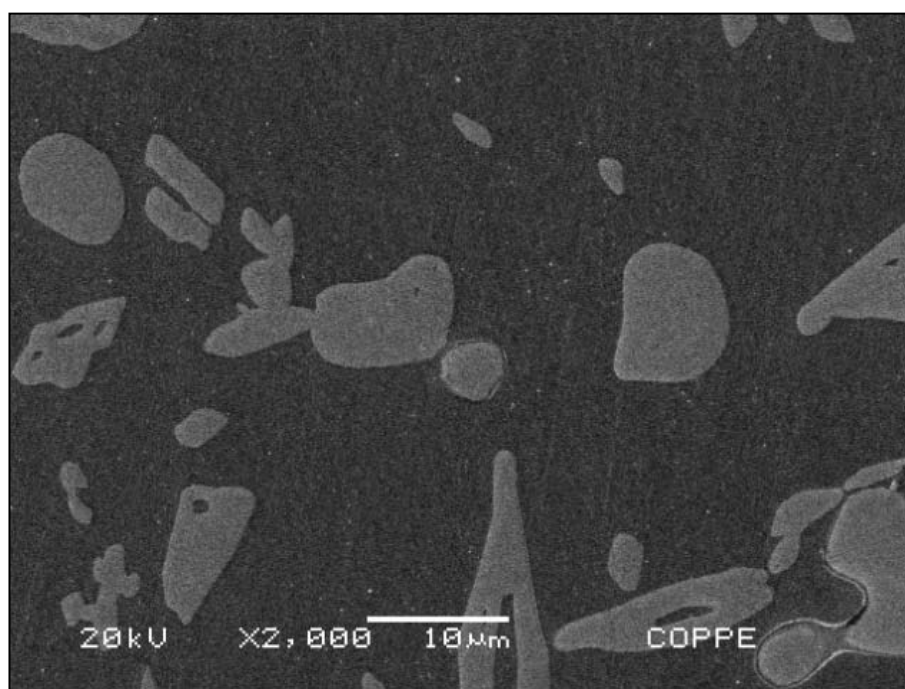


Fig 108 – Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo Kestra solubilizado a  $1050^\circ\text{C}$ .

Ataque: 10%NaOH.

2. Analisando o diagrama de equilíbrio da figura 50, pode ser observado que não é esperado para o eletrodo Kestra, solubilizado a  $1050^\circ\text{C}$ , a presença de fases deletérias, apenas  $\gamma$  e  $\delta$ , o que foi confirmado por metalografia na figura 108. Assim, essa característica favoreceu o aumento da resistência à corrosão por pites.



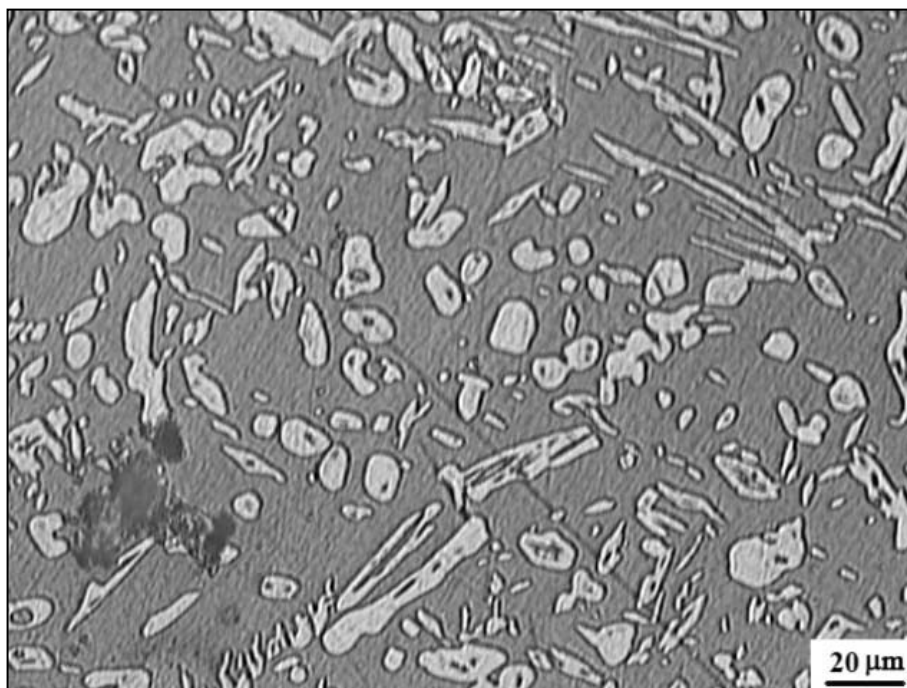


Fig 109 – Eletrodo Kestra solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão em meio de 3,5%NaCl a 60°C. Ataque: Beraha.

A figura 109 mostra para o eletrodo Kestra, semelhante aos eletrodos Böhler e Sandvik, que os pites se formam preferencialmente na interface  $\gamma/\delta$ , com tendência de crescimento para o interior da ferrita.

As figuras 57, 58 e 59 mostram as microestruturas dos eletrodos Böhler, Sandvik e Kestra na condição solubilizados a 1150°C, respectivamente. Nestas, não é observada a presença de fases deletérias, o que favoreceu o aumento da resistência à corrosão por pites dos eletrodos Böhler e Sandvik, quando comparadas com as amostras solubilizadas a 1050°C. No entanto, para o eletrodo Kestra, ocorreu uma redução da resistência à corrosão por pites, o que deve estar relacionado com um pequeno aumento da quantidade de ferrita em relação a amostra solubilizada a 1050°C. O que pode ser confirmado pelo diagrama do *Thermo-Calc*<sup>®</sup> da figura 50.

As figuras 110 e 111 mostram as superfícies das amostras após os ensaios de corrosão em meio de 3,5% NaCl. Na figura 110 pode ser observado com clareza que a amostra do eletrodo Böhler solubilizado a 1050°C sofreu um considerável grau de corrosão, diferentemente do eletrodo Kestra, que apresentou melhores resultados quando solubilizado a 1050°C.

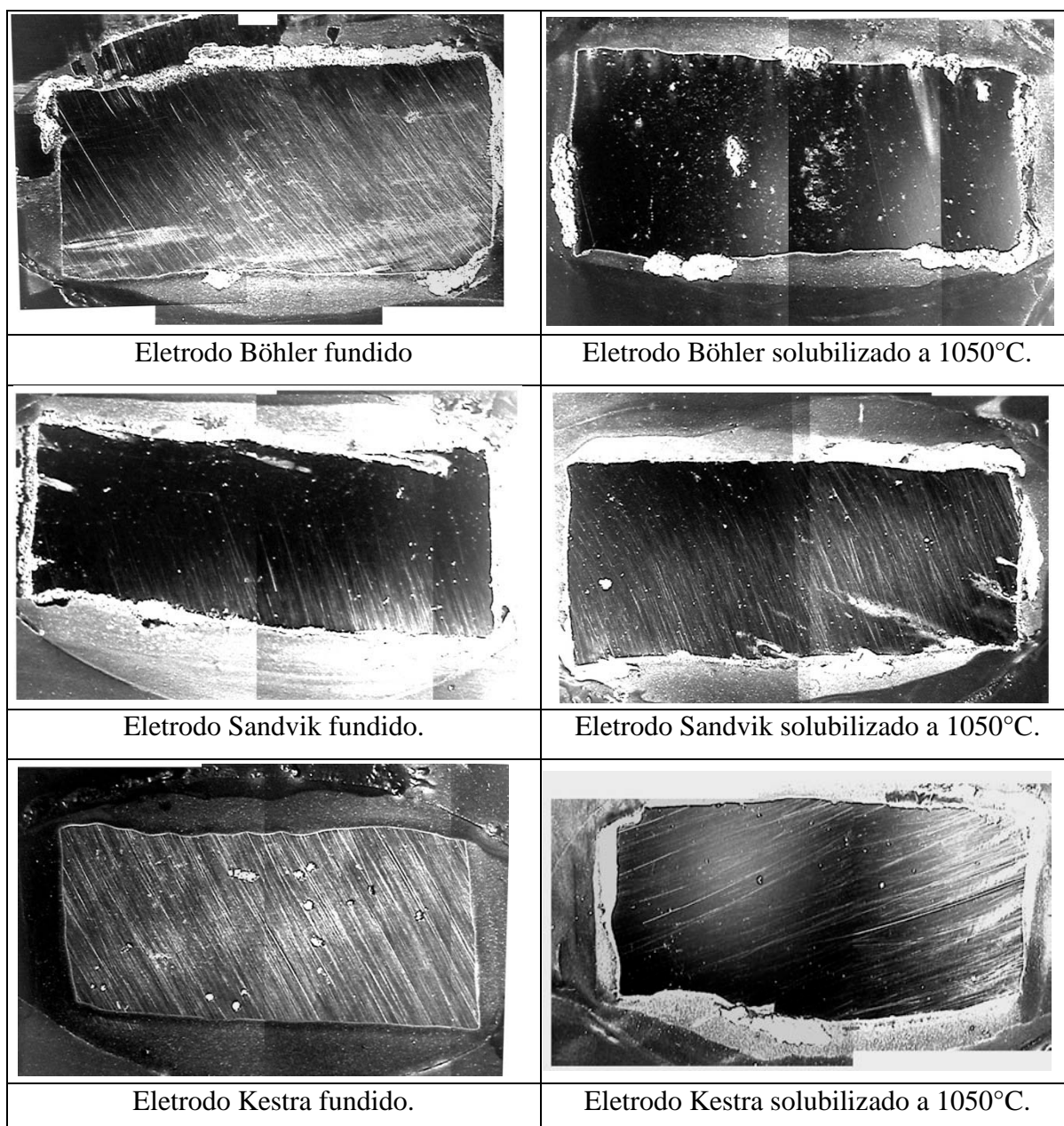


Fig 110 – Fotografias das superfícies das amostras dos eletrodos Böhler, Sandvik e Kestra nas condições fundidos e solubilizados a 1050°C após o ensaio de polarização cíclica em meio de 3,5%NaCl a 60°C.

