

VICTOR CASO MOREIRA

**Comparação de zona afetada pelo calor de aço superduplex SAF
2507 obtida por simulação física dos processos MIG pulsado
convencional e MIG pulsado modificado**

**São Paulo
2012**

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP
--

VICTOR CASO MOREIRA

**Comparação de zona afetada pelo calor de aço superduplex SAF
2507 obtida por simulação física dos processos MIG pulsado
convencional e MIG pulsado modificado**

**Trabalho apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo como requisito para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia.**

**Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica**

**Orientador: Professor Doutor Sérgio
Duarte Brandi**

**São Paulo
2012**

AGRADECIMENTOS

Ao professor titular Sergio Duarte Brandi, pela orientação neste trabalho e preocupação com o desenvolvimento técnico e pessoal do autor.

Ao Prof. Dr. John C. Lippold e ao aluno de doutorado da The Ohio State University David Tung pelo auxílio na simulação dos corpos-de-prova no equipamento Gleeble®.

Pelo incentivo, motivação, carinho, compreensão e apoio incondicional - responsáveis por darem forças nos momentos em que foi necessário – agradeço a Maria Aparecida Caso Moreira, Luis Flavio Moreira, Vinicius Caso Moreira e à estimada e sempre amiga Alessandra Keyth Pereira.

Ao grupo de estudos do Laboratório de Soldagem, em especial a Dany Andrade e Jaime Casanova Soeiro Junior, pela importante contribuição na execução, planejamento e discussão deste trabalho.

A Rodrigo de Souza Dalti Pereira, Fernando Santos da Cunha, Lucas Narcizo de Moura, Alan Lamotte e Thomas Seiji Pascoto Nishikawa - grandes pessoas que conheci ao longo do curso, e que tenho a honra e o orgulho de chamá-los por amigos e colegas de formatura -, pela motivação, apoio mútuo e descontração fundamentais para a conclusão deste estudo, além da piedade e compaixão de rirem de minhas lastimáveis piadas. A colaboração na redação deste texto, principalmente em sua etapa final, foi de fundamental importância e será sempre lembrada.

A Carolina Passanante, por fundamentais contribuições no tratamento dos resultados, bem como discussão dos mesmos. Ainda mais importante, pelo doce companheirismo, amizade e injeções de ânimo, marcas de seu carinhoso e adorável jeito de ser. Sem ela, provavelmente neste momento estaria ainda - tristemente - editando imagens em baixa qualidade.

A Arthur Seiji Nishikawa, pela preciosa e enriquecedora contribuição na obtenção e discussão dos resultados e pelo companheirismo, próprios de um grande metalurgista e amigo que é. Sem sua colaboração, este trabalho, de fato, não seria o mesmo; e este autor, de fato, também não o seria.

RESUMO

O aço superduplex SAF 2507 encontra diversas aplicações industriais, dentre elas a crescente indústria nacional do petróleo. Entretanto, sua capacidade de resistência à corrosão somada a boas propriedades mecânicas é dependente de uma combinação das fases ferrita e austenita presentes em sua microestrutura. Através de simulação física, este trabalho investigou e comparou alterações microestruturais e de tenacidade causadas pelo aporte térmico na zona afetada pelo calor (ZAC), decorrente do passe de raiz feito por soldagem MIG pulsado convencional e MIG pulsado modificado, além de dois passes subsequentes em arame tubular. Os resultados de microscopia óptica mostram precipitação de nitretos e de austenita secundária na região da ZAC a 1 mm do cordão de solda para ambos os processos. Nenhuma alteração microestrutural decorrente do passe de raiz foi notada na região da ZAC a 3 mm do cordão de solda, embora os passes subsequentes em arame tubular tenham levado à precipitação de nitretos. Os resultados indicam que a precipitação de nitretos ocorre devido à supersaturação da ferrita em nitrogênio durante o trecho de resfriamento do ciclo térmico, e que essa se dá preferencialmente na região dos contornos de grão ferríticos, embora também haja precipitação intragranular, como mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica. A ocorrência de austenita secundária, por outro lado, está relacionada à dissolução da austenita durante o aquecimento da amostra e posterior nucleação desta fase durante o resfriamento contínuo. O teor de precipitados apresentou maior relação com a temperatura de pico do ciclo térmico do que com a taxa de resfriamento. Os resultados de ensaio Charpy mostram queda acentuada de tenacidade para teores de nitretos superiores a aproximadamente 5% e ligeira queda para teores inferiores a aproximadamente 2%. As análises da superfície de fratura e do caminho percorrido pela trinca mostram dependência do mecanismo de fratura com a fração de nitretos presentes na microestrutura. Para as amostras com maior quantidade destes precipitados, nota-se a fragilização dos contornos e do interior dos grãos ferríticos, enquanto nas amostras com teores abaixo de 2% apenas a fragilização dos contornos de grão ferrítico foi observada. Os resultados mostram que o processo de soldagem MIG pulsado modificado foi capaz de alterar

menos a microestrutura do material devido ao menor aporte de calor, mas não evitou a precipitação de nitretos no início da ZAC.

Palavras-chave: Simulação física. Soldagem MIG. Zona afetada pelo calor. Aço superduplex

ABSTRACT

The SAF 2507 superduplex steel has several industrial applications, as the growing national oil industry. However, its corrosion resistance and good mechanical properties are dependent of a ferrite/austenite combination in the steel microstructure. By means of physical simulation, this work investigated and compared changes in the microstructure and in toughness of the heat affected zone (HAZ) caused by the heat input of a root bead made by conventional MIG and precision pulse MIG. Also, two subsequent weld beads by flux-cored arc welding were evaluated. The results of optical microscopy show for both processes the nitrides and secondary austenite precipitation in the 1 mm distance HAZ. No microstructural changes caused by the root bead could be noted in the 3 mm distance HAZ, although the subsequent flux-cored arc welding beads have induced nitrides precipitation. The results indicate that the nitrides precipitation is due to the nitrogen supersaturation of ferrite during the cooling region of the thermal cycle. The electron microscopy images shows that this precipitation occurs rather in the ferrite grain boundaries, although it can be observed inside the ferrite grains too. On the other hand, the secondary austenite is related to the austenite dissolution during the heating region of the thermal cycle and following nucleation of this phase during the continuous cooling of the duplex steel. The precipitates fraction was better related to maximum cycle temperature than to the cooling rate of the thermal cycle. The Charpy tests results show a sharp decline in toughness when nitrides were present in the microstructure in volume fractions higher than 5%, while only a slightly decline was observed for volume fractions lower than 2%. The surface fracture analysis and the observation of the crack propagation through the steel microstructure demonstrate fracture mechanism dependence to the nitrides fraction present in the steel. In the samples with higher precipitates contents it can be noted both the ferrite grain boundaries and the ferrite intragranular embrittlement, while in the samples with nitrides contents lower than 2% it can be noted only the ferrite grain boundaries embrittlement. The obtained results show that the precision pulse MIG process was able to cause microstructural changes in the material for a less extent, due to the lower heat input, but it could not avoid the nitrides precipitation in the region of the HAZ closer to the weld bead.

Keywords: Physical simulation. MIG welding. Heat affected zone. Superduplex steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 1200°C. Composição C aproximada ao aço SAF 2507.....	21
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 1000°C. Composição C aproximada ao aço SAF 2507.....	21
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 900°C. Composição C aproximada ao aço SAF 2507.....	22
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 800°C. Composição C aproximada ao aço SAF 2507.....	23
Figura 5 – Corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni-Mo para 20%Ni, isoterma a 1000°C. Diagrama gerado pelo programa ThermoCalc®, base de dados TCFE.	24
Figura 6 – Corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni-Mo para 20%Ni, isoterma a 900°C. Diagrama gerado pelo programa ThermoCalc®, base de dados TCFE.	24
Figura 7 – Corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni-Mo para 20%Ni, isoterma a 800°C. Diagrama gerado pelo programa ThermoCalc®, base de dados TCFE.	25
Figura 8 – Curvas temperatura-tempo-precipitação para diversos precipitados observados no SAF 2507 [21].....	26
Figura 9 – Diagrama de tempo-transformação por resfriamento contínuo para SAF 2507 calculado com base no diagrama TTT obtido experimentalmente [21].	26
Figura 10 - Ciclo térmico aplicado das amostras PM-1 e CV-1.....	38
Figura 11 - Ciclo térmico aplicado das amostras PM-3 e CV-3.....	38
Figura 12 - Ciclo térmico aplicado às amostras MPM e MCV.	39
Figura 13 - Metal de base, direção de trabalho. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente.	43
Figura 14 – Microestrutura da amostra PM-1. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.....	44

Figura 15 – Microestrutura da amostra PM-3. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente.	45
Figura 16 – Microestrutura da amostra CV-1. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.....	46
Figura 17 – Microestrutura da amostra CV-3. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente.	47
Figura 18 – Microestrutura da amostra MPM. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.....	48
Figura 19 – Microestrutura da amostra MCV. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.....	49
Figura 20 - Amostra CV-3. Ataque: ácido oxálico 10%, 1000x de aumento. Observa-se a formação de flechas e de partículas fechadas de austenita secundária e a precipitação de nitretos na matriz ferrítica.....	50
Figura 21 - Amostra CV-3. Ataque: hidróxido de sódio 25%, 1000x de aumento. Observa-se a formação de agulhas de austenita secundária e a precipitação de nitretos na matriz ferrítica.	51
Figura 22 - Amostra PM-1. Ataque: ácido oxálico 10%. Observa-se a precipitação de nitretos nos contornos α/α e no interior dos grãos ferríticos.	51
Figura 23 - Frações volumétricas das fases presentes em cada amostra.	53
Figura 24 – Variação das frações volumétricas de austenita e de nitretos nas amostras analisadas.	53
Figura 25 - Resultados do ensaio Charpy-V com seção reduzida.....	54
Figura 26 - Energia absorvida no impacto relativa ao metal de base.....	55
Figura 27 – Amostra CV-1. Observa-se a propagação da trinca pelos contornos de grão, sem que a austenita seja fraturada. Ataque: ácido oxálico 10%, 500x de aumento.	56
Figura 28 – Amostra CV-1. Observa-se a propagação da trinca pelo interior do grão ferrítico. Ataque: ácido oxálico 10%, 1000x de aumento.....	56

Figura 29 – Amostra MPM. Observa-se a propagação da trinca seguindo pelo interior do grãos austeníticos. Ataque: ácido oxálico 10%, aumento de 1000x.....	57
Figura 30 – Superfície de fratura do metal de base.	58
Figura 31 – Superfície de fratura da amostra CV-1.....	58
Figura 32 – Efeito do teor de nitretos na energia absorvida no impacto do aço SAF 2507.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de alguns aços inoxidáveis.	18
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis.	18
Tabela 3 - Parâmetros de soldagem dos processos MIG.	37
Tabela 4 – Dados referentes aos ciclos térmicos aplicados.....	39
Tabela 5 - Frações volumétricas das fases presentes em cada amostra.....	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	O AMBIENTE DO PRÉ-SAL	14
3.2	AÇOS DUPLEX.....	15
3.3	O AÇO SUPERDUPLEX SAF 2507	17
3.3.1	Considerações termodinâmicas	19
3.3.2	Transformações de fases e seus efeitos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão	25
3.3.2.1	<u>Fase sigma (σ).....</u>	<u>27</u>
3.3.2.2	<u>Fase Chi (χ)</u>	<u>29</u>
3.3.2.3	<u>Austenita secundária</u>	<u>31</u>
3.3.2.4	<u>Carbonetos</u>	<u>31</u>
3.3.2.5	<u>Nitreto de cromo.....</u>	<u>31</u>
3.3.2.6	<u>Fragilização dos 475°C</u>	<u>32</u>
3.4	CICLOS TÉRMICOS NA ZONA AFETADA PELO CALOR.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	APLICAÇÃO DO CICLO TÉRMICO	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	40
4.3	AVALIAÇÃO DA TENACIDADE AO IMPACTO	41
4.4	AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS DA FRATURA.....	41
5	RESULTADOS.....	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	42
5.2	AVALIAÇÃO DA TENACIDADE AO IMPACTO	54
5.3	AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS DA FRATURA.....	55
6	DISCUSSÃO	59
7	CONCLUSÕES	62
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	63
9	BIBLIOGRAFIA	64

1 INTRODUÇÃO

A descoberta de reservas de petróleo situadas na camada pré-sal foi um evento bastante celebrado pela Petrobras e pelo Brasil, não só devido às favoráveis perspectivas econômicas relacionadas à extração do petróleo e à produção de seus derivados, mas também pelo impulso dado a toda cadeia de fornecedores da estatal. A Petrobras deverá investir no período de 2011 a 2015 um total de US\$ 224,7 bilhões distribuídos em 688 projetos, sendo 57% dos recursos destinados à exploração e produção [1]. O elevado número de projetos e de recursos financeiros acaba por impactar em toda cadeia produtiva, gerando investimentos em desenvolvimento e em produção de vários setores da economia [2]. O setor metalúrgico nacional não é indiferente a esta demanda, e encontra impulso na política da Petrobras de estímulo à produção nacional e nos recursos ofertados pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), que deverão chegar a US\$ 202,2 bilhões entre 2009 e 2013 para toda a cadeia produtiva do petróleo [1,3].

Porém, a extração desse importante recurso natural de regiões mais profundas que as praticadas até então trouxe novos desafios tecnológicos para a estatal e para sua cadeia de fornecedores [4]. Em particular, o setor metalúrgico enfrenta o desafio da produção de toda a estrutura de exploração de petróleo: poços produtores e injetores, árvores de natal molhadas, linhas submarinas, plataformas e gasodutos. A tecnologia adotada – materiais e processos de produção selecionados – para os poços de exploração “convencionais” brasileiros não pode ser simplesmente replicada para a extração do petróleo da camada pré-sal, uma vez que o ambiente ao qual toda estrutura estará exposta possui diversas particularidades. Cada bacia do pré-sal, por sua vez, também apresenta especificidade em relação às outras, o que significa dizer que cada ambiente deve ser estudado e a tecnologia adaptada a cada situação.