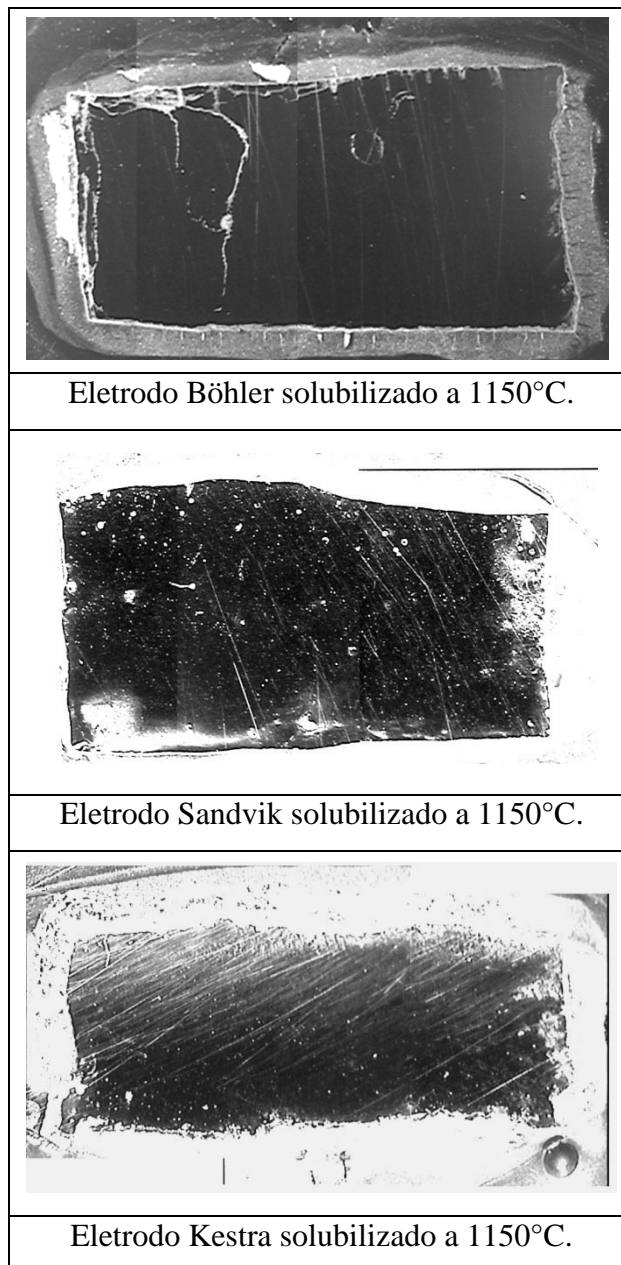


Fig 111 – Fotografias das superfícies das amostras dos eletrodos Böhler, Sandvik e Kestra na condição solubilizados a 1150°C após o ensaio de polarização cíclica em meio de 3,5%NaCl a 60°C.

Na figura 112 são apresentados os valores de potenciais de pites das amostras simulando o passe de raiz, quando ensaiadas a 60°C, em meio de 3,5% NaCl. Nestas amostras é observado um comportamento semelhante ao caso dos metais de adição, também ensaiados a 60°C (figura 96), com exceção da amostra da Kestra solubilizada 1050°C, que com os materiais da Böhler e Sandvik, solubilizados a 1050°C, apresentaram microestruturas semelhantes às amostras dos metais de adição, nas mesmas condições. Por essa razão, acredita-se que ocorreu a redução do potencial de pites (figura 112), onde a ferrita se encontra menos resistente à corrosão que às austenitas primária e secundária, ou pela a presença de fases deletérias ( $\chi$  e  $\sigma$ ) em suas microestruturas. Para o material Kestra, houve um aumento do potencial de pite na condição solubilizada a 1050°C, aumento este, causado pela ausência das fases  $\chi$  e  $\sigma$ , como também pelo equilíbrio das fases  $\delta$  e  $\gamma$ . Estes fatores citados neste parágrafo já foram esplanados anteriormente nesta mesma seção (4.3.1).

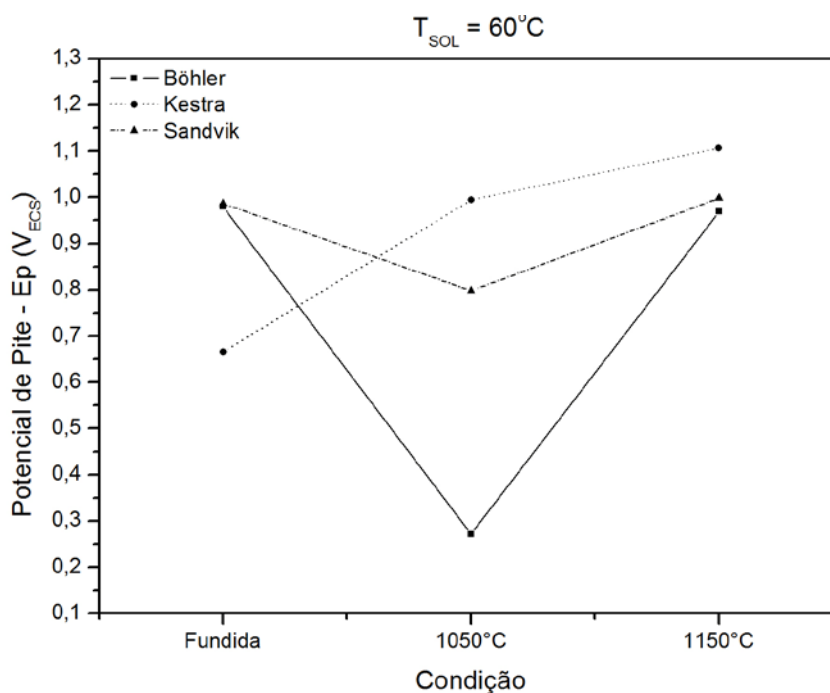


Fig 112 – Valores de potenciais de pite ( $E_p$ ) das amostras simulando o passe de raiz nas condições estudadas, ensaiadas em solução de 3,5% NaCl a 60°C.

No caso da solubilização a 1150°C, todas as amostras apresentaram um aumento do potencial de pite. Para as amostras Böhler e Sandvik, este aumento está relacionado ao equilíbrio ótimo entre as fases austenítica e ferrítica. Apesar da amostra Kestra apresentar um aumento (graficamente) do  $E_p$ , estes valores são equivalentes, pois a amostra solubilizada a 1050°C apresenta um  $E_p$  de 0,995V<sub>ECS</sub> e a amostra solubilizada a 1150°C, EP de 1,106V<sub>ECS</sub>. Assim, pode-se afirmar que não houve uma variação significativa entre as duas condições de solubilização para a amostra raiz produzida com eletrodo Kestra.

Nas figuras 113 e 114 são mostradas as microestruturas das amostras Böhler e Sandvik, solubilizadas a 1050°C, com destaque para as diferentes  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ .

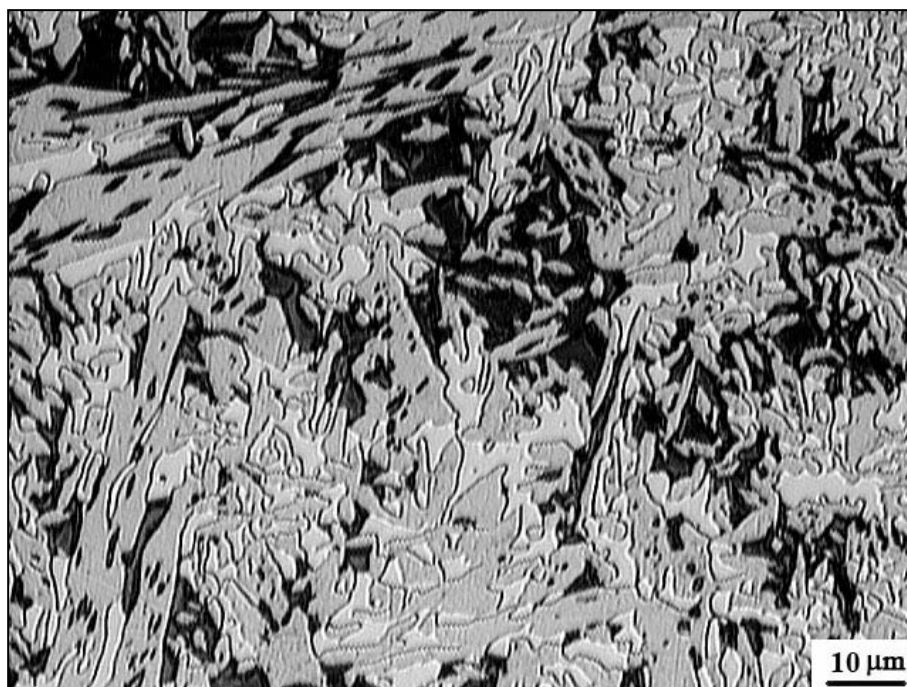


Fig 113 – Micrografia óptica da amostra raiz da Böhler solubilizada a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha.

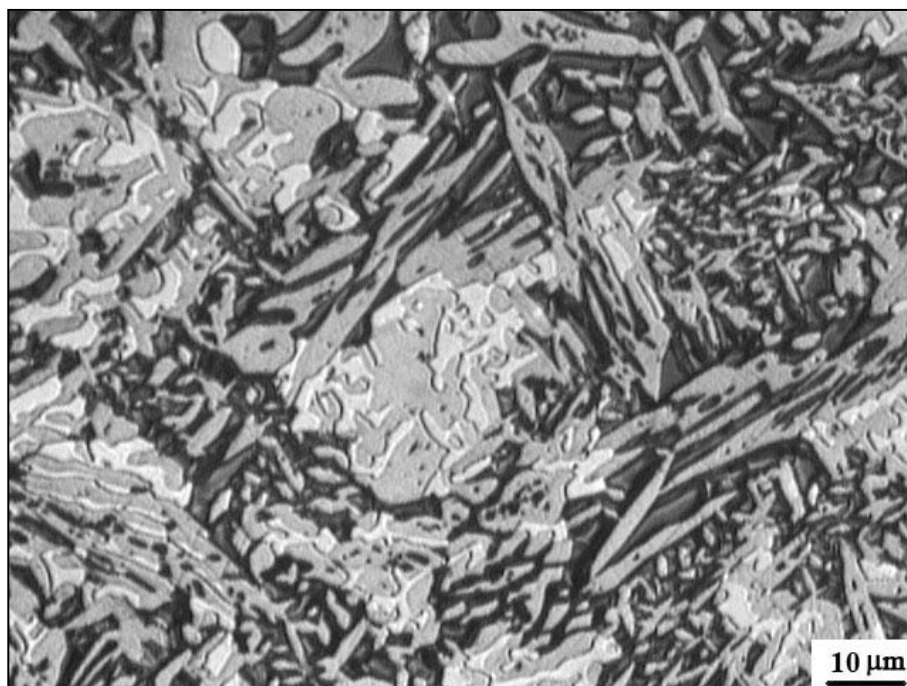


Fig 114 – Micrografia óptica da amostra raiz da Sandvik solubilizada a 1050°C com a presença de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Ataque: Beraha.

Pode-se tirar outras informações muito importantes, além do potencial de pite, de uma curva de polarização cíclica. Entre elas, pode ser citado o potencial de repassivação, que aqui é chamado de  $E_R$ . O  $E_R$  é aquele no qual o material tem a capacidade de se regenerar a partir da reformação do filme de passivação, que confere uma baixa taxa de corrosão (figura 115). Também, o formato da curva oferece boas informações sobre a forma da corrosão que o material sofreu, de maneira que, quanto maior a área sob a curva (*loop*) mais severa é a corrosão.

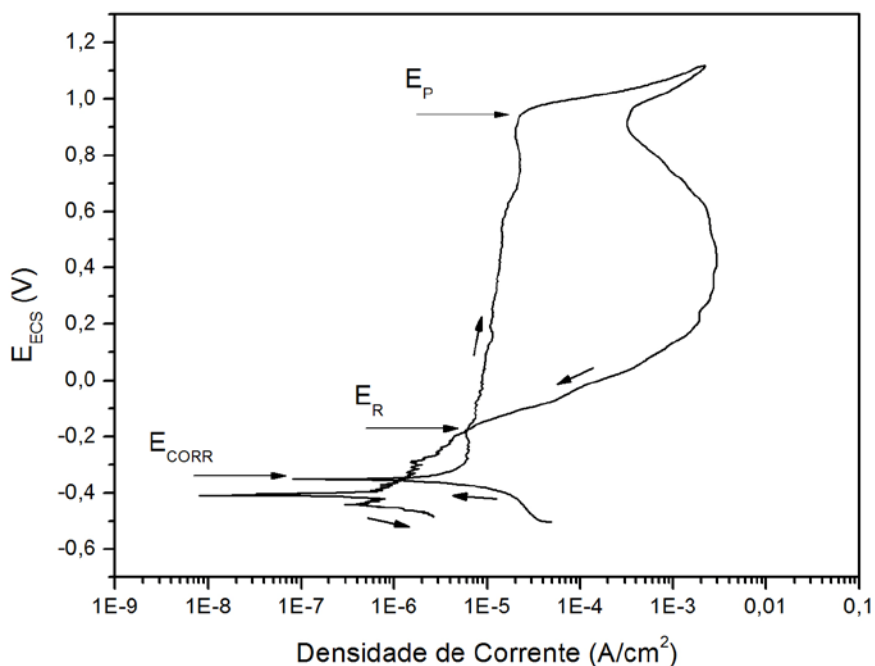


Fig 115 – Curva de polarização cíclica para do metal de adição Böhler na condição como fundido. Solução de 3,5% NaCl a 60°C.

A tabela 21 apresenta os valores de  $E_R$  dos materiais estudados, quando ensaiados a 60°C em meio de 3,5% NaCl. Para o valor de  $E_R$  inferior ao potencial de corrosão ( $E_{CORR}$ ) é definido como não determinado (ND). Analisando os valores da tabela 21, pode ser observado que os valores de repassivação de todas as amostras se encontram muito baixos, explicitando a baixa capacidade de se repassar dos materiais nesta temperatura, uma vez iniciada a formação do pite. Este fato pode ser exemplificado pela figura 115 quando atingida a densidade de corrente de inversão, após o potencial de pite, o sentido de varredura foi invertido, porém a densidade de corrente continuou aumentando com a diminuição do potencial. As curvas de polarização das amostras estudadas apresentaram um grande *loop*, sugerindo que os materiais apresentaram uma corrosão considerável, como mostrado na figura 115.

Tabela 21 – Valores dos potenciais de repassivação ( $E_R$ ) das curvas de polarização cíclica realizadas a 60°C.

Amostra	$E_{CORR}$ (mV)			$E_R$ (mV)		
	F	S1	S2	F	S1	S2
Böhler	-307	-313	-350	-81	ND	-168
Sandvik	-318	-290	-302	ND	ND	-237
Kestra	-302	-286	-189	ND	ND	ND
Raiz-Böhler	-380	-302	-340	-141	-267	-243
Raiz-Sandvik	-313	-415	-426	-157	-90	ND
Raiz-Kestra	-323	-318	-350	-200	-253	ND

ND: Não determinada.

Sedriks (1996) sugere que, para o material ser utilizado sem que haja danos graves causados pela corrosão por pites, este, deve ser exposto a um meio que contenha um potencial eletroquímico situado na faixa delimitada pelo o potencial de corrosão ( $E_{CORR}$ ) e o  $E_P$ . Uma forma mais conservadora pode ser utilizada quando o material estiver em um meio com o potencial entre o  $E_R$  e  $E_{CORR}$ . Entretanto, em algumas condições estudadas, não se poderia aplicar o método entre  $E_R$  e  $E_{CORR}$ , já que existiria uma faixa muito estreita de aplicação dos materiais. Em outras condições, este método não se aplicaria, pois nestas condições, não foi possível determinar o  $E_R$ . Assim, utilizando o método no qual se aplica o material entre  $E_R$  e  $E_P$ , é possível obter bons resultados.



### 4.3.2 Ensaio de CPT

As amostras estudadas foram ensaiadas nas mesmas condições. A figura 116 ilustra um típico ensaio de CPT, para o eletrodo Böhler na condição como fundido, em um meio de 1M NaCl no potencial de 700mV.

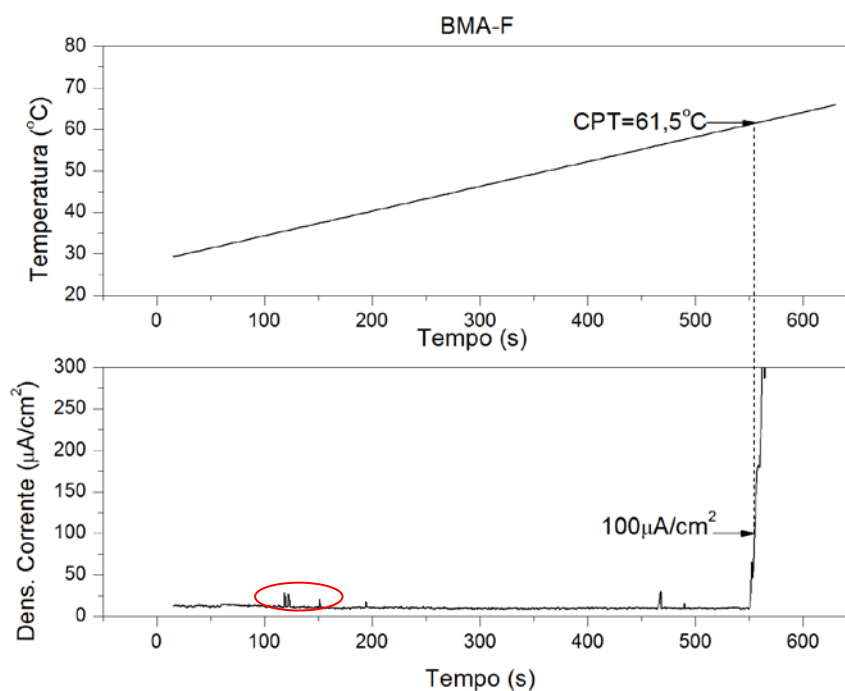


Fig 116 – Curva de determinação de CPT do eletrodo Böhler na condição como fundido. Solução de 1M NaCl no potencial de 700mV.