De modo geral, diversos fatores contribuem para a complexidade da seleção de materiais e de processos de produção para as estruturas. Dentre os fatores mecânicos, a profundidade em que se encontra o petróleo do pré-sal, que pode atingir até 7000 metros abaixo do nível do mar [5], implica em pressões muito

elevadas nas linhas submarinas e nos poços de injeção e de produção – da ordem de 200 atmosferas [4] – e submete-os aos efeitos de marés e de vórtices. Outra solicitação mecânica importante a ser considerada é o próprio peso das estruturas, tornando-se desejável a diminuição deste. Contudo, o material não deverá resistir apenas aos esforços mecânicos, mas também a um meio fortemente corrosivo: além da presença de cloretos, os teores mais elevados que os habituais de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e de gás carbônico (CO_2) são características dos reservatórios de petróleo do pré-sal determinantes para a seleção de materiais e de processos de produção para estruturas [6].

Os chamados aços API - aços ARBL (alta resistência e baixa liga) indicados pela *American Petroleum Institute* (API) para uso em oleodutos, gasodutos e tubulações que visam o transporte e a extração de petróleo e gás natural -, embora satisfaçam os critérios de resistência mecânica para as tubulações de extração de petróleo, sofrem graves danos por corrosão quando em meio de CO_2 [7], tornando os aços ARBL inapropriados para o uso quando expostos a tal ambiente.

Uma alternativa aos aços carbono e ARBL para meios corrosivos é o uso de aços inoxidáveis. No entanto, tanto os aços inoxidáveis totalmente austeníticos quanto os ferríticos sofrem graves danos no meio fortemente corrosivo do pré-sal, sendo, respectivamente, a corrosão localizada e trincas induzidas por hidrogênio os principais mecanismos de falha destes materiais [8]. Ligas de níquel, em especial a Inconel 625, apresentam boa resistência à corrosão e limite de escoamento e de resistência mecânica compatíveis com a aplicação [9,10]. No entanto, embora soluções sejam buscadas para reduções de custos, como a técnica de *cladding*, as ligas de níquel são alternativas de maior custo econômico e que implicam em importação de produtos.

Os aços superduplex, em especial o SAF 2507, apresentam em sua microestrutura as fases ferrita e austenita, combinando as propriedades destas fases. O bom planejamento da liga e de seu tratamento termomecânico pode resultar em resistência à corrosão superior aos inoxidáveis austeníticos [8]. Aços superduplex apresentam ainda a vantagem de possuírem em sua composição química menores teores de níquel e molibdênio (quando comparado aos superausteníticos), elementos químicos de elevados custos financeiros. Estes aços

apresentam-se como uma ótima alternativa tecnicamente e economicamente para a construção de estruturas no ambiente do pré-sal.

A construção de grandes estruturas, no entanto, passa pela técnica de junção por soldagem. Devido à energia de soldagem inerente à técnica, regiões adjacentes à junção sofrem ciclos de aquecimento e resfriamento, que podem modificar a microestrutura da região. É a chamada zona afetada pelo calor (ZAC). O projeto de soldagem deve, então, considerar a possibilidade de transformações de fases que comprometam as propriedades do material nessa região.

Este trabalho se justifica, portanto, pela investigação de possíveis transformações de fases na ZAC que possam comprometer as propriedades de um aço superduplex com aplicações na indústria do petróleo e outras, buscando validar procedimentos de soldagem.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é comparar regiões da zona afetada pelo calor do aço inoxidável superduplex SAF 2507 (UNS S32750), produzidas pelos processos MIG pulsado convencional e MIG pulsado modificado, empregando simulação física com o equipamento Gleeble®.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O AMBIENTE DO PRÉ-SAL

A profundidade em que se encontra o petróleo do pré-sal, que pode atingir até 7000 metros abaixo do nível do mar [5], implica em pressões muito elevadas nas linhas submarinas e nos poços de injeção e de produção - da ordem de 200 atmosferas [4] – e submete-os aos efeitos de marés e de vórtices. Devido à extensão da linha submarina, o próprio peso da estrutura torna-se uma solicitação mecânica importante a ser considerada. É desejável a diminuição da espessura das chapas e tubulações utilizadas nas estruturas, sem a perda de resistência mecânica das mesmas. Tal objetivo só pode ser conseguido aumentando-se a razão resistência mecânica por densidade dos materiais empregados.

Contudo, o material selecionado não deverá resistir apenas aos esforços mecânicos, mas também a um meio fortemente corrosivo: além da presença de cloretos, os teores mais elevados que os habituais de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e de gás carbônico (CO_2) são características dos reservatórios de petróleo do pré-sal determinantes para a seleção de materiais e de processos de produção para estruturas [6].

Quando ocorre uma mistura dos gases CO_2 e H_2S , o processo corrosivo é resultado da proporção entre os gases, da temperatura e do pH do meio [11]. A proporção entre a pressão parcial dos gases define se o processo corrosivo será dominado pelo CO_2 ou pelo H_2S . As taxas de corrosão causadas pelo CO_2 são em geral superiores e por mecanismo de corrosão generalizada, enquanto que para proporção $pCO_2/pH_2S < 20$, o processo passa a ser dominado pelo H_2S - as taxas de corrosão são inferiores (embora crescentes com a concentração do gás), e pode haver passivação devido à formação de produtos de corrosão Fe_xS [12–14]. Embora a taxa de corrosão seja menor, há o favorecimento da corrosão localizada, ou por pites, que pode ser extremamente prejudicial às estruturas e indutora de corrosão sob tensão e de trincas induzidas por hidrogênio [14].

Para a construção de estruturas que exijam resistência mecânica combinada com elevada resistência a diferentes danos por corrosão, os aços duplex – em especial o

superduplex SAF 2507, com ótima resistência à corrosão localizada – apresentam-se como uma boa alternativa tecnicamente e economicamente.

3.2 AÇOS DUPLEX

Aços inoxidáveis duplex são, de forma simplificada, ligas do sistema Fe-Cr-Ni que apresentam em sua microestrutura as fases ferrita e austenita, sendo a fração de ferrita de 30 a 70% [15]. A proporção de cada fase é importante para as propriedades mecânicas finais do produto, como a tenacidade. Deve-se ter em mente também que a resistência à corrosão por pite do produto será determinada pela fase de maior susceptibilidade a este tipo de dano [16]. A grande vantagem técnica deste grupo de aços consiste em, através de um balanceamento da microestrutura e do controle da composição química, obter-se resistência à corrosão superior aos melhores aços inoxidáveis austeníticos, acompanhada de melhor limite de resistência mecânica e limite de escoamento.

O conceito destes aços nasceu em 1927. Bain e Griffiths, na U.S. Steel, propuseram ligas ferrosas com 23 a 30% de cromo e 1,2 a 9,7% de níquel que apresentariam em sua microestrutura uma combinação das fases ferrita e austenita. Mas foi na Suécia que a Avesta Jernverk produziu duas ligas com a composição química na faixa proposta por Bain e Griffiths, com o principal objetivo de reduzir os problemas de corrosão intergranular frequentes nos aços inoxidáveis austeníticos. Nasceram os aços duplex [17].

O desenvolvimento desses aços foi impulsionado por diversos fatores ambientais e tecnológicos e costuma ser dividido em três fases: 1930-1960; 1960-1990; e a partir de 1990. Na primeira fase, a percepção de que os aços duplex apresentavam melhor resistência à corrosão sob tensão que os inoxidáveis austeníticos, acompanhado de uma escassez de níquel na década de 1950, que elevou o preço destes últimos, conferiu aos aços duplex inúmeras aplicações industriais, como na indústria de alimentos, farmacêutica e de refino de petróleo. No segundo momento, o avanço das tecnologias de refino dos aços na década de 1970,

nomeadamente a degaseificação a vácuo e a argônio-oxigênio (do inglês, VOD e AOD), permitiu a produção destes aços com baixo carbono, enxofre e oxigênio, ao mesmo tempo em que possibilitaram o melhor controle da composição química, especialmente do nitrogênio. Esses avanços permitiram a melhoria das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destes aços. O nitrogênio foi adicionado aos aços duplex visando a estabilização da austenita, uma vez que os processos de soldagem promoviam uma estrutura praticamente ferrítica na ZAC, associada a crescimento de grão e sensitização. Também nesta década houve nova escassez de níquel, ao mesmo tempo em que a indústria do petróleo demandava materiais com resistência a corrosão superior [15].

A tentativa de diminuição do preço dos aços duplex levou ao surgimento dos lean duplex, com menores teores de elementos de liga, mas com resistência à corrosão compatível aos inoxidáveis austeníticos, como o AISI 316. Já os desenvolvimentos recentes ligados a uma procura por melhores propriedades de resistência à corrosão, pela adição de cromo, molibdênio e nitrogênio, levaram ao surgimento dos aços superduplex [15]. A indústria de petróleo pode novamente ser considerada como uma das principais responsáveis, se não a maior, pelo surgimento destes aços. Em contrapartida, a adição dos elementos de liga favorece a precipitação de fases intermetálicas por tratamento térmico, que deterioram a tenacidade e a resistência à corrosão e que podem se precipitar na ZAC. Novamente, encontra-se um cenário em que as técnicas de soldagem devem ser bem estabelecidas para que se possa tirar o máximo proveito destes novos materiais.

Uma nova linha de aços, os chamados hiperduplex, foram recentemente desenvolvidos para um nicho de mercado de tubos sem costura. Esses aços apresentam resistência à corrosão localizada superior aos superduplex e combinam adições de cromo, molibdênio e cobalto, além de elevado teor de nitrogênio (até 0,4% em massa) [18].

O projeto e desenvolvimento de aços duplex são tarefas complexas, pois se deve ponderar a adição dos elementos de liga que visam à resistência à corrosão (principalmente cromo, molibdênio e nitrogênio) com os que serão responsáveis pela estabilização da proporção desejada de austenita (principalmente níquel e nitrogênio), conferindo assim as propriedades mecânicas desejadas após o

tratamento termomecânico. Vale ressaltar, no entanto, que nitrogênio e níquel também influenciam a resistência à corrosão da liga [19].

Em termos de mercado, a produção do grupo de aços duplex cresceu mais de 100% na última década, mas ainda representa 1% da produção de aços inoxidáveis (em torno de 200kt). O principal produto comercializado é o SAF 2205 (ou UNS 31803), um aço duplex convencional. Em 2004, 27% da produção deste grupo era destinada para a indústria petroquímica. Uma vez que se encontram consolidadas várias aplicações para estes aços (petroquímica, construção civil, dessalinização, celulose e papel, entre outras) e novas aplicações devem emergir, por exemplo da substituição dos inoxidáveis austeníticos pelos lean duplex, espera-se que o mercado para o grupo dos aços duplex continue a crescer vertiginosamente na próxima década [18].

3.3 O AÇO SUPERDUPLEX SAF 2507

O aço superduplex SAF 2507 (ou UNS 32750) diferencia-se dos aços duplex pela sua composição química, elaborada de forma a garantir melhor resistência à corrosão por pites. Tal característica é obtida através da adição de molibdênio, cromo e níquel, e pode ser medida através do PREN, *Pitting Resistance Equivalent Number*. Este número é uma forma aproximada bastante conhecida de se obter uma escala de comparação de susceptibilidade à corrosão por pites nos aços inoxidáveis, sendo baseada exclusivamente na composição química dos mesmos, conforme a equação 1. A composição química do aço SAF 2507 e seu PREN correspondente, em comparação com outras ligas, são apresentados na Tabela 1.

$$PREN = \%Cr + 3.3\% Mo + 16\%N \quad (\text{eq. 1})$$

Como pode ser visto na Tabela 1, o aço superduplex SAF 2507 apresenta resistência à corrosão por pites tão elevada quanto os aços superausteníticos (aço 254), segundo sugere o PREN. Contudo, emprega-se em sua composição um teor bem mais reduzido de níquel, um elemento de liga de alto e variável custo. As vantagens do aço superduplex, entretanto, não residem apenas em sua boa resistência à corrosão e menor custo.

Tabela 1 - Composição química de alguns aços inoxidáveis.

Nome comum	Composição química (% mássica)							PREN
	C máx.	Cr	Ni	Mo	N	Si	Mn	
254	0,02	19,5 - 20,5	17,5 - 18,5	6 - 7	0,18 - 0,25	---	1	45
2507	0,03	24 - 26	6 - 8	3 - 5	0,24 - 0,32	0,8	1,2	43
2205	0,03	21 - 23	4,5 - 6,5	2,5 - 3,5	0,08 - 0,2	1	2	34
2304	0,03	21,5 - 24,5	3 - 5,5	0,05 - 0,6	0,05 - 0,2	---	---	26
316L	0,03	16 - 18	10 - 15	2 - 3	---	1	2	25

A coexistência das fases ferrita e austenita, em proporção aproximada de 50% cada, resulta em limites de resistência e de escoamento dos aços duplex maiores quando comparados aos aços monofásicos ferríticos e austeníticos, além de boa ductilidade, como pode ser visto na Tabela 2. Essa característica possibilita o uso de menos material na confecção de estruturas.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis.

Nome comum	LR (MPa)	LE (0,2%) (MPa)	Alongamento
2205 ^a	620	450	25
2304 ^b	630	400	25
2507 ^a	800	550	15
316L ^a	485	170	30
254 ^a	650-850	300	35

LR - Limite de resistência
 LE - Limite de escoamento
 a - ASTM A182/A182M -11a
 b - catálogo da Sandvik

Em aplicações em que a resistência à fragilização por hidrogênio e à corrosão sob tensão na presença de cloretos são desejáveis, como para equipamentos para a indústria do pré-sal, a coexistência das duas fases também pode ser interessante. Segundo Brickell e colaboradores [20], a permeação de hidrogênio varia com a microestrutura apresentada - a estrutura martensítica é a que mais dificulta a permeação do hidrogênio, enquanto a ferrita é a microestrutura mais vulnerável a essa. Esses resultados possivelmente estão relacionados à presença do carbono no interstício da estrutura cristalina. Já alguns aços inoxidáveis ferríticos, embora menos nobres, apresentam maior resistência à corrosão sob tensão em meio de cloretos. A combinação das fases ferrita e austenita e de suas propriedades pode assim resultar em resistência suficiente aos dois tipos de degradação.