Na figura 116 pode ser observado que a densidade de corrente se mantém em valores em torno de  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$  durante o aquecimento inicial, valores que não são considerados baixos. O ideal seria, em estágios iniciais, um valor em torno de  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que garantiria que o filme de passivação estaria protegendo o material de forma efetiva. Com o acréscimo da temperatura, alguns pites transientes metaestáveis (DENG et al., 2008) são observados (em destaque) abaixo da CPT. Com a continuação do aumento da temperatura, acima da CPT, a densidade de corrente aumenta abruptamente e cresce continuamente, indicando a ocorrência de pites estáveis.

A tabela 22 mostra os valores de CPT para todas as amostras ensaiadas.

Analisando os valores de CPT das amostras na condição fundida, observa-se que das amostras da Böhler e Sandvik são superiores à amostra da Kestra, o que está em concordância com a tabela 20, onde os materiais Böhler e Sandvik apresentaram valores de PRE superiores ao material Kestra.

Tabela 22 – Valores de CPT das amostras ensaiadas em solução de 1M NaCl no potencial de 700mV.

Amostra	CPT (°C)		
	F	S1	S2
Böhler	61,5	48	70
Sandvik	62	52	63
Kestra	46	56	55
Raiz-Böhler	60,5	44	65,5
Raiz-Sandvik	56	44	65
Raiz-Kestra	51,5	62	58

As amostras da Böhler e Sandvik solubilizadas a 1050°C apresentam uma diminuição nos valores de CPT, quando comparadas às amostras na condição fundida. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de  $\delta$  apresentar uma menor resistência à corrosão que as  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , ou ocasionado pela presença de pequenas quantidades de fases deletérias ( $\sigma$  e  $\chi$ ) nesta condição, assuntos já discutidos anteriormente. Entretanto, as amostras Kestra solubilizadas a 1050°C apresentaram um aumento da CPT, da mesma forma que pode ser observado no estudo por polarização cíclica.

Para as amostras solubilizadas a 1150°C, observa-se um aumento da CPT para os materiais Böhler e Sandvik, fato relacionado ao equilíbrio entre fases e a ausência de fase  $\sigma$ . Dentre as amostras solubilizadas a 1150°C a amostra Kestra foi a que apresentou menores valores de CPT, condizente com o menor PRE deste arame.

Na figura 117 são apresentadas curvas de CPT com a variação da concentração de NaCl para aços inoxidáveis duplex e superduplex. O metal base UNS 32750 foi utilizado na construção das amostras simulando o passe de raiz. Observa-se que as amostras estudadas apresentaram CPT's inferiores ao metal base UNS S32750, que apresenta uma CPT de

aproximadamente 90°C, para a concentração de 1M NaCl (5,85% NaCl). Assim, numa situação real, o cordão de solda irá sofrer corrosão por pites preferencialmente ao metal base.

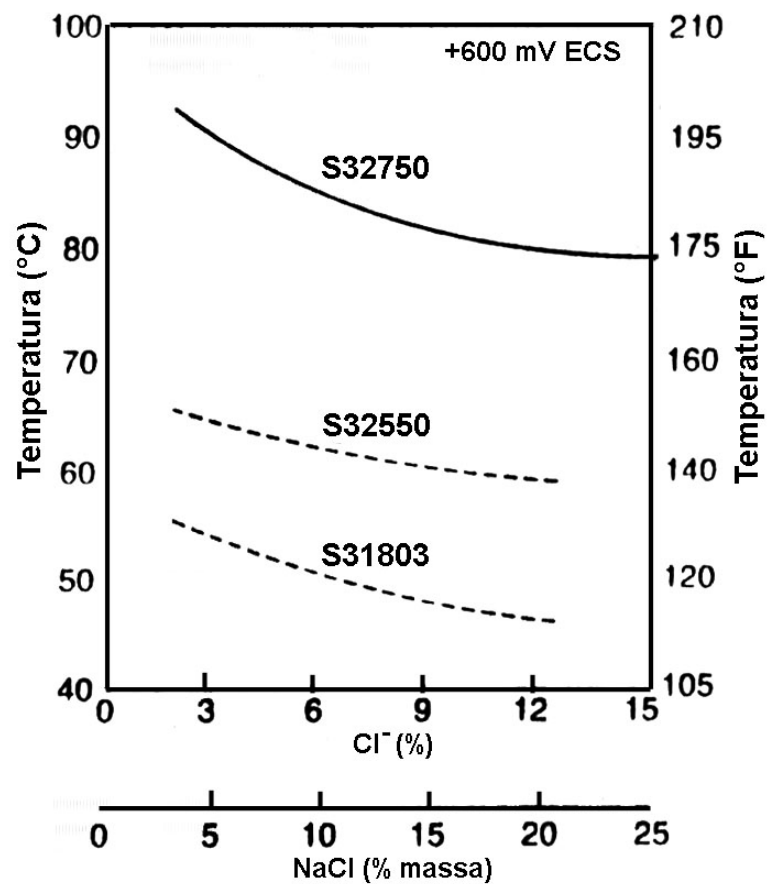


Fig 117 – Curvas de CPT's com variação da concentração de NaCl no potencial de 600mV (GUNN, 2003).

### 4.3.3 Ensaio de Imersão em Meio de 6%FeCl<sub>3</sub>

Para a validação dos eletrodos estudados foi utilizada a norma Norsok-M601(2008), que determina que seja feito o ensaio da prática A da norma ASTM G48 (2000). Segundo a Norsok (2004), os dois critérios de aceitação são: ausência de pites com o aumento de 20X e a perda de massa não deve ser maior que 4,0g/m<sup>2</sup>. Embora a temperatura de ensaio recomendado pela Norsok seja 40°C, neste trabalho decidiu-se realizar os testes a 60°C, impondo uma condição mais severa do que a prática industrial.

A tabela 23 apresenta os resultados dos testes de corrosão, do primeiro requisito de aceitação, dos metais de adição em todas as condições. Pode ser observado que os eletrodos Böhler e Sandvik, na condição solubilizados a 1150°C, foram aprovados, resultados que estão em coerência com os testes de polarização eletroquímica. Estes resultados também validam as medidas de CPT realizadas, mesmo ressaltando-se que as soluções são diferentes.

Tabela 23 – Presença de corrosão por pites com o aumento de 20X.

Material	Condição	Presença de pites a 20X
Böhler	Fundido	Sim
	Sol. 1050°C	Sim
	Sol. 1150°C	Não
Sandvik	Fundido	Sim
	Sol. 1050°C	Sim
	Sol. 1150°	Não
Kestra	Fundido	Sim
	Sol. 1050°C	Sim
	Sol. 1150°	Sim

A figura 118 mostra os valores de perda de massa para os eletrodos nas condições estudadas. Observa-se que todos os eletrodos obtiveram uma perda de massa menor que  $4,0 \text{ g/m}^2$ , atendendo ao segundo requisito de aceitação.

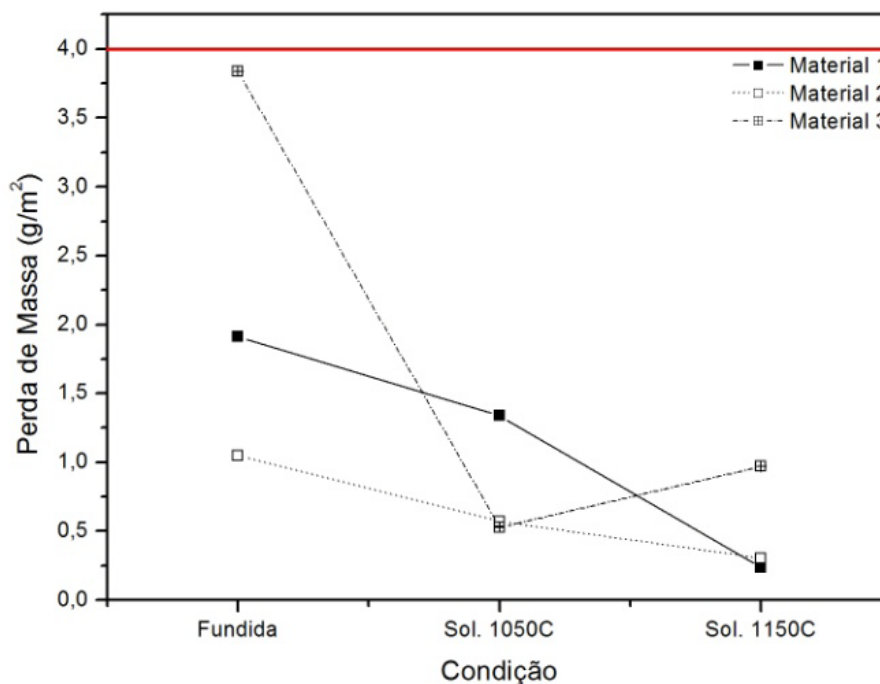


Fig 118 – Perda de massa ( $\text{g/m}^2$ ) dos eletrodos em meio de Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) ensaiadas a  $60^\circ\text{C}$ . Material 1- Böhler, Material 2 – Sandvik e Material 3 – Kestra.