Porém, para que se consigam as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão apresentadas anteriormente, o processamento termomecânico dos aços duplex é feito de forma a se obter uma estrutura puramente ferrítica-austenítica, em proporção próxima aos 55% de ferrita, no caso do aço superduplex em questão. A grande quantidade de elementos de liga, no entanto, favorece a formação de fases secundárias responsáveis pela fragilização da estrutura e por perda localizada de resistência à corrosão.

A precipitação de fases secundárias pode ocorrer durante a vida útil do material devido a ciclos térmicos impostos. Torna-se de suma importância, portanto, o estudo termodinâmico e cinético da precipitação destas fases deletérias.

3.3.1 Considerações termodinâmicas

Os aços inoxidáveis podem ser estudados através do sistema Fe-Cr-Ni, com a vantagem de se simplificar o estudo termodinâmico da liga, reduzindo-a a seus principais elementos constituintes. Por se tratar de uma simplificação, entretanto, o resultado de sua análise pode induzir a erros. A tentativa de amenizar esses erros levou os estudiosos a agruparem os demais elementos de liga conforme seu comportamento no sistema Fe-Cr-Ni, gerando o conceito de cromo e níquel equivalentes.

Segundo este conceito, os elementos molibdênio, silício e nióbio apresentam comportamento termodinâmico semelhante ao cromo, enquanto manganês, carbono e nitrogênio assemelham-se ao níquel. Estas relações estão mostradas nas equações 2 e 3.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5Si + 0,5\%Nb \quad (\text{eq. 2})$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (\text{eq. 3})$$

Valendo-se deste conceito e utilizando-se a composição química média do aço SAF 2507 (Tabela 1), encontramos uma composição simplificada de Fe-30,2Cr-17,1Ni para o aço em estudo. Esta composição será indicada nos diagramas ternários pelo ponto C.

Observando-se as seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-Ni de 1200°C a 800°C (Figura 1 a Figura 4), nota-se a existência de quatro diferentes fases sólidas: ferrita (α) e (α'), austenita (γ) e sigma (σ). A fase ferrita tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e é mais rica nos elementos correspondentes ao cromo equivalente, sendo a ferrita α mais rica em ferro e a ferrita α' mais rica em cromo. A fase austenita, por outro lado, tem estrutura cúbica de faces centradas (CFC) e é mais rica nos elementos de níquel equivalente. Já a fase sigma é um intermetálico de estrutura tetragonal, extremamente duro, frágil e não magnético [21].

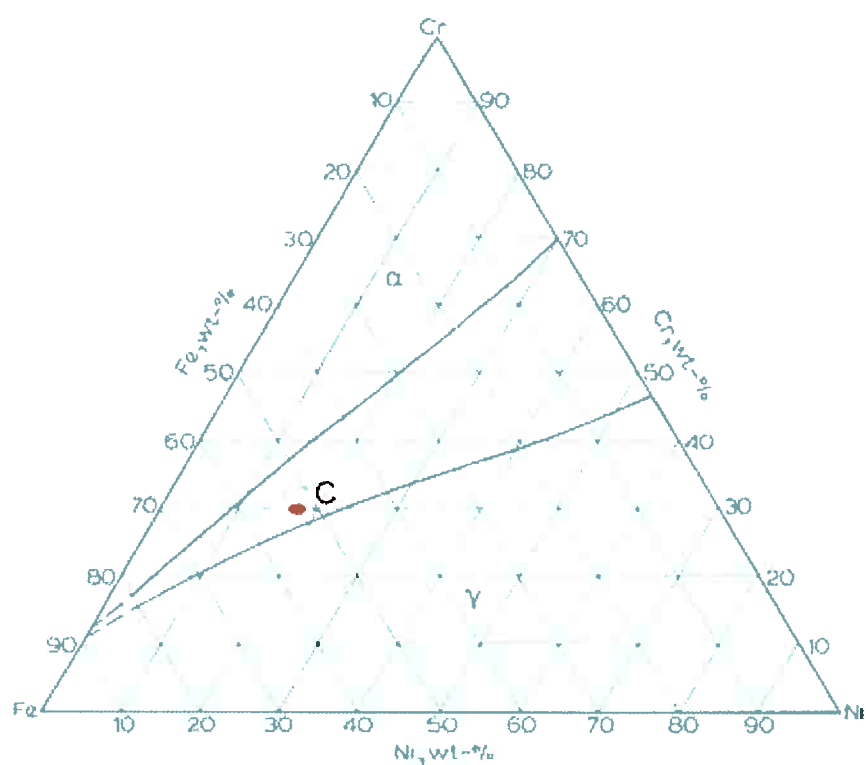


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 1200°C.
Composição C aproximada ao aço SAF 2507.

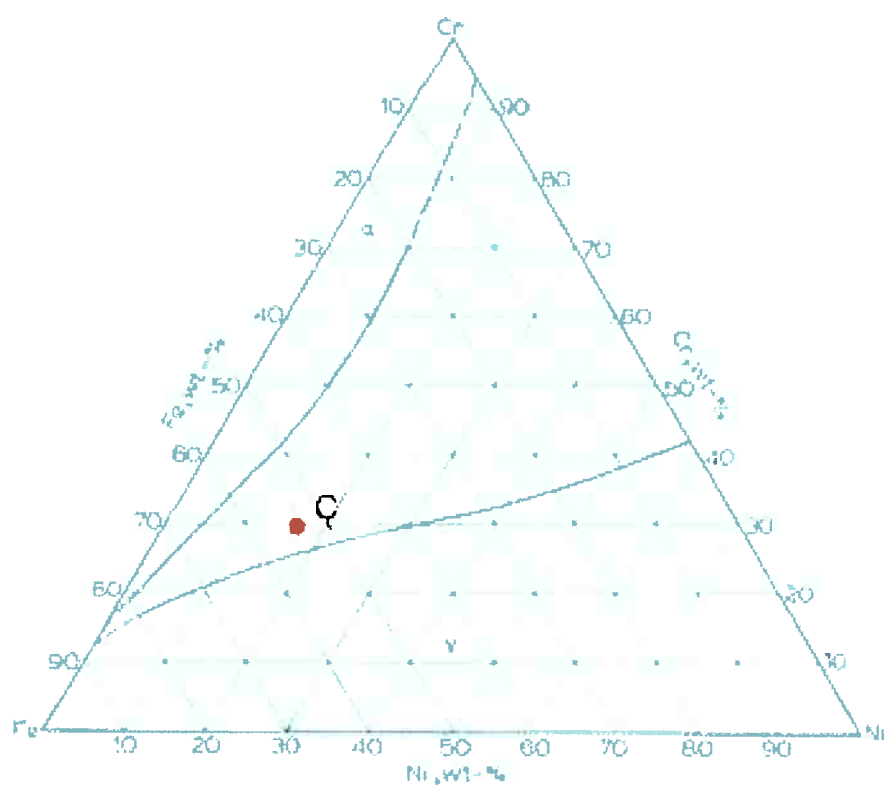


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 1000°C. Composição
C aproximada ao aço SAF 2507.

Dos diagramas apresentados, pode-se notar também que acima de 1000°C não há precipitação de fase sigma, sendo que as fases de equilíbrio são apenas ferrita e austenita, com proporção crescente de austenita com a diminuição da temperatura.

Nas seções isotérmicas de 900°C e 800°C, nota-se, para a composição química nominal do aço em estudo, a existência da fase sigma em equilíbrio termodinâmico com a fase austenita, portanto com consumo da fase ferrita. É nesta faixa de temperatura, aproximadamente, que a precipitação de sigma pode ocorrer, prejudicando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material.

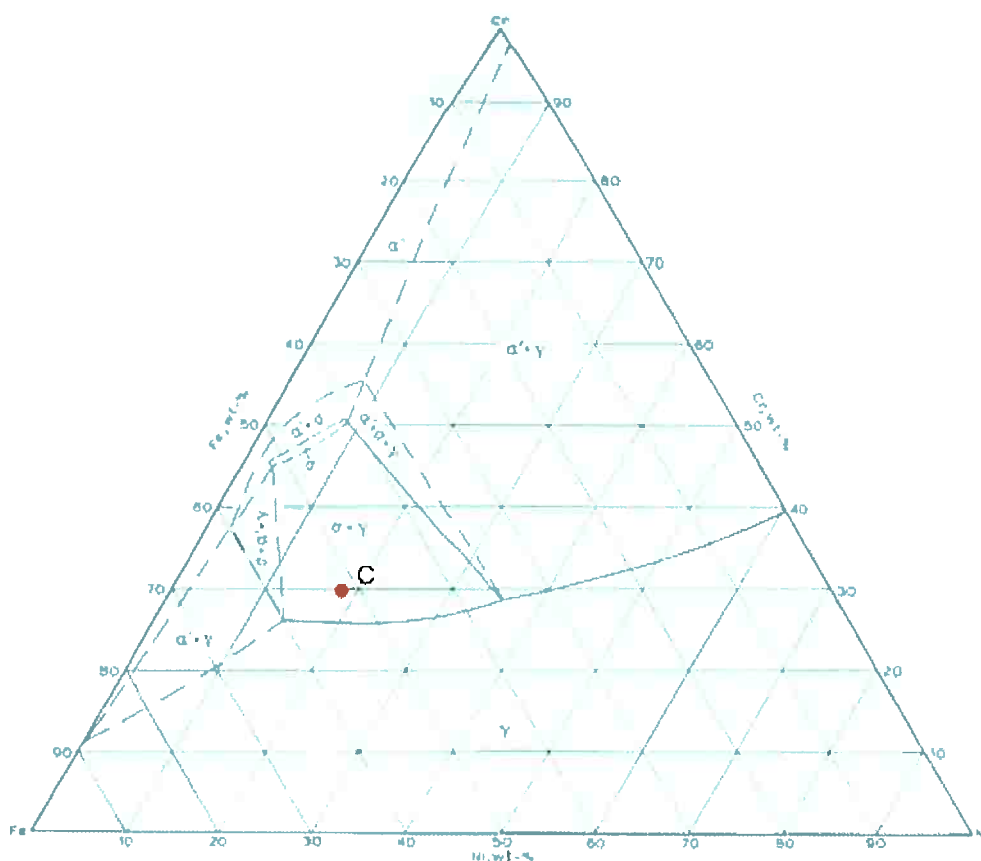


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 900°C. Composição C aproximada ao aço SAF 2507.

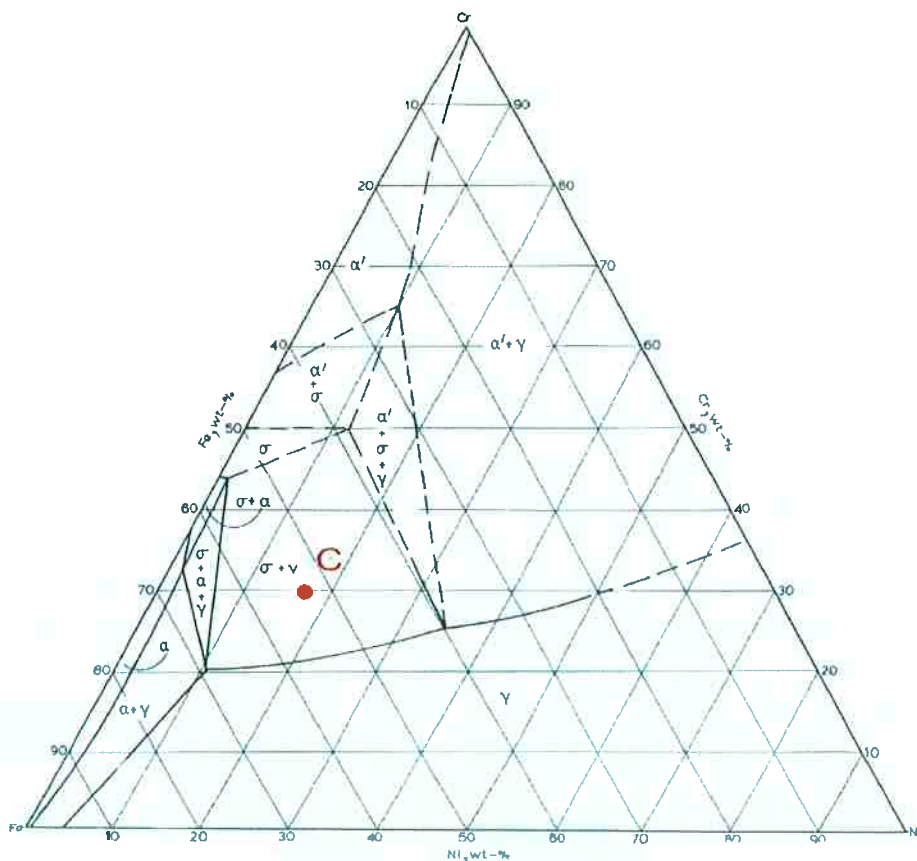


Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni, isoterma a 800°C. Composição C aproximada ao aço SAF 2507.

Nas isotermas dos diagramas quaternários Fe-Cr-Ni-Mo fixados em 20% Ni (Figuras 5 a 7), pode-se observar que, para a composição química nominal do aço SAF 2507 (indicada pela letra “C”), as fases de equilíbrio entre 1000°C e 800°C são austenita e sigma, esta última com fração volumétrica crescente com a diminuição da temperatura. Nota-se que um novo intermetalítico aparece no sistema, a chamada fase chi (χ), inexistente no sistema Fe-Cr-Ni. Esta fase, segundo os cálculos, não é de equilíbrio para a composição de interesse, aparecendo apenas para teores maiores de molibdênio e menores de cromo. Com a diminuição da temperatura, é possível notar a diminuição do campo de estabilidade da austenita e o aumento dos campos dos intermetalíticos.