A amostra do eletrodo Kestra na condição como fundido apresentou uma maior perda de massa, que os eletrodos Böhler e Sandvik, nas mesmas condições. Esta mesma tendência foi observada nos ensaios de polarização cíclica e CPT.

Para as amostras solubilizadas a  $1050^\circ\text{C}$ , observa-se uma menor perda de massa quando comparadas com as amostras fundidas. Apesar de ser comparada a tendência de comportamento deste ensaio com as tendências dos demais ensaios, para as amostras da Böhler e Sandvik, não foi observada uma perda de massa superior que nas amostras na condição como fundida. No entanto, apresentaram uma maior perda de massa que as amostras solubilizadas a  $1150^\circ\text{C}$ . Este fato pode está relacionado aos diferentes meios nos quais as amostras foram expostas nos testes de corrosão. Para o caso da amostra Kestra, observa-se uma menor perda de massa quando comparada com as outras condições estudadas, tendência já observada nos ensaios de polarização cíclica e CPT.

A solubilização a 1150°C apresentou os melhores resultados para as amostras da Böhler e Sandvik. Isto está relacionado ao fato destas amostras apresentarem um equilíbrio de fases ótimo, tornando esta temperatura interessante para a solubilização destes materiais.

#### 4.4 Metal de Adição de Inconel 625 na Soldagem do Superduplex UNS 32750

O eletrodo de Inconel 625 foi misturado com o metal base UNS 32750, com objetivo de simular um passe de raiz.

A figura 119 apresenta uma micrografia do passe de raiz na condição como fundido com objetivo de caracterização do material. Observam-se precipitados em toda matriz.

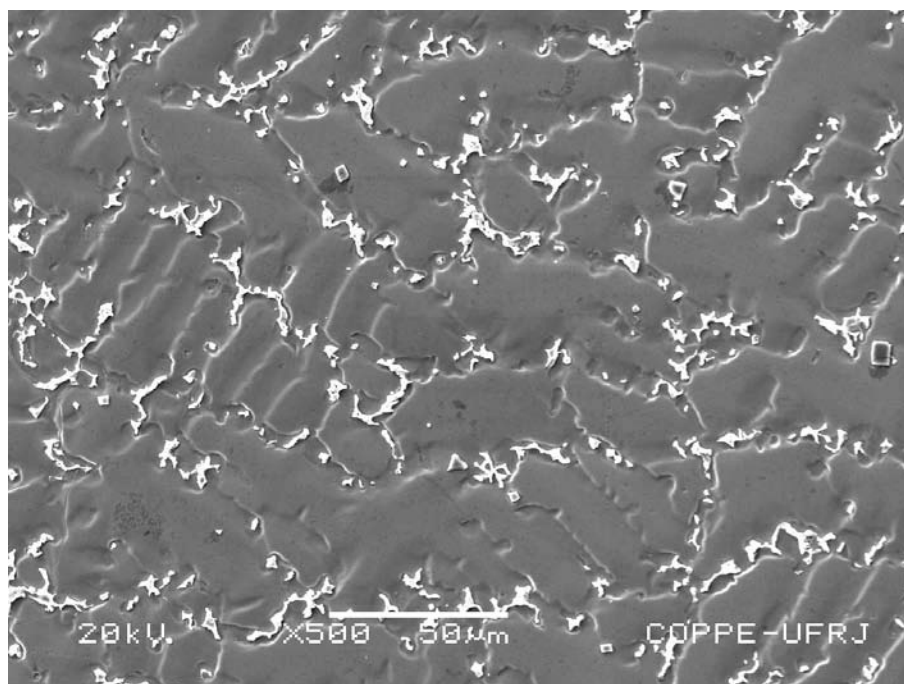


Fig 119 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra simulando o passe de raiz com o Inconel 625. Ataque: Oxálico 10%.

A figura 120 destaca uma região com precipitados presentes em grande quantidade nesta amostra, e também pontos onde foram realizadas as análises por EDX – Energia Dispersiva de Raios-X. Estes precipitados se mostraram ricos em Mo e Nb, como pode ser observado no espectro de energia dispersiva de raios-X da figura 121.

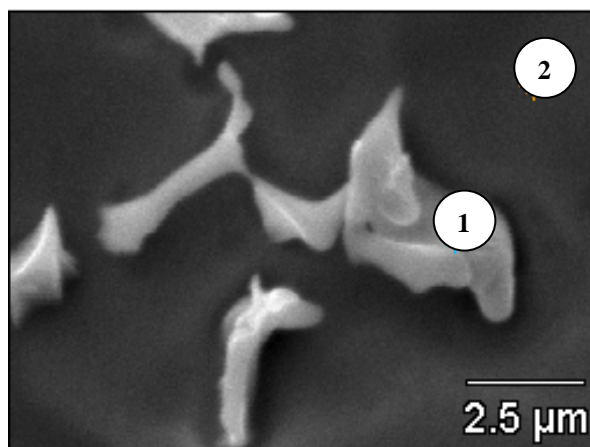


Fig 120 – MEV da amostra simulando o passe de raiz com o Inconel 625, destacando o precipitado no qual foi realizado a análise de EDX. Ataque: Oxálico 10%.

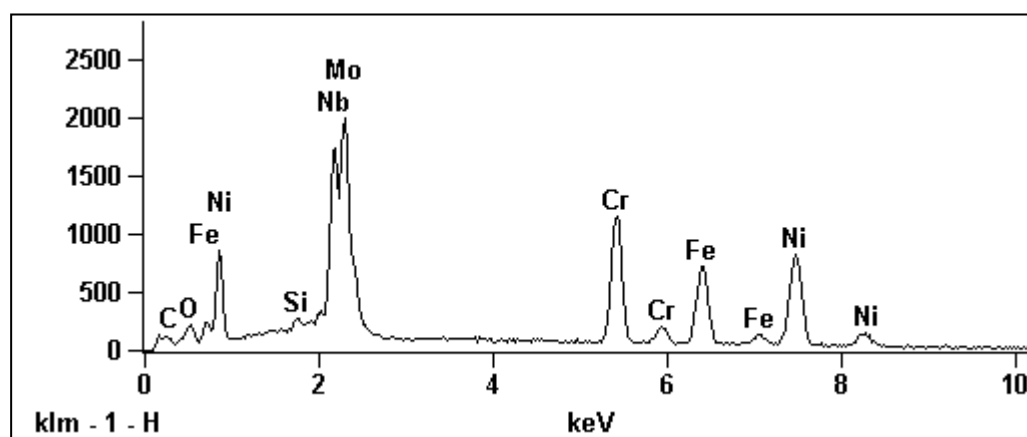


Fig 121 – Espectro da análise de EDX realizado sobre o precipitado (ponto 1).

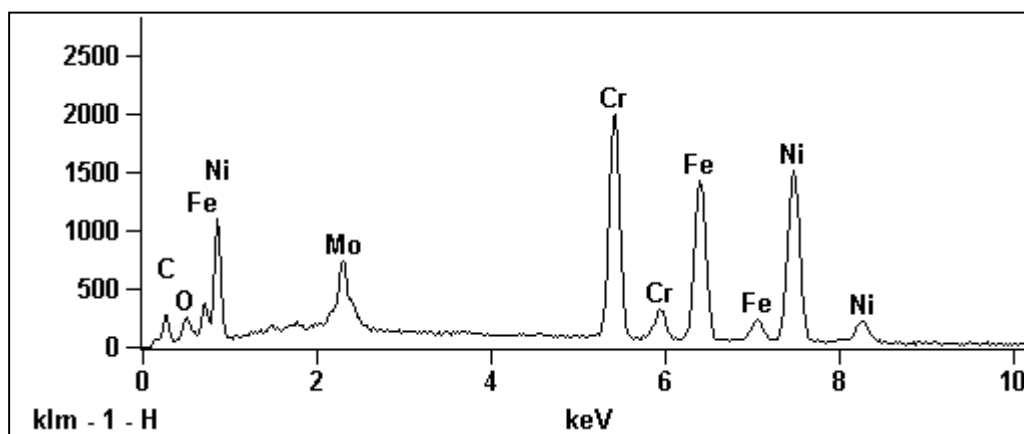


Fig 122 – Espectro da análise de EDX realizado sobre a matriz do material (ponto 2).

A figura 122 mostra o espectro da análise de EDX realizado sobre a matriz do material, onde pode-se confirmar os principais elementos químicos presentes na composição química do material.

O metal de adição de Inconel 625 foi analisado nas mesmas condições expostas às amostras de AISD, com os ensaios de polarização cíclica e de CPT.

A figura 123 apresenta a curva de polarização cíclica do eletrodo de Inconel 625, em meio de 3,5%NaCl a 60°C, na condição como fundido. Nesta curva, observa-se um comportamento interessante, no qual ocorre a repassivação do material no ato da inversão de varredura, em um potencial acima do potencial de pite, ou seja, com a redução do potencial o crescimento do pite é interrompido pela a reformação do filme de passivação. Esta característica não foi observada em nenhum dos eletrodos de AISD estudados anteriormente. Na tabela 24 são mostrados os valores dos potenciais de corrosão, pite e repassivação para o eletrodo de Inconel 625, ensaiado a 60°C e 80°C. Observa-se nos valores da tabela 24 que este material apresenta grande capacidade de se repassar em ambas as temperaturas em elevados níveis de potencial. Este resultado revela que o Inconel 625 se torna bastante interessante para soldagem dos aços inoxidáveis superduplex, analisando-se apenas o aspecto da resistência à corrosão.