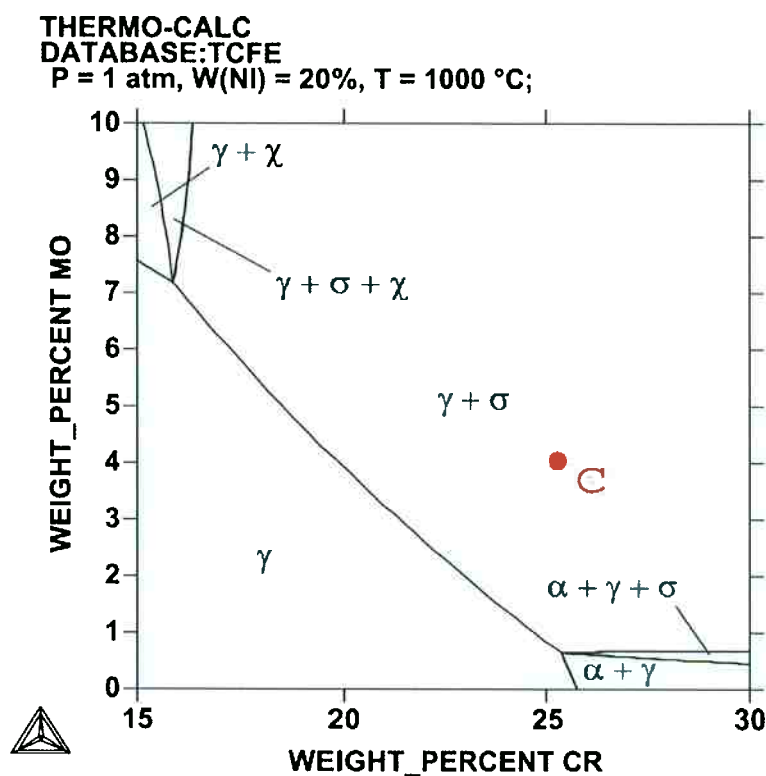


Figura 5 – Corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni-Mo para 20%Ni, isoterma a 1000°C. Diagrama gerado pelo programa ThermoCalc®, base de dados TCFE.

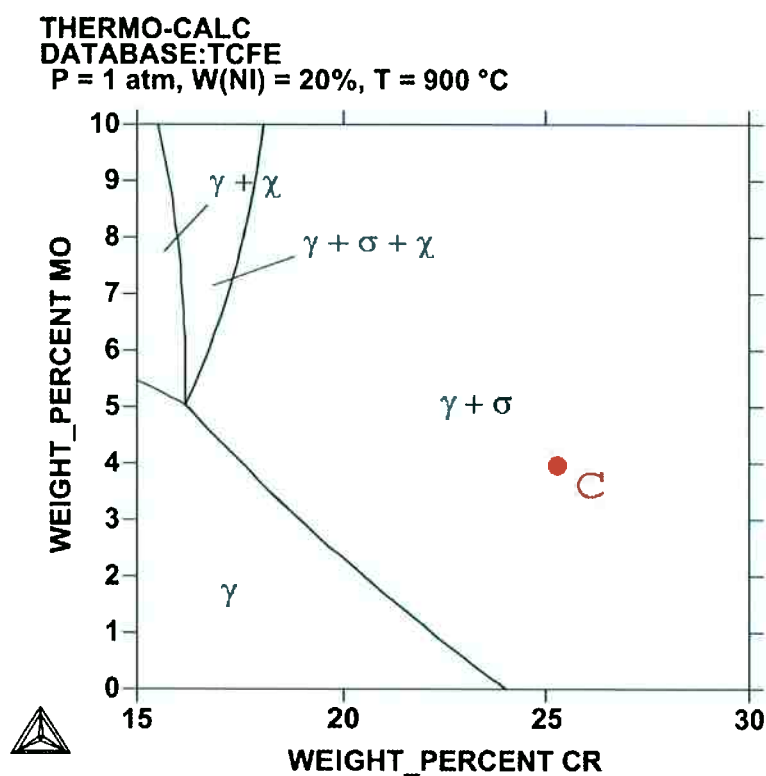


Figura 6 – Corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni-Mo para 20%Ni, isoterma a 900°C. Diagrama gerado pelo programa ThermoCalc®, base de dados TCFE.

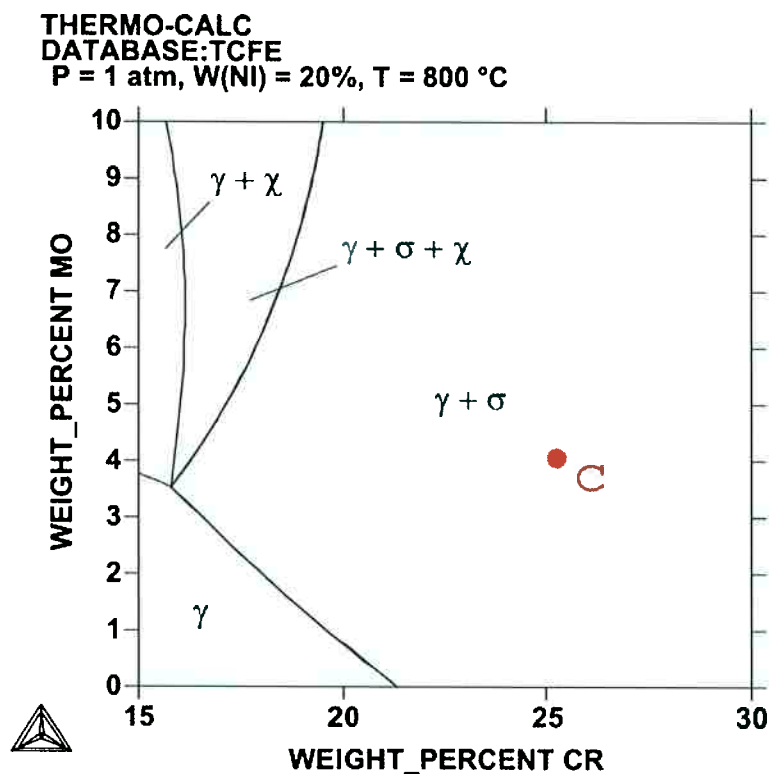


Figura 7 – Corte do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr-Ni-Mo para 20%Ni, isoterma a 800°C. Diagrama gerado pelo programa ThermoCalc®, base de dados TCFE.

3.3.2 Transformações de fases e seus efeitos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão

Algumas das propriedades mecânicas do aço SAF 2507 no estado solubilizado são mostradas na Tabela 2 e suas propriedades de resistência à corrosão em geral já foram abordadas neste texto. Vale ressaltar, entretanto, a importância da manutenção da fração volumétrica das fases ferrita e austenita nas propriedades do aço (em torno de 55% de ferrita). Nestes aços também ocorre certa anisotropia das propriedades mecânicas devido à textura que surge durante o trabalho a frio. Isso leva a valores maiores de tenacidade à fratura e ao impacto na direção transversal ao trabalho, quando comparados aos valores obtidos na direção longitudinal. Por último, deve-se também lembrar que estes aços sofrem transição

dútil-frágil em torno de -60°C , sendo que à temperatura ambiente sua tenacidade ao impacto é de 230 J [21].

A Figura 8 e Figura 9 mostram os diagramas Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) e Transformação por Resfriamento Contínuo (CCT, do inglês *Continuous Cooling Transformation*) para o aço SAF 2507, propostos por Nilsson em sua revisão acerca deste aço [21].

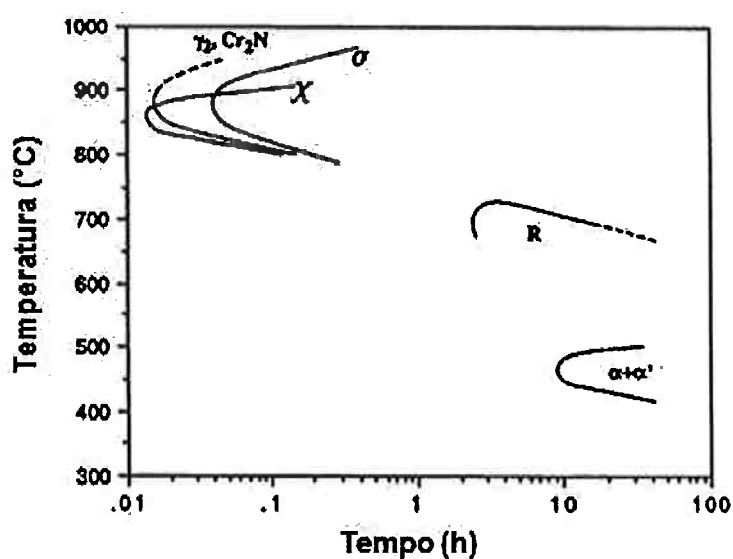


Figura 8 – Curvas temperatura-tempo-precipitação para diversos precipitados observados no SAF 2507 [21].

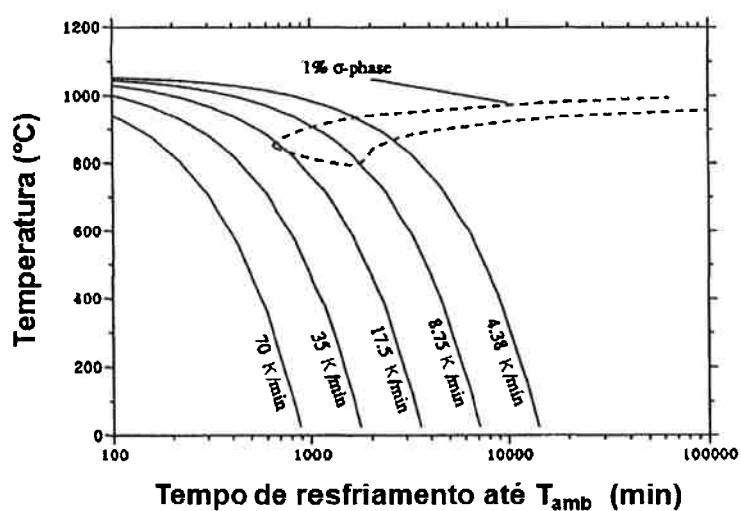


Figura 9 – Diagrama de tempo-transformação por resfriamento contínuo para SAF 2507 calculado com base no diagrama TTT obtido experimentalmente [21].

3.3.2.1 Fase sigma (σ)

A fase sigma é um intermetálico com estrutura tetragonal, apresentando elevada dureza e fragilidade. Esta fase é rica em elementos estabilizadores da ferrita (Cr e Mo, principalmente, e Si). Obviamente, estes elementos encontram-se em maior concentração na ferrita, onde apresentam também maior coeficiente de difusão comparativamente ao encontrado na austenita. Sendo assim, é natural que sua nucleação se dê a partir de interfaces α/α e α/γ e que seu crescimento se dê com consumo da fase ferrita (como também pode ser visto nos diagramas ternários apresentados no item 2.3.1).

Segundo Brandi et al. [22], três são as possíveis reações de formação da fase sigma em aços duplex:

1. Precipitação comum ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$ empobrecida em Cr e Mo);
2. Precipitação descontínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$ empobrecida em Cr e Mo);
3. Reação eutetóide lamelar ou divorciada ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$);

Considera-se, no entanto, que a principal reação responsável pela formação de fase sigma é a decomposição eutetóide da ferrita. A fase γ_{nova} gerada é também chamada de austenita secundária e apresenta composição química diferente da austenita solubilizada. Ao ocorrer a precipitação de sigma valendo-se da difusão de cromo e molibdênio da ferrita, esta última se desestabiliza, ocorrendo a formação de austenita secundária [21].

Estudos utilizando tratamentos isotérmicos do aço SAF 2507 demonstraram que a precipitação de sigma ocorre mais rapidamente entre 850°C e 900°C. Dobranszky et al. [23] determinaram que para 900°C a precipitação se dá entre 100 e 200 segundos, através da reação eutetóide da ferrita delta. Em seus estudos, os autores demonstram que a reação ocorre com partição dos elementos cromo, molibdênio, fósforo (enriquecimento em σ) e níquel (empobrecimento em σ). A reação completa-se após aproximadamente 1,5 hora de tratamento. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Tehovinik et al. [24]. Romana [25] também observou que a cinética de precipitação de sigma é mais rápida a 850°C e 900°C, sendo que para 10 minutos de tratamento (menor tempo do estudo) ela obteve frações volumétricas próximas a 30%, sem que fosse observada a fase chi. Em todos os estudos, demonstra-se que a morfologia da fase sigma formada difere com

a temperatura e tempo de tratamento, variando entre estrutura lamelar a divorciada, esta última mais frequente a temperaturas maiores ou iguais a 850°C.

A precipitação de sigma diante de tratamento de resfriamento contínuo também tem sido estudada. Chen et al. [26] realizaram ensaios que consistiram em manter por 3 minutos o aço SAF 2205 a 1020°C, 1080°C e 1200°C, seguidos de resfriamentos contínuos em diferentes taxas. Seus resultados mostram que a 1200°C não ocorre precipitação de sigma mesmo a uma velocidade de 0,1°C/s. No entanto, o equilíbrio de frações volumétricas ferrita- δ / γ foi alterado, obtendo-se a redução da fração de austenita de 55% para 50%, o que modifica as propriedades mecânicas iniciais do aço. A 1020°C e 1080°C a fração ideal é mantida, mas deve-se manter o resfriamento a taxas superiores a 0,25°C/s, para que se evite a precipitação de fase sigma. Não foi reportada a precipitação de fase chi, que será estudada no próximo item. Embora o tempo em que o material está submetido a temperaturas superiores a 800°C seja maior quando a temperatura de pico é de 1200°C, atribui-se a não formação de intermetálicos à eliminação de locais preferenciais de nucleação, como carbonetos e inclusões, e ao menor gradiente de composições no aço (menor partição dos elementos de liga entre ferrita- δ e γ). Seus estudos, inclusive, sugerem que a nucleação de σ ocorra próxima a pequenos (em torno de 0,1 μ m) carbonetos de cromo, na interface ferrita- δ / γ . Maehara et al. [27], através de amplo estudo da formação de fase sigma em função da composição química e da temperatura de solubilização de aços duplex, concluíram que o tempo de nucleação de sigma é função do teor dos elementos formadores de ferrita e sigma na fase ferrita- δ . Assim, os autores também explicam o maior tempo de nucleação de sigma para tratamentos de solubilização a temperaturas mais altas (1200°C contra 1100°C) baseando-se na partição dos elementos de liga entre ferrita- δ e γ e excluem do tratamento dos resultados qualquer efeito de carbonetos de cromo.

A precipitação do intermetálico frágil nos contornos de grão α/α e nas interfaces α/γ causa uma queda acentuada na tenacidade dos aços duplex. Calliari et al. [28] identificaram redução de mais de 50% na energia absorvida em ensaio Charpy (130 J, aproximadamente) na presença de apenas 0,5% de fração volumétrica de intermetálicos ($\sigma + \chi$) para o aço SAF 2205 (tratamento a 850°C, 30

minutos). Utilizando o mesmo aço, Chen et al. [29] encontraram queda muito mais acentuada da tenacidade (energia absorvida na fratura de aproximadamente 20 J) para apenas 5 minutos de tratamento isotérmico a 875°C. Entretanto, sendo os dois trabalhos desenvolvidos em aço trabalhado a frio e no estado recozido e os ensaios Charpy realizados na temperatura ambiente, a diferença na energia absorvida no impacto do metal como recebido (250 J para o primeiro e 304 J para o segundo) sugere que os dois materiais não se encontravam na mesma condição. De fato, Dobranszky et al. [23] mostram que a cinética é favorecida pelo encruamento, possibilitando a precipitação de sigma para tempos inferiores a 100 segundos no aço SAF 2507.

A ocorrência de fases adjacentes à sigma empobrecidas em cromo e molibdênio (ferrita nova ou austenita nova) também é prejudicial para a resistência à corrosão do material. Estudos para os aços SAF 2205 [30] e SAF 2507 [31] mostram drástica redução de potencial de pite e aumento da taxa de corrosão destes aços em meio de cloretos. A temperatura de precipitação de sigma também é um fator muito importante para a resistência à corrosão do material, como mostram os estudos destes autores. Em temperaturas maiores, a velocidade de difusão dos elementos de liga tanto na ferrita como na austenita são maiores, resultando em maior homogeneidade de composição química das fases recém-formadas, ou seja, há maior recuperação, em termos de composição química, das zonas empobrecidas em cromo e molibdênio. Isso explicaria as piores propriedades de resistência à corrosão dos aços duplex envelhecidos a 800°C quando comparados aos aços envelhecidos a 900°C.

3.3.2.2 Fase Chi (χ)

Embora se discuta a estabilidade termodinâmica desta fase nos aços duplex, a fase chi costuma aparecer previamente à precipitação de sigma. Sua presença, entretanto, é também indesejável, pelos mesmos motivos de fragilização e perda de resistência à corrosão.

Sua composição química, como na fase sigma, é também mais rica em elementos estabilizantes da ferrita - porém com maior teor de molibdênio e menor de cromo, quando comparada a fase sigma - o que justifica sua precipitação nos

contornos α/α ou α/γ [32]. Sua estrutura cúbica ordenada apresenta maior facilidade de precipitação na matriz cúbica dos aços duplex, quando comparada à estrutura tetragonal. Essa é uma possível justificativa para seu surgimento previamente à fase sigma. Em tratamentos isotérmicos, observa-se que, para tempos mais longos de exposição, ocorre a precipitação de fase sigma a partir da fase chi presente na estrutura e com o consumo da mesma, indicando que a primeira é a fase termodinamicamente mais estável [32].

Calliari et al. [28] identificaram por SEM-BSE a precipitação de fase chi no aço SAF 2205, um aço com menos elementos de liga que o aço SAF 2507, após 10 minutos a 850°C, sendo que este tempo sobe para 30 minutos a 780°C. Os resultados dos autores mostram que a fase chi é o primeiro intermetálico a se precipitar nessas condições e que ela pode agir como locais preferenciais para a nucleação de sigma. Trabalhando com o aço SAF 2507, Dobranszky et al. [23] demonstram que após 30 minutos de tratamento isotérmico a 900°C ainda é possível encontrar a fase chi nos contornos de grãos α/α e nas interfaces α/γ , embora essa só seja observável, devido a seu tamanho, por microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto, trabalhos como o de Romana [25] e de Magnabosco [30] não identificam fase chi em seus resultados.

Quanto às propriedades mecânicas, Calliari et al. [28] identificaram redução de mais de 50% na energia absorvida em ensaio Charpy na presença de apenas 0,5% de fração volumétrica de intermetálicos ($\sigma + \chi$) para o aço SAF 2205 (tratamento a 850°C, 30 minutos). Os autores mostraram que mesmo sem a precipitação de sigma, ou seja, apenas na presença de menos de 0,3% de fase χ , a energia absorvida em ensaio Charpy cai pela metade (para aproximadamente 125 J, corpo de prova padrão). Trabalhando com este mesmo aço, Chen et al. [29] obtiveram resultados discrepantes, sendo que para 5 minutos de tratamento a 875°C e a 900°C os autores obtiveram energia absorvida no ensaio Charpy inferior a 20 J (corpo de prova padrão).

Estudos específicos para a fase chi são mais raros e por vezes os resultados obtidos em diferentes trabalhos não são coerentes entre si. Um possível motivo seria a metodologia de caracterização microestrutural utilizada por cada investigador e tempos longos de tratamento térmicos. Não foram encontrados trabalhos que

relacionassem a precipitação de fase chi e as propriedades de resistência à corrosão nos aços duplex ou superduplex.

3.3.2.3 Austenita secundária

Também chamada de austenita nova (γ_{nova}), apresenta composição química diferente da austenita solubilizada. Essa fase pode ser formada de duas maneiras distintas. Primeiramente, a austenita secundária (γ_2) pode se formar devido às diferenças de frações volumétricas e composições químicas de equilíbrio entre as fases ferrita e austenita a uma determinada temperatura, quando comparadas à temperatura de solubilização, como pode ser observado nos diagramas ternários apresentados nas Figura 1 a Figura 4. De outra forma, ao ocorrer a precipitação de sigma ou chi valendo-se da difusão de cromo e molibdênio da ferrita, esta última se desestabiliza, ocorrendo a formação de austenita secundária [21]. A precipitação da austenita secundária se dá nos contornos α/α (ou δ/δ) sob diferentes morfologias, em geral sob relação de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs ou Nishiyama-Wassermann, como demonstra o trabalho de Monlevade [33].

3.3.2.4 Carbonetos

A precipitação de carbonetos do tipo M_7C_3 pode ocorrer na faixa de temperaturas entre 950°C e 1050°C, enquanto abaixo de 950°C o carboneto a se precipitar é do tipo $M_{23}C_6$, com rápida nucleação. Ambos são observados preferencialmente nas interfaces δ/γ , mas podem também serem observados nos contornos de grãos δ/δ e γ/γ . Entretanto, devido ao baixo teor de carbono dos aços superduplex, não se considera a precipitação de carbonetos relevante nestes aços [21].

3.3.2.5 Nitreto de cromo

Devido aos elevados teores de nitrogênio nos aços duplex e superduplex, a precipitação de Cr_2N tornou-se importante. Sua precipitação é mais provável de ocorrer durante o rápido resfriamento a partir de temperaturas elevadas (em torno da temperatura de solubilização), devido à supersaturação de nitrogênio na ferrita

decorrente deste processo. Nestes casos, partículas alongadas precipitam internamente nos grãos de ferrita. Já em tratamentos isotérmicos, ocorre a tendência de precipitação de Cr_2N nos contornos de grãos δ/δ e nas interfaces δ/γ , na faixa de temperatura entre 700°C e 900°C . Essa precipitação pode ocorrer simultaneamente à de austenita secundária. [21].

Liou et al. [34] demonstram em seus estudos de simulação de zona afetada pelo calor em aço SAF 2205 que a precipitação de nitretos é maior quanto maior for a taxa de resfriamento do ciclo térmico. Esse efeito tem relação com a disputa entre a precipitação de austenita secundária e de nitretos, uma vez que a primeira apresenta cinética mais lenta que a segunda. Os autores também encontraram maior teor de nitretos quanto maior for a dissolução da austenita durante a fase de aquecimento do ciclo térmico. Este efeito, por sua vez, encontra explicação na supersaturação de nitrogênio na matriz ferrítica quando do rápido resfriamento na ZAC. Segundo os autores, a nucleação de pites é favorecida na região de precipitação de nitretos de cromo [34].

3.3.2.6 Fragilização dos 475°C

Esse fenômeno está relacionado ao *gap* de miscibilidade no sistema Fe-Cr, que causa o surgimento da fase α' rica em cromo. Essa reação causa a fragilização e aumento da dureza do aço. Embora α' esteja presente nos diagramas de equilíbrio a temperaturas mais altas, sua nucleação é favorecida apenas por volta dos 475°C e em geral não é motivo de preocupação em ciclos térmicos de resfriamento contínuo [21].

3.4 CICLOS TÉRMICOS NA ZONA AFETADA PELO CALOR

Os processos de soldagem, em particular os processos a arco elétrico, são essenciais para a junção de componentes em equipamentos e estruturas. No entanto, é inerente da técnica de soldagem por arco elétrico o aporte de calor necessário para a fusão do metal de adição, que será responsável pela junção das partes quando da sua solidificação. Diante disto, é de se esperar que o calor não seja totalmente concentrado na poça de fusão e que haja transporte de calor para as regiões adjacentes ao cordão de solda. Tem-se nessa região a chamada zona afetada pelo calor (ZAC).

A aplicação de ciclos térmicos, como visto neste texto, é responsável pela modificação da microestrutura do material, e, conseqüentemente, de suas propriedades mecânicas e/ou de resistência a corrosão. O controle meticuloso da microestrutura na ZAC torna-se essencial para que se garantam as propriedades mínimas necessárias à aplicação.

Os cálculos para a definição do ciclo térmico na ZAC passam pela resolução da equação do fluxo de calor no material a ser soldado. Algumas simplificações podem ser tomadas para a resolução analítica desta equação. Primeiramente, considera-se que não há perdas de calor por radiação térmica. Dado que os processos de soldagem exigem velocidade de soldagem constante para a boa qualidade do cordão de solda, pode-se considerar que o fluxo de calor encontra-se no regime *quasi*-estacionário. A condutividade térmica e o produto calor específico x densidade são também considerados constantes com a temperatura. Com as dadas considerações, a equação de fluxo de calor a ser resolvida é [35]:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -2\lambda v \frac{\delta T}{\delta \xi} \quad (\text{eq. 4})$$

em que T é a temperatura, ξ , y e z são as coordenadas do sistema - sendo que a primeira é a coordenada que acompanha a movimentação da fonte de energia -, λ é a condutividade térmica ($\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e v é a velocidade de deslocamento da fonte de energia.

Dado que a velocidade de soldagem é muito maior que a difusividade térmica, uma dada sessão da ZAC “enxerga” o ciclo de soldagem como um intenso pulso de calor. Assim, o ciclo térmico em uma sessão pode ser representado por um diagrama simples tempo-temperatura. Ainda, para o caso de uma chapa fina, considera-se também que o transporte de calor é bidimensional. A resolução da equação 4 para a obtenção do ciclo térmico em uma chapa fina, definido pela temperatura de pico e tempo de resfriamento, é dada pelas equações 5 e 6 [35].

$$T_p - T_0 = \left(\frac{2}{\pi e}\right)^{1/2} \frac{q/v}{d\rho c 2r} \quad (\text{eq. 5})$$

$$\Delta t_{8-5} = \frac{(q/v)^2}{4\pi\lambda\rho c\Theta^2 d^2} \quad (\text{eq. 6})$$

em que T_p é a temperatura de pico em um dado ponto, T_0 é a temperatura inicial da chapa, e é o número neperiano, ρc é o calor específico por unidade de volume do material, d é a espessura da chapa, r é a distância do ponto à fonte de energia ($r = (\xi^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$), Θ é dado pela equação 7 e q é a energia de soldagem, dada pela equação 8.

$$\frac{1}{\Theta^2} = \frac{1}{(773 - T_0)} - \frac{1}{(1073 - T_0)} \quad (\text{eq. 7})$$

$$q = \eta VI \quad (\text{eq. 8})$$

em que η é a eficiência do arco (entre 0,70 e 0,85 para a soldagem MIG), V é a tensão do arco e I , a corrente. A equação 9 expressa a relação tempo x temperatura na ZAC.

$$T - T_0 = \Theta \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^{1/2} \exp - \left(\frac{\Theta^2 \Delta t}{2et (T_p - T_0)^2}\right) \quad (\text{eq. 9})$$

Dentre as variáveis que definirão o ciclo térmico resultante na ZAC, a energia de soldagem é a responsável pela inserção de energia. Seu cálculo, como mostrado na

equação 8, pressupõem a adoção de um fator de eficiência do arco e a medição da tensão e corrente do arco. Uma tecnologia mais precisa, chamada de True Energy™, foi desenvolvida pela Lincoln Electric Company para a medição da energia de soldagem. Baseado nos valores instantâneos de saída do equipamento de soldagem, a potência total aplicada durante o processo é obtida. Multiplicando-se pela duração do processo tem-se a True Energy™, que associada ao comprimento do cordão de solda fornece o aporte de calor (*heat input*) com maior precisão [36].