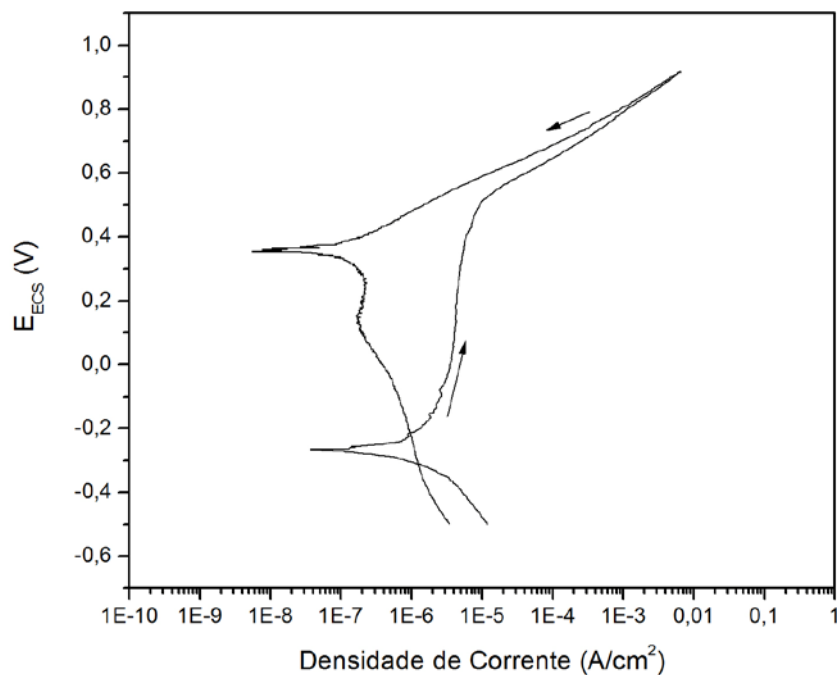


Fig 123 – Curva de polarização cíclica do eletrodo de Inconel 625 na condição como fundido, em meio de 3,5% NaCl a 60°C.

Tabela 24 – Potenciais de corrosão, pite e repassivação do eletodo Inconel 625 ensaiado a 60°C e 80°C em meio de 3,5% NaCl.

Temperatura (°C)	$E_{ECS}$ (V)		
	$E_{CORR}$	$E_P$	$E_R$
60	-0,265	0,776	0,912
80	-0,310	0,764	0,831

Na tabela 25 são apresentados os valores de potenciais de corrosão, pite e repassivação da amostra simulando o passe de raiz, quando utilizado o eletrodo Inconel 625 como metal de adição. Observa-se que este material apresenta um potencial de pite elevado quando ensaiado nas temperaturas de 60°C e 80°C, superior aos potenciais de pite das amostras na condição como fundido dos eletrodos de AISD. Quando invertida a varredura, o material ensaiado a 60°C apresentou um  $E_R$  equivalente ao  $E_P$ , mostrando que este material contém uma boa capacidade de se repassar nesta temperatura. O mesmo não foi observado quando a amostra foi ensaiada a 80°C, sugerindo que o material não apresenta a mesma capacidade de repassivação, observada na amostra ensaiada a 60°C, entretanto, podendo apresentar ainda boa capacidade de repassivação na faixa de temperatura entre 60°C a 80°C. Mesmo quando a amostra ensaiada a 80°C apresentou um baixo  $E_R$ , comparado com o seu  $E_P$ , nesta condição foi encontrado um  $E_R$  superior aos  $E_R$ 's das amostras de AISD, aqui estudadas.

Tabela 25 – Pontenciais de corrosão, pite e repassivação da amostra simulando o passe de raiz ensaiada a 60°C e 80°C em meio de 3,5%NaCl.

Temperatura (°C)	$E_{ECS}$ (V)		
	$E_{CORR}$	$E_P$	$E_R$
60	-0,293	0,860	0,882
80	-0,161	0,950	0,166

Quando utilizado o valor do PRE, das equações 10 e 11, para avaliar a resistência à corrosão por pites das amostras produzidas com o eletrodo Inconel 625, não se pode tirar muitas informações, já que as amostras do metal de adição e a raiz apresentam os valores de 41,3 e 40,3, respectivamente. Mas a amostra do metal de adição pode ter apresentado uma maior capacidade de repassivação pela presença do maior teor de Mo em sua composição (9,20% massa), que o presente na amostra de raiz (7,02% massa), favorecendo assim reformação do filme de passivação (GUNN, 2003).

Quando analisada a CPT das amostras produzidas com o eletrodo de Inconel 625, observa-se um elevado valor de CPT para ambas as amostras, como ilustrado nas figuras 124 e 125. O eletrodo na condição como fundido apresentou uma  $CPT > 92^\circ\text{C}$ , pois se atingiu essa temperatura sem alcançar o valor crítico de densidade de corrente igual a  $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . O aparato experimental utilizado tem como temperatura limite  $92^\circ\text{C}$ . Note-se que uma

CPT > 92°C é bem superior aos valores medidos nos AISD. A amostra simulando o passe de raiz com Incoenl 625 (figura 125) apresentou uma CPT = 90°C, também superior ao dos AISD.

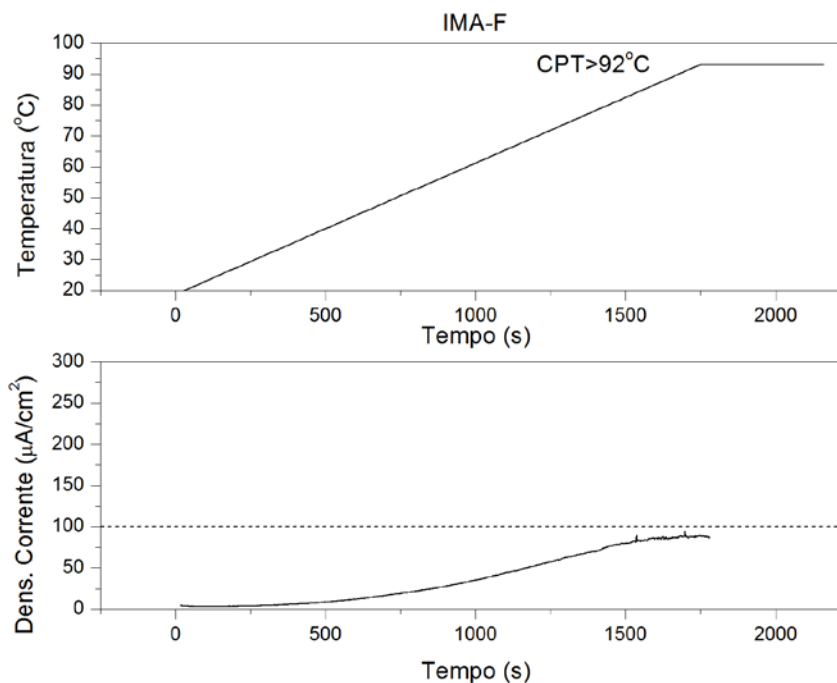


Fig 124 – Curva de determinação de CPT do eletrodo Inconel 625 na condição como fundido.  
Solução de 1M NaCl no potencial de 700mV.

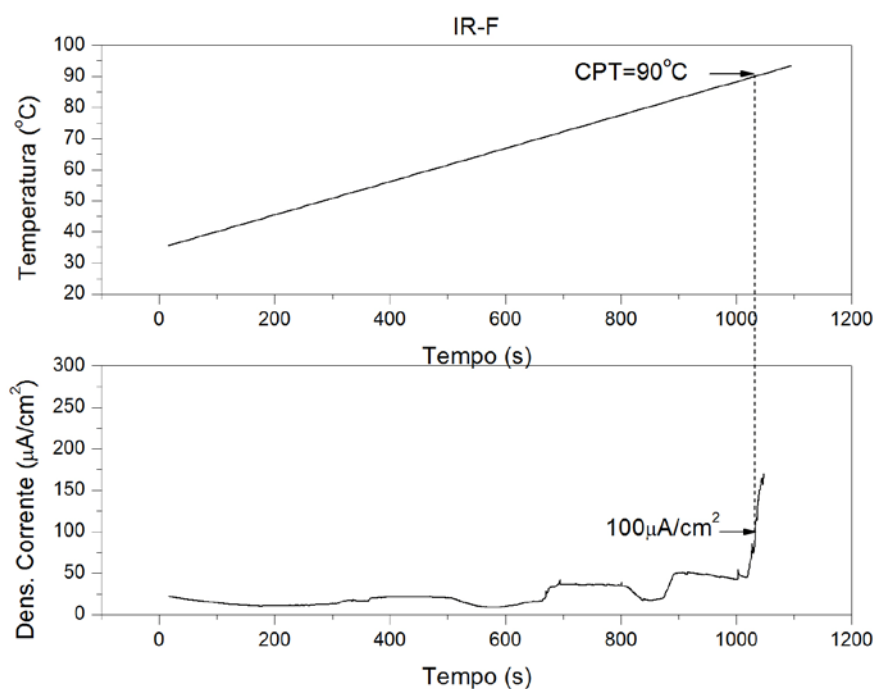


Fig 125 – Curva de determinação de CPT da amostra simulando o passe de raiz com o eletrodo de Inconel 625 na condição como fundido. Solução de 1M NaCl no potencial de 700mV.