De fato, o avanço da tecnologia de controle do formato de onda no processo MIG também dificulta o cálculo preciso do aporte térmico proveniente do arco elétrico. Novas interfaces, como a Waveform Control Technology™ da Lincoln Electric, permitem ao usuário o controle preciso do formato de onda a ser aplicado durante a soldagem, com os benefícios de melhorar o controle da forma de transferência metálica durante o processo, maior estabilidade do arco, menos porosidade, menor consumo de energia e melhor aspecto do cordão de solda [37].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço utilizado neste estudo é o aço inoxidável superduplex SAF 2507 (UNS 32750), fornecido pela Sandvik. A composição química nominal deste material está apresentada na Tabela 1. As doze amostras de 11 mm x 11 mm x 70 mm foram retiradas de uma barra forjada a quente, na condição como recebida. Foram separados 6 pares de amostras, sendo que cada par foi submetido a um determinado ciclo térmico a fim de simular a ZAC resultante de um processo de soldagem. Uma amostra de cada par foi destinada a ensaios de caracterização microestrutural, enquanto a outra amostra restante foi separada para ensaios de tenacidade ao impacto e avaliação da superfície de fratura. A caracterização do material no estado como recebido (metal de base) foi feita a partir de região da barra forjada que não foi submetida a nenhum ciclo térmico adicional.

4.1 APLICAÇÃO DO CICLO TÉRMICO

Nos cálculos dos ciclos térmicos teóricos a serem aplicados a cada par de amostras foram utilizados os conceitos apresentados no item 3.4 deste trabalho, particularmente as equações 5 e 6. Essas equações foram alimentadas com as condições de simulação (Tabela 3) e com as propriedades físicas do aço. Na Tabela 3 encontra-se a região da ZAC, dada em distância ao cordão de solda, e os parâmetros de cada processo de soldagem simulados. Nessas mesmas tabelas, a relação entre os parâmetros e o par de amostras encontra-se evidenciada. Os passes de raiz simulados correspondem ao processo MIG convencional e MIG com pulso modificado. Para os processos multi-passe, os passes de raiz simulados nas amostras MPM e MCV foram idênticos aos aplicados nas amostras PM-3 e CV-3, respectivamente. Trata-se, portanto, da simulação da região da ZAC a 3 mm do cordão de solda, com passe de raiz pelo processo MIG seguido de dois passes em arame tubular com energia de soldagem igual a 1500 J/mm.

Tabela 3 - Parâmetros de soldagem dos processos MIG.

Processo	Tensão (V)	Corrente (A)	Aporte térmico (J/mm)	Região da ZAC (mm)	Velocidade de soldagem (mm/s)	Amostra
MIG Convencional	22	123	641	1	3,57	CV-1
				3	3,57	CV-3
MIG Pulsado modificado	22	111	718	1	3,81	PM-1
				3	3,81	PM-3

Soldagem em chapa de 6 mm

Metal de adição: AWS ER2209 de 0,9 mm (0,035")

Atmosfera: 98% argônio / 2% CO₂

As Figura 10 a Figura 12 trazem os ciclos térmicos aplicados a cada par de amostras através do equipamento Gleeble®. A Tabela 4 traz as informações referentes às temperaturas de pico alcançadas em cada passe de soldagem e aos tempos de resfriamento entre as temperaturas de pico e 800°C ($\Delta t_{T_{pico}/8}$) e entre 800°C e 500°C ($\Delta t_{8/5}$).

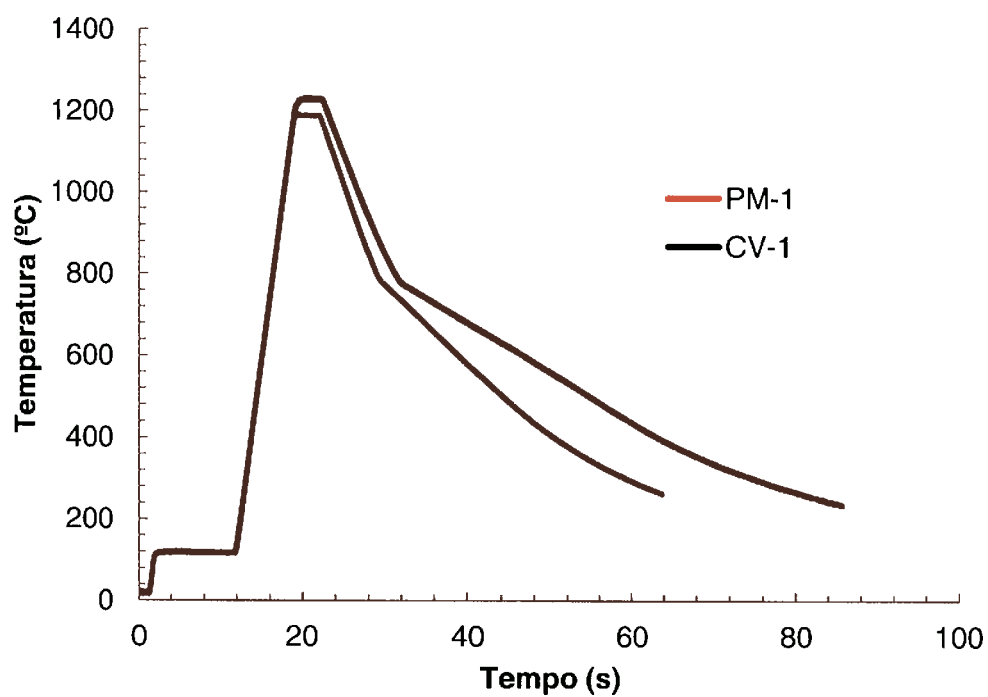


Figura 10 - Ciclo térmico aplicado das amostras PM-1 e CV-1.

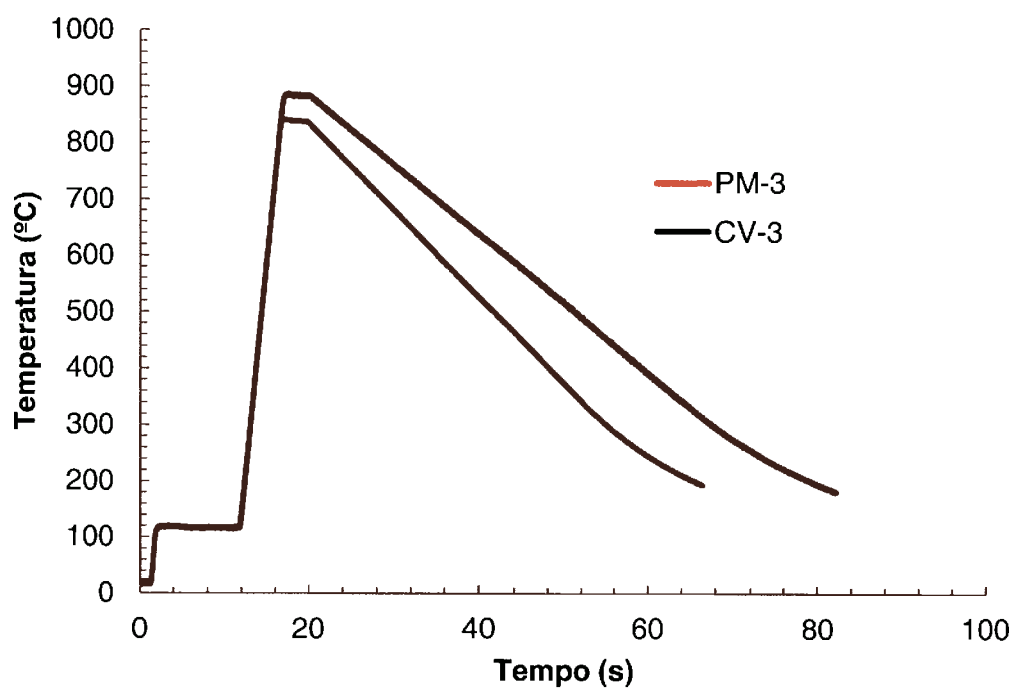


Figura 11 - Ciclo térmico aplicado das amostras PM-3 e CV-3.

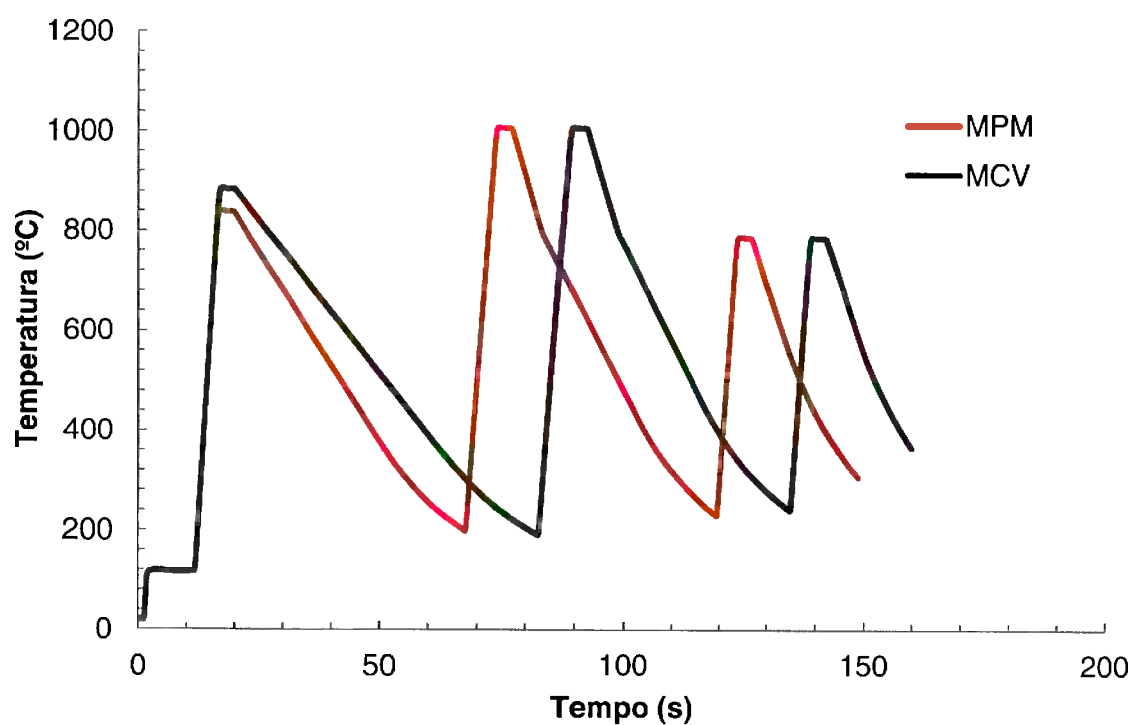


Figura 12 - Ciclo térmico aplicado às amostras MPM e MCV.

Tabela 4 – Dados referentes aos ciclos térmicos aplicados.

Amostra	Passe 1			Passe 2			Passe 3	
	$T_{\text{pico}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta t_{T_{\text{pico}}/8}$	$\Delta t_{8/5}$	$T_{\text{pico}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta t_{T_{\text{pico}}/8}$	$\Delta t_{8/5}$	$T_{\text{pico}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta t_{8/5}$
PM-1	1188	8,8	15,2	---	---	---	---	---
PM-3	842	5	19,5	---	---	---	---	---
CV-1	1231	8,3*	23,57	---	---	---	---	---
CV-3	885	8,8	24,4	---	---	---	---	---
MPM	841	5,2	19,7	1009	8,7	15,5	787	7,15
MCV	886	9,5	24,396	1009	9,54	24,4	787	11,5

* $\Delta t_{12/8}$

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A observação das fases presentes em cada amostra e no metal de base foi feita através de microscopia óptica e eletrônica. Os corpos de prova foram lixados com lixas d'água de granas 120 a 1200 e polidas em pastas de diamante de 6 um, 3 um e 1 um. Para a revelação da microestrutura, foram utilizados dois diferentes ataques eletrolíticos: ácido oxálico a 10%, com tensão aplicada de 3 V por um a dois minutos; solução de NaOH a 25% - conforme norma ASTM A923-08 para revelação de fases intermetálicas – com tensão aplicada de 2 a 3 V, por 10 a 100 segundos, a depender das dimensões do corpo de prova. Devido à anisotropia, foram observadas as três direções do metal de base e as direções transversal e longitudinal em relação à direção de forjamento nas amostras que sofreram ciclos térmicos.

A microscopia óptica foi feita através do microscópio Olympus BX60M. Foi utilizado o software Micrometrics SE Premium para a aquisição das imagens. A determinação da fração volumétrica da fase austenita foi feita baseada na diferença de tonalidades das fases ferrita (mais escura) e austenita (branca) após o ataque eletrolítico em NaOH, utilizando-se o software Image J, conforme norma ASTM E1245-03. A fração de nitretos, quando presentes, foi determinada através do método de contagem de pontos. A fração de ferrita foi obtida naturalmente da consideração que as únicas fases presentes no material são ferrita, austenita e nitretos.

Também foi empregada microscopia de elétrons refletidos (*backscattered electron microscopy*, BSE) para a caracterização microestrutural de alguns corpos de prova selecionados, bem como espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS ou EDX) para avaliação da composição química de microrregiões dos corpos de prova. Ambas as técnicas foram realizadas através de microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30, acoplado com o analisador químico EDAX new XL30.

4.3 AVALIAÇÃO DA TENACIDADE AO IMPACTO

A tenacidade ao impacto foi avaliada através de ensaios Charpy-V realizados a -40°C, conforme sugere a norma ASTM A182/A182M - 11a. Devido à disponibilidade reduzida de amostras, foi utilizada a técnica de Charpy *sub-sized*, com corpos de prova na dimensão 2,5 mm x 10 mm x 55 mm e entalhe de 1 mm, conforme norma ASTM E23 – 07a. Os ensaios foram realizados em triplicata e os corpos de prova retificados até a dimensão final, a partir das barras de 11 mm x 11 mm x 70 mm descritas anteriormente. O equipamento utilizado foi um WPM, com faixa nominal de trabalho de 0 a 30 kgm.

4.4 AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS DA FRATURA

Após a realização do ensaio Charpy-V, alguns corpos de prova foram selecionados para avaliação das características da fratura. Os corpos de prova que não foram totalmente fraturados durante o ensaio de tenacidade ao impacto foram fraturados a mão antes de serem analisados, sendo que essa área foi excluída da análise. Através da técnica de metalografia, foi observado o caminho percorrido pela trinca propagada durante o ensaio de impacto, enquanto a superfície de fratura foi analisada pelas técnicas de microscopia de elétrons secundários (*secondary electrons microscopy*, SE), BSE e EDS, todas através do microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL30. Todos os corpos de prova foram previamente limpos em ultrassom por 30 minutos imersos em acetona e secos em corrente de ar.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização metalográfica do metal de base revelou uma microestrutura puramente ferrítica-austenítica, como esperado. Para as ZAC simuladas, foram identificadas as fases ferrita, austenita e austenita secundária em todas as amostras. Uma fase alongada e preferencialmente atacada, identificada como nitretos de cromo, mais facilmente identificáveis pelo ataque em ácido oxálico, foi observada nas amostras PM-1, CV-1, MPM e MCV. Micrografias selecionadas para cada amostra e para o metal de base são mostradas nas Figura 13 a Figura 19. Nas imagens, a fase da matriz preferencialmente atacada, mais escura, é a ferrita, enquanto a mais clara é a austenita.

Como não foi identificada nenhuma variação nas fases e frações volumétricas causadas por anisotropia microestrutural, são mostradas apenas as imagens obtidas na seção longitudinal ao forjamento da barra. Conforme orienta a norma ASTM A923-08 para identificação de intermetálicos, são apresentadas as imagens obtidas com ataque eletrolítico de NaOH 25% e aumento de 500x em microscópio óptico.

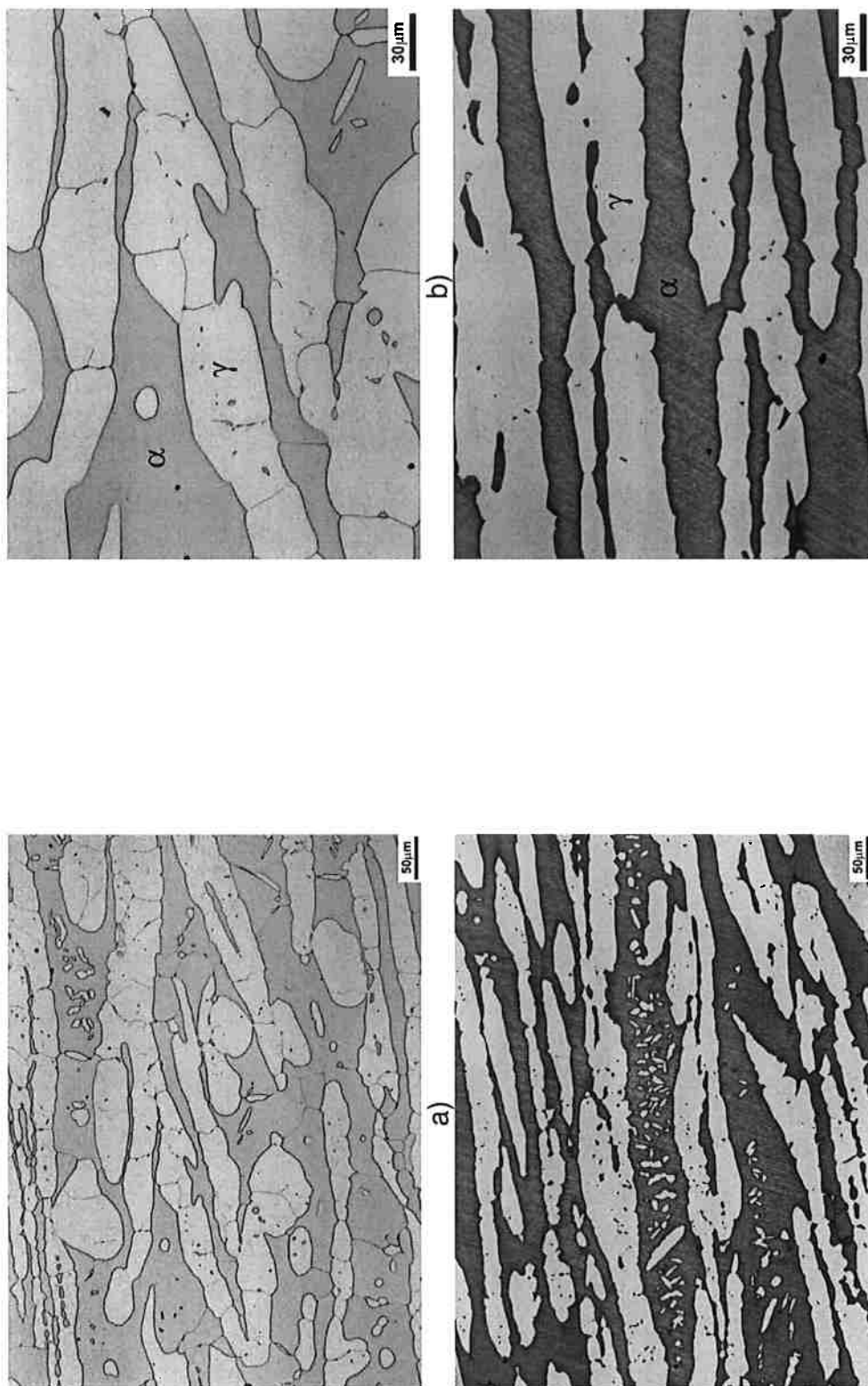
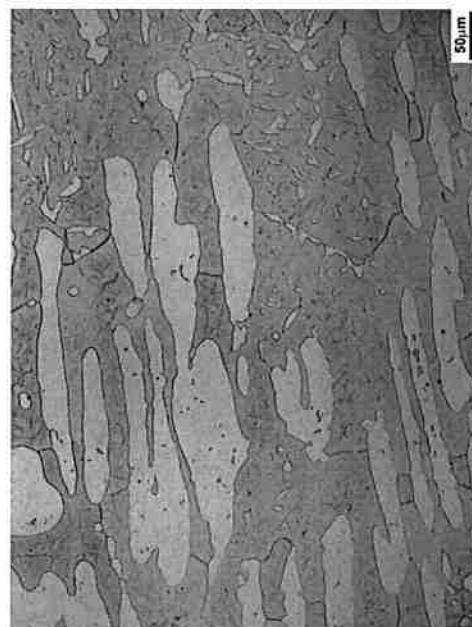
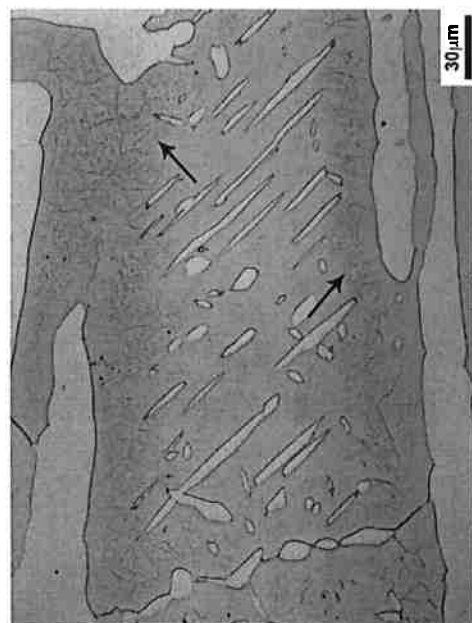


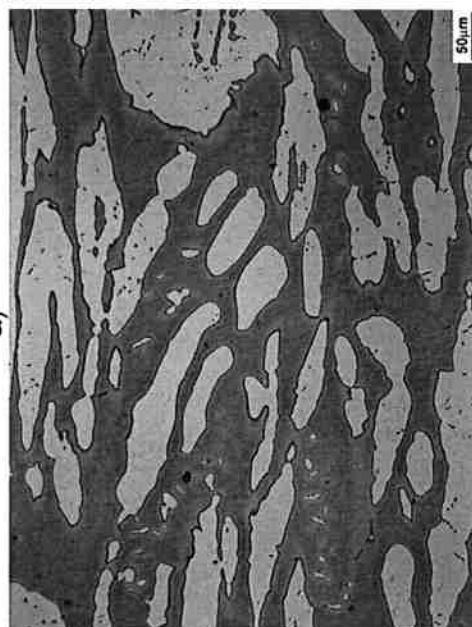
Figura 13 - Metal de base, direção de trabalho. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente.



a)



b)



c)



d)

Figura 14 – Microestrutura da amostra PM-1. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.

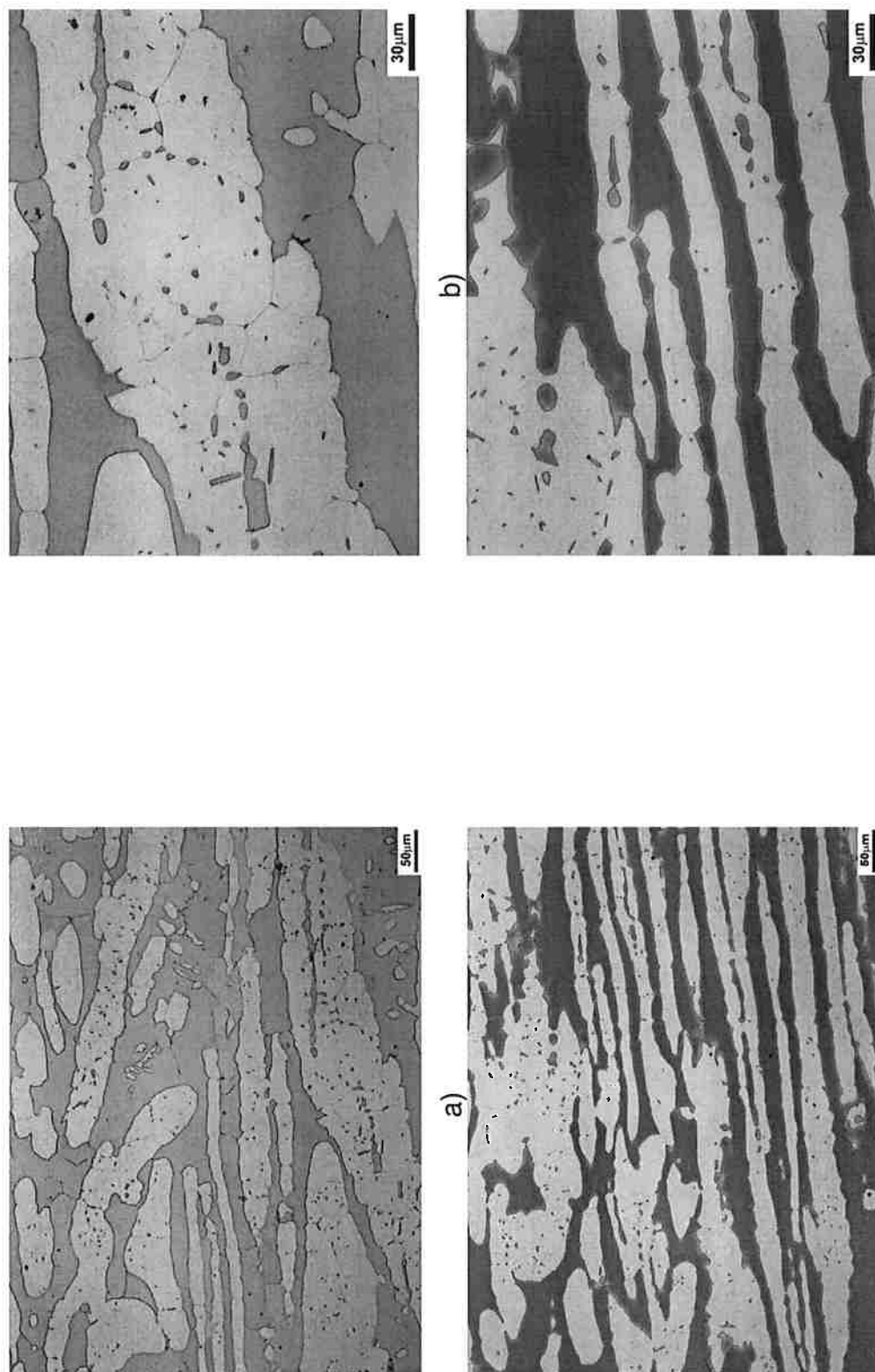


Figura 15 – Microestrutura da amostra PM-3. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente.