A idéia da utilização de um eletrodo superligado (Inconel 625) foi para que produzisse um metal de solda com resistência à corrosão superior ao metal de base a ser soldado. Observa-se que com este eletrodo foi possível atingir valores de CPT's equivalentes ao metal base UNS S32750 (figura 117), alcançando assim, o resultado esperado de tal escolha.

# CAPÍTULO 5

## **5 CONCLUSÕES**

O presente estudo, realizado sobre arames TIG usados para soldagem do aço inoxidável superduplex UNS S32750, permite concluir que:

1. O método de magnetização de saturação apresentou-se satisfatório para quantificação da fase ferrítica nas amostras de aços inoxidáveis superduplex.
2. Foi possível determinar uma equação linear que relaciona % $\delta$  com a magnetização de saturação para cada tipo de AISD estudado, com boa precisão.
3. Para medição da quantidade de  $\delta$  utilizando o ferritoscópio é necessária a determinação de curvas de correção para cada tipo de material, tomando como padrão a metalografia quantitativa.
4. Para as amostras fundidas, os materiais da Böhler e Sandvik apresentaram ponteciais de pite ( $E_p$ ) em solução 3,5%NaCl a 60°C aproximadamente iguais, em torno de

- $1.0V_{ECS}$ . O eletrodo Kestra fundido, entretanto, apresentou potencial de pite significativamente inferior, nas mesmas condições  $0,4V_{ECS}$ .
5. A solubilização a  $1050^{\circ}C$ , para os materiais da Böhler e Sandvik , causou uma redução nos potenciais de pite, quando comparado com a condição fundida.
  6. As amostras da Kestra solubilizadas a  $1050^{\circ}C$  apresentaram um aumento nos potenciais de pite quando comparadas com às amostras na condição como fundidas.
  7. As amostras da Böhler e Sandvik apresentaram elevados valores de  $E_p$  quando solubilizadas a  $1150^{\circ}C$  durante uma hora, sendo esta a melhor condição de tratamento para este dois materiais.
  8. O eletrodo da Kestra apresentou uma pequena redução do  $E_p$  após a solubilização a  $1150^{\circ}C$ . No entanto, a amostra simulando o passe de raiz apresntou um  $E_p$  equivalente à amostra solubilizada a  $1050^{\circ}C$ .
  9. Todas as amostras de AISD demonstraram uma baixa capacidade de se repassivar, nas temperaturas de  $60^{\circ}C$  e  $80^{\circ}C$ , uma vez iniciada a formação e crescimento de pites.
  10. Os pites se formaram preferencialmente na interface  $\delta/\gamma$  com crescimento para interior da ferrita.
  11. A solubilização a  $1050^{\circ}C$  para os materiais da Böhler e Sandvik durante uma hora não foi suficiente para a dissolução total das fases deletérias sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ).
  12. As amostras da Böhler e Sandvik na condição como fundidas apresentaram maiores CPT's que a amostra da Kestra na mesma condição.
  13. A solubilização a  $1050^{\circ}C$  reduziu as CPT's das amostras da Böhler e Sandvik, porém elevou a CPT da amostra da Kestra. Por outro lado, as amostras da Böhler, Sandvik e

Kestra apresentaram uma elevação das CPT's, quando submetidas à solubilização a 1150°C, confirmando os resultados obtidos com as curvas de polarização cíclica.

14. Os ensaios de imersão em solução de cloreto férrico corroboraram os ensaios eletroquímicos. Apenas as amostras Böhler e Sandvik solubilizadas a 1150°C não apresentaram pites durante o ensaio.
15. O eletrodo de Inconel 625 apresentou um elevado potencial de pite quando ensaiado às temperaturas de 60°C e 80°C.
16. As amostras obtidas com o Inconel 625 apresentaram uma maior capacidade de repassivação que nas amostras de AISD, quando ensaiadas a 60°C e 80°C no potencial de +700mV<sub>ECS</sub>.
17. A amostra simulando o passe de raiz com Inconel 625 ensaiada a 60°C apresentou um elevado potencial de repassivação ( $E_R$ ). Entretanto, para o ensaio realizado a 80°C, a amostra apresentou um  $E_R$  inferior que na temperatura de 60°C.

Para o caso de escolha de um eletrodo, dentre os três eletrodos de aço inoxidável superduplex (AISD) analisados, seria recomendada a utilização do eletrodo da Böhler, já que este apresentou os melhores resultados em todos os testes utilizados, tanto para microestrutura quanto para a corrosão. No ponto de vista da corrosão, o eletrodo de Inconel 625 seria a melhor opção dentre todos os arames estudados, pois se mostrou ser mais resistente que os arames de AISD. Entretanto, na utilização do Inconel 625, outros aspectos como trincamento a quente e custos devem ser avaliados.

## CAPÍTULO 6

### **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Fabricação de blocos padrões e determinação de curvas de correção para a calibração do ferritoscópio nas medições da  $\% \delta$  nos aços inoxidáveis superduplex, utilizando como base a metalografia quantitativa.
2. Analisar a resistência à corrosão destes eletrodos em corpos de prova soldados em diferentes energias de soldagem e em diferentes concentrações de cloreto.
3. Determinar as CPT's e as temperaturas de repassivação destes materiais em diferentes potenciais eletroquímicos e/ou concentrações de cloreto.
4. Avaliar a aplicabilidade de outros materiais (ligas de Ni) como metais de adição na soldagem de aços inoxidáveis superduplex.
5. Avaliar a soldagem real com estes eletrodos, avaliando o comportamento das juntas soldadas



## CAPÍTULO 7

### **7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ASM Handbook, “Fundamentals, Testing and Protection”, Vol.13A, ASM International, 2003.

ASM Handbook, “Properties and selection: Irons steels and high performance alloys”, Vol.1, ASM International, 1990.

ASM Handbook, “Welding, Brazing and Soldering”, Vol.6, ASM International, 1993.

ASTM E562-89 – Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count.

ASTM G48-00 – Standard Test Method for pitting e crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use ferric chloride solutions.

ASTM G61-86 – Standard Test Method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localizes corrosion susceptibility of Iron-Nickel or cobalt based alloys.

ASTM G150-99 – Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels.

ANSI/AWS A4.2M/A4.2 – Standard procedures for calibrating magnetic instruments to measure the delta ferrite content of austenitic and duplex ferritic-austenitic stainless steel weld metal, 1997.

COMER, A., LOONEY, L., “Corrosion and fatigue positively polarized ZERON 100 base & weld metal in synthetic seawater”, *International Journal of Fatigue*, V.28, p.823-834, 2006.

DAVIS, J.R., “ASM Specialty Handbook - Stainless Steels”, ASM International, 1994.

DENG, B., JIANG, Y., GONG, J., ZHONG, C., LI, J., “Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions”, *Electrochimica Acta*, V.53, p.5520-5225, 2008.

FINZETTO, L. SENATORE, M., PEREA, E., “Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L”, *Anais do Congresso LATINCORR*, 2006.

GARZÓN, C.M., RAMIREZ, A.J., “Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel”, *Acta Materialia*, V.54, p.3321-3331, 2006.

GIRALDI, C.P.S., “Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex” *Dissertação de mestrado*, Escola politécnica da USP, 2001.

GUNN, R.N., “Duplex Stainless Steels – Microstructure, Properties and Applications”, Abington Publishing, England, 2003.

HILKES, J., BEKKERS, K., “Welding duplex stainless steel”, *Welding Journal*, November, p.51-54, 1995.

Image Tool V.3.0. The university of Texas health science center in San Antonio. 2002.

JIANG, Zh.L., CHEN, X.Y., HUANG, H., LIY, X.Y., “Grain refinement of Cr25Ni5Mo1,5 duplex stainless steel by heat treatment”, *Material Science and Engineering, A*, V.363, p.263-267, 2003.

JCPDS, Joint committee on powder diffraction standards, powder diffraction file, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1997.

KOKAWA, H., TSORY, E., NORTH, T.H., “Nitride precipitation in duplex stainless steel weld metal”, *ISIJ International*, V.35, n.10, p.1277-1283, 1995.

LEE, M.K., CHO, H.S., CHOI, D.C., “Effect do isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and grow of austenite”, *Journal of Alloys and Compounds*, V.285, p.156-156, 1999.

LINTON, V.M., LAYCOCK, N.J., THOMSEN, S.J., KLUMPERS, A., “Failure of a superduplex stainless steel reaction vessel”, *Engineering Failure Analysis*, V.11, p.243-256, 2004.

LIPPOLD, J.C., KOTECK, D.J., “Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels”, John & Sons, 2005.

LO, K.H., LAI, J.K.L., SHEK, C.H., LI, D.J., “Effects of pre-treatment on the ac magnetic susceptibility and ageing behavior of duplex stainless steels”, *Materials Science and Engineering A*, V.452-453, p.78-86, 2007.

LU, X.C., LI, S., JIANG, X., “Effect of  $\sigma$  phase in stainless steels on corrosive wear behavior in sulfuric acid”, *Wear*, V.21, p.1234-1238, 2001.