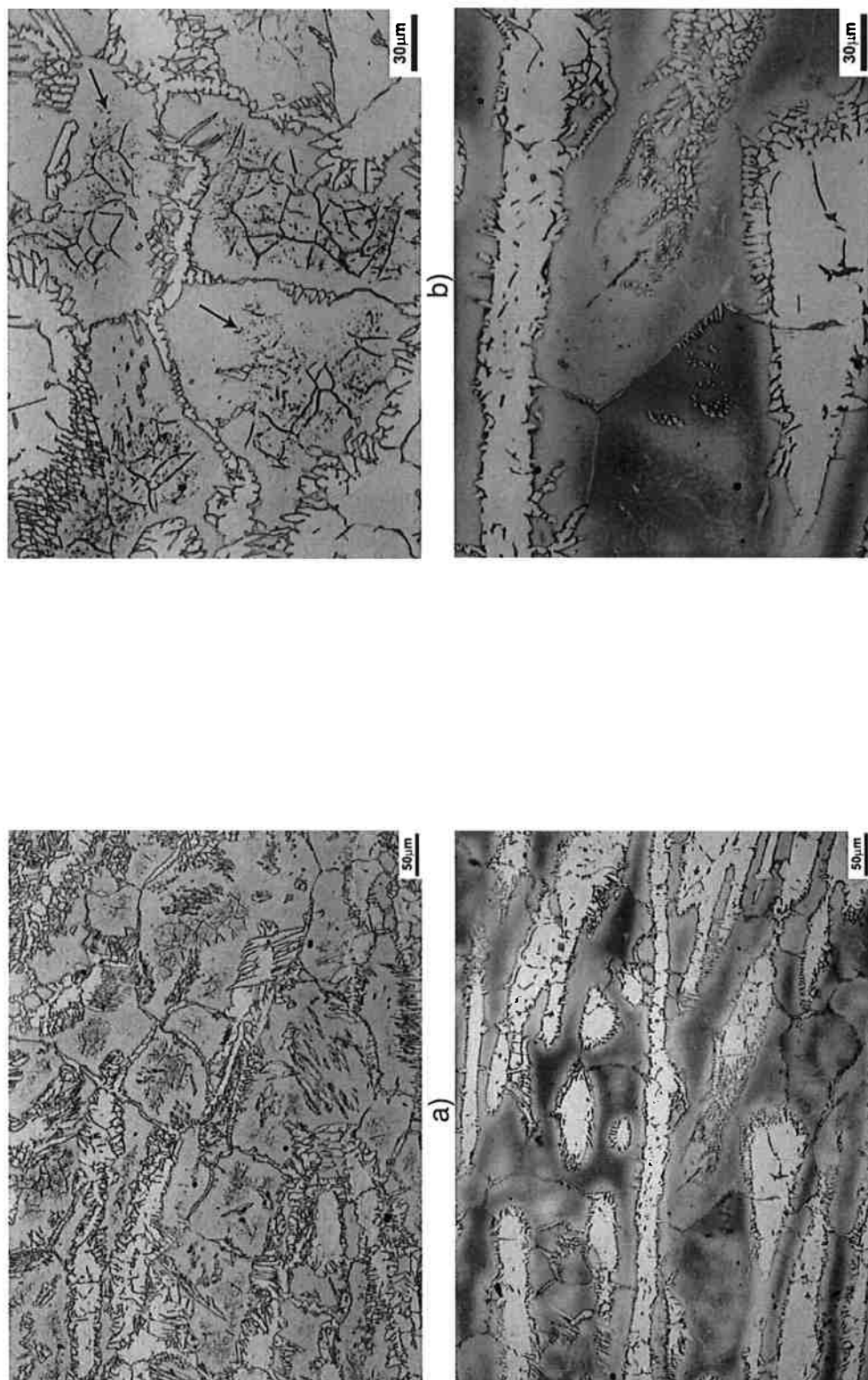


Figura 16 – Microestrutura da amostra CV-1. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.

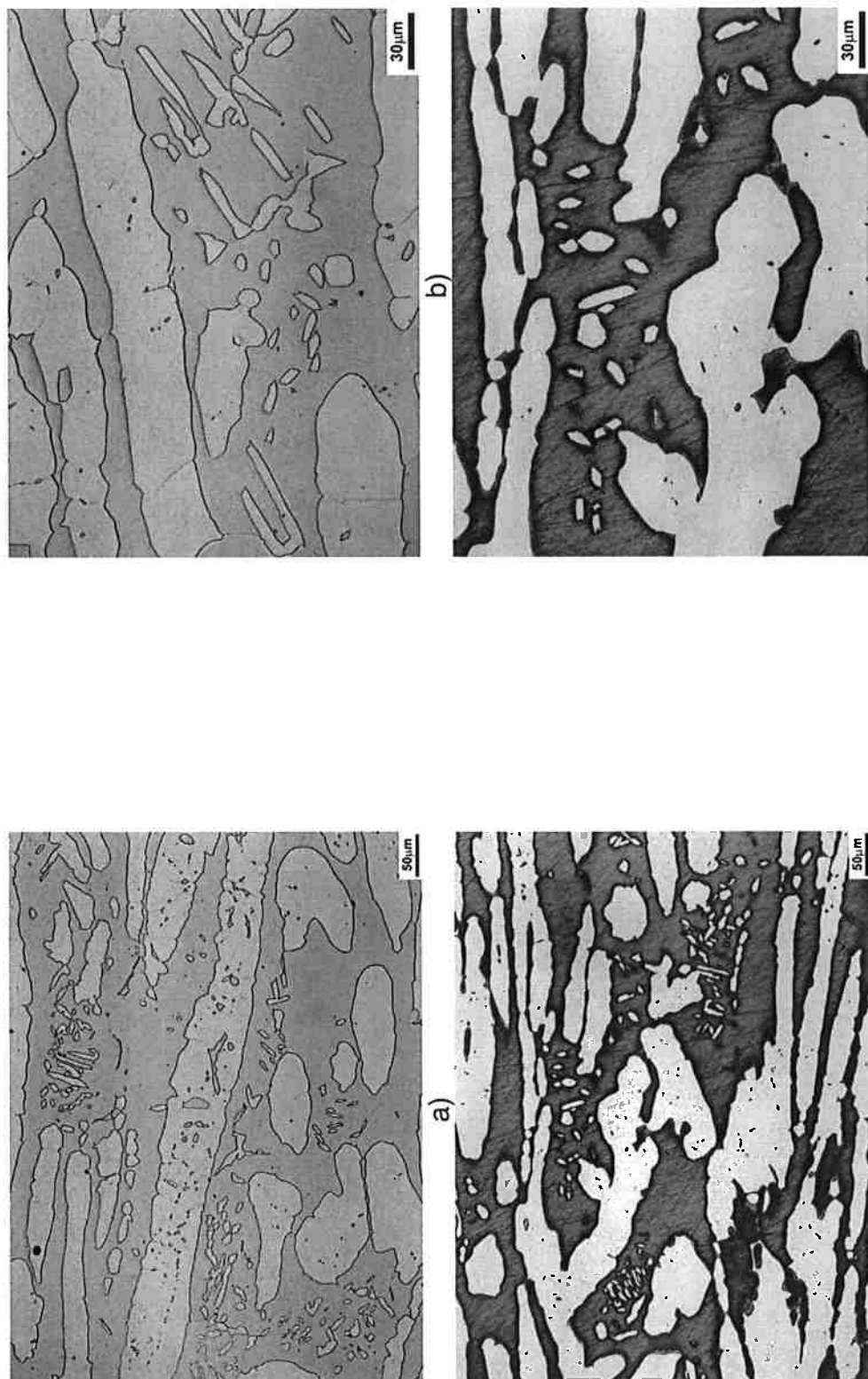


Figura 17 – Microestrutura da amostra CV-3. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente.

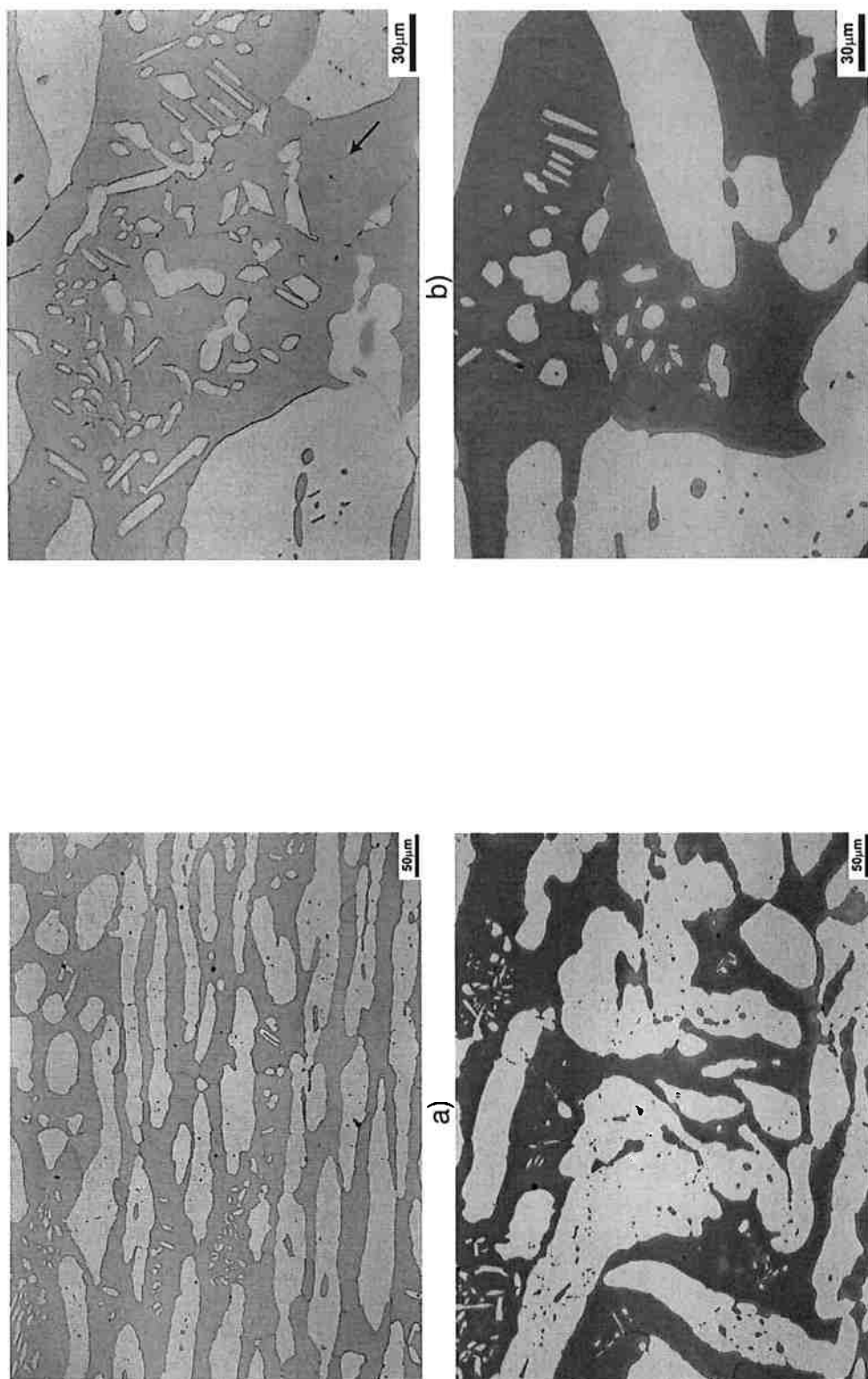


Figura 18 – Microestrutura da amostra MPM. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.

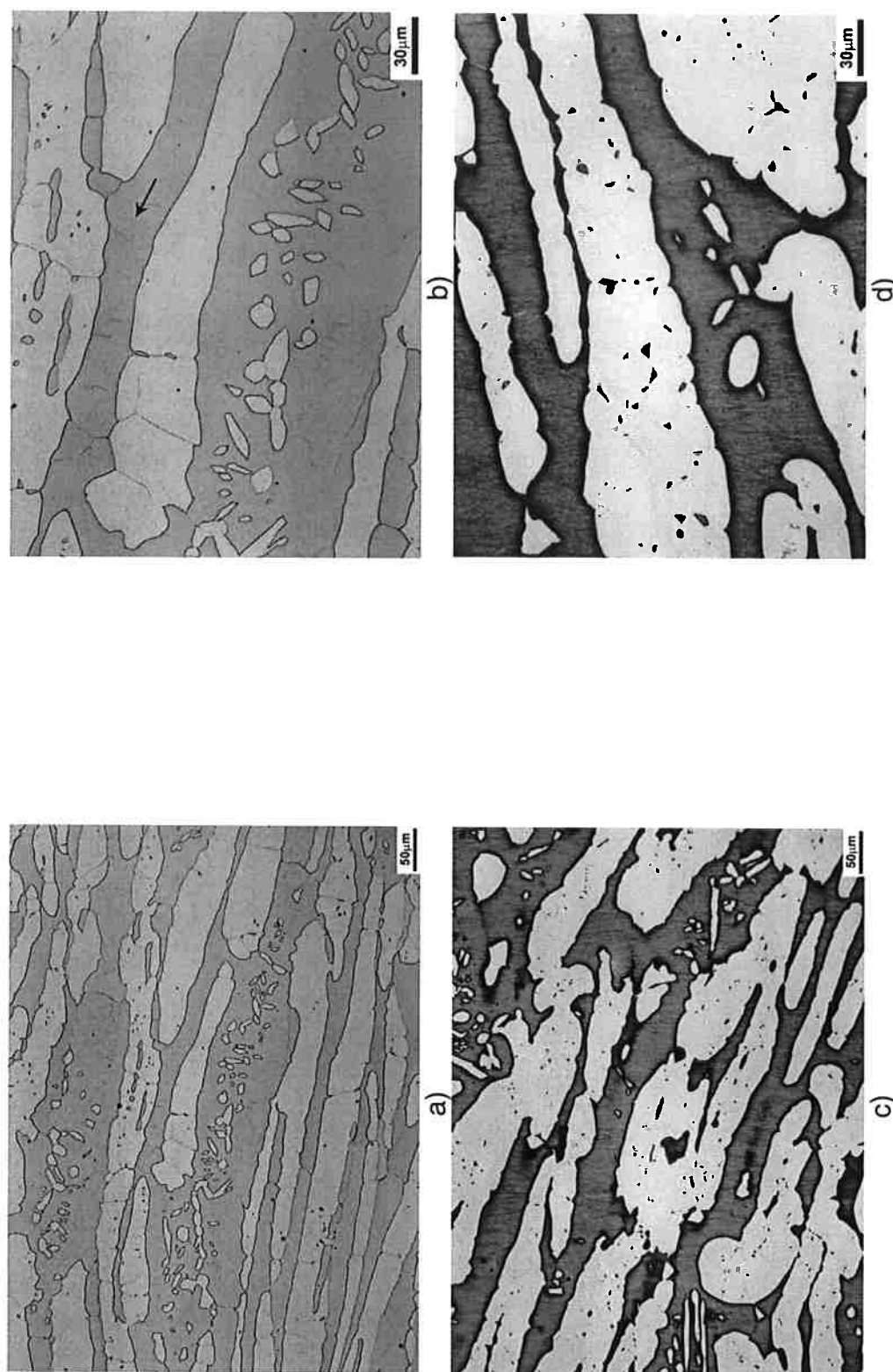


Figura 19 – Microestrutura da amostra MCV. a) e b) ataque: ácido oxálico 10%, 200x e 500x de aumento, respectivamente; c) e d) ataque: NaOH 25%, 200x e 500x de aumento, respectivamente. As setas indicam a formação de nitretos.

As morfologias da austenita secundária e dos nitretos formados durante o ciclo térmico podem ser mais bem visualizadas nas Figura 20 a Figura 22. Pode-se observar a forte relação de orientação entre