MAKHLOUF, K., SIDHOM, H., TRIGUIA, I., BRAHAM, C., “Corrosion fatigue crack propagation of a duplex stainless steel X6 Cr Ni Mo Cu 25-6 in air and in artificial sea water”, *International Journal of Fatigue*, V.25, p.167-179, 2003.

MODENESI, P.J., “Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis”, Senai-Acesita, Coleção Tecnologia da Soldagem Vol. 1, 2001.

NASCIMENTO, A.M., “Obtenção de compósito superficial em aços inoxidáveis duplex fundidos por tratamento a laser” Tese de Doutorado, UNICAMP, 2007.

NILSSON, J.O., “Super duplex stainless steels”, *Materials Science and Technology*, V.8, p.685-699, 1992.

NILSSON, J.O., KANGAS, P. KARLSSON, T, WILSON, A., “Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of  $\sigma$ -phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, V.31A, p.35-45, 2000.

NORSOK STANDARD M-601 – Welding and inspection of piping. 2008

PARDAL, J.M., TAVARES, S.S.M., CINDRA FONSECA, M.P., SOUZA, J.A., CÔRTE, R.R.A. ABREU, H.F.G., “Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750”. *Materials Characterization*, v. 60 (3), p. 165-172, 2009.

PARK, C.J., KWON, H.S., “Effects of aging at 475/C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, V.44, p.2817-2830, 2002.

PERREN, R.A., SUTER, T. SOLENTHALER, C. GULLO, G. UGGOWITZER, P.J., BÖHNI, H., SPEIDEL, M.O., “Corrosion resistance of superduplex stainless steel in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microeletrochemical method II. Influence of precipitates”, *Corrosion Science*, V.43, p.727-745, 2001.

PETTERSSON, C.O., FAGER, S.A., “Welding practice for the Sandvik duplex stainless steels SAF 2304, SAF 2205 and SAF 2507”, AB Sandvik Steel, Sweden, 1994.

POTGIETER, J.H., “Influence of  $\sigma$  phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel”, *British Corrosion Journal*, V.27, n.3, p.219-223, 1992.

RAJASEKHAR, K., HARENDRANATH, C.S., RAMAN, R., KULKARNI, S.D., “Microstructural Evolution during Solidification of Austenitic Stainless Steel Weld Metals: A Color Metallographic and Electron Microprobe Analysis Study”, *Materials Characterization*, V.38, p.53-65, 1997.

RAMIREZ, A.J., “Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex” Tese de Doutorado, Escola politécnica da USP, 2001.

RAVINDRANATH, K., MALHOTRA, S.N., “The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium-5 nickel duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, V.37, n.1, p.121-132, 1995.

REICK, W., POHL, M., PADILHA, A.F., “O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex”, *Metalurgia e Materiais – ABM*, V.48, n.409, p.551-563, 1992.

SEDRIKS, A. J. “Corrosion of Stainless Steels”, 2 ed, John Wiley, NY, 1996.

SHEK, C.H., LI, D.J., WONG, K.W., LAI, J.K.L., “Creep properties of aged duplex stainless steels containing  $\sigma$  phase”, *Material Science and Engineering A*, V.266, p.30-36, 1999.

SMC. Corrosion-resistant alloys from special metals corporation. Publicado em maio 2004. Disponível em: <http://www.specialmetals.com/documents/Corrosion%20Resistant%20Alloys.pdf>. Acesso em: 21 setembro 2008.

SMC. High-performance alloys for resistance aqueous corrosion. Disponível em: <http://www.specialmetals.com/documents/SM%20Aqueous%20Corrosion%20Book.pdf>. Acesso em: 20 novembro 2008.

SMC. Inconel alloy 625. Publicado em janeiro 2006 Disponível em: <<http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20625.pdf>>. Acesso em: 30 novembro 2008.

SMC. Inconel alloy 686 – The corrosion-resistant alloy for the 21st century. Publicado em maio 2004. Disponível em: <<http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20686,%20a%20new%20alloy.pdf>>. Acesso em: 30 novembro 2008.

SMUK, O., “Microstructure and properties of modern P/M super duplex stainless steels”, Doctoral thesis, Royal Institute of technology, Stockolm-Sweden, 2004.

SUUTALA, N., “Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels”, Metallurgical Transactions A, V.14A, p.191, 1983.

TAVARES, S.S.M., PEDROSA, P.D.S., TEODÓSIO, J.R., da SILVA, M.R., NETO, J.M., PAIRIS, S., “Magnetic properties of the UNS S39205 duplex stainless steel ”, Journal of Alloys and Compounds, V.351, p.283-288, 2003.

TAVARES, S.S.M., PARDAL, J.M., SOUZA, J.A., NETO, J.M., da SILVA, M.R., “Magnetic phase quantification of the UNS S32750 superduplex stainless steel”, Journal of Alloys and Compounds, V.416, p.179-182, 2006.

TAVARES, S.S.M., PARDAL, J.M., LIMA, L.D., BASTOS, I.N., NASCIMENTO, A.M., SOUZA, J.A., “Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750”, Materials Characterization, V.58, p.610-616, 2007.

THORNTON, C., COOPER, C., “Overmatching superalloy consumable Inco-weld 686CPT broadens its applications to include welding super austenitic and super duplex stainless steels”, Stainless Steel World, p.0468, 2004.

VANNEVIK, H., NILSSON, J.O., FRODIGH, J., KANGAS, P., "Effect of elemental partitioning on pitting resistance of high nitrogen duplex stainless steels ", ISIJ International, V.36, n.7, p.807-812, 1996.

VORONENKO, B.I., "Austenitic-ferritic stainless steels: A state-of-art review", Metal Science and Heat Treatment, V.39, n.9-10, p.428-437, 1997.

WEBER, L. UGGOWITZER, P.J., "Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content", Materials Science and Engineering A, V.242, p.222-229, 1998.

WIKTOROWICZ, R., CROUCH, J., "Shielding gas developments for TIG welding of duplex and superduplex stainless steels", 1999.

## ANEXOS

### **TRABALHOS PUBLICADOS**

Trabalhos publicados em periódicos e congressos durante o período de doutorado:

1. J.M. Pardal, S.S.M. Tavares, M. Cindra Fonseca, J.A. Souza, R.R.A. Côrte, H.F.G. de Abreu. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization*, v. 60, Issue 3, p. 165-172, 2009.
2. S. S. M. Tavares; J. A. Souza; L.F.G. Herculano; H. F. G. Abreu; C.M. Souza Jr. Microstructural, magnetic and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560 C to 800 C range. *Materials Characterization*, v. 59, p. 112-116, 2008.
3. S. S. M. Tavares; J. A. Souza; Y. Kina; V. M. Souza; H. F. G. Abreu. Influence of heat treatments on the intergranular corrosion resistance of the AISI 347 cast and weld metal for high temperature services. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 199, p. 391-395, 2008.



4. S. S. M. Tavares, J. A. Souza; J. M. Pardal; Y. Kina; V. M. Souza. Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service. *Materials Characterization*, v. 59, p. 651-655, 2008.
5. A. Y. Kina; V. M. Souza; J. A. Souza; S. S. M. Tavares. Influência dos tratamentos térmicos de estabilização e solubilização na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 347 fundido. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo)*, v. 4, p. 18-22, 2008.
6. S.S.M.,Tavares, J. M. Pardal; J. A. Souza; A. M. Nascimento; L. D. Leandro. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization*, v. 58, p. 610-616, 2007.
7. S. S. M.; Tavares, J. M. Pardal; J. A. Souza; M. R., Silva; J. Maria Neto . Magnetic phase quantification of the UNS S32750 superduplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, Holanda, v. 416, n. 1-2, p. 179-182, 2006.
8. Y. Kina; V. M. Souza; J. A. Souza; S. S. M. Tavares. Influência do Tratamento Térmico de Estabilização na Resistência à Corrosão Intergranular do Aço Inoxidável AISI 347 Fundido. In: 62 Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. *Anais do Congresso 62 Anual da ABM, 2007*. v. único.
9. Y. Kina; V. M. Souza; S. S. M. Tavares; J. A. Souza; L. D. Lima. Influência da microestrutura na Resistência à Corrosão por Pites do Aço Duplex UNS S31803. In: 62 Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. *Anais do 62 Congresso Anual da ABM, 2007*. v. Único.
10. S. S. M. Tavares, F.B.Mainier; J. M. Pardal; J. A. Souza; L. D. Lima. Utilização de testes de perda de massa para avaliar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis

- UNS S31803 e AISI 444 envelhecidos. In: 61° Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro. Anais do 61° Congresso Anual da ABM. São Paulo : TecArt. v. único. p. 93-98.
11. S. S. M. Tavares, L. D. Lima; J. M. Pardal; J. A. Souza; I.N.Bastos . Microestrutura, composição química e tenacidade de uma solda multipasse de aço inoxidável UNS S32750. In: 61° Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro. Anais do 61° Congresso Anual da ABM. São Paulo : Tec Art. v. único. p. 3323-3328.
12. S. S. M. Tavares, P. de Lima Neto ; J. A. Souza; J. M. Pardal; L. D. Lima . Efeitos dos envelhecimentos prolongados em baixas temperaturas (350-550°C) na resistência à corrosão e propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S31803. In: Congresso Latino Americano de Corrosão, 2006, Fortaleza. Anais do Latincorr 2006, 2006. v. único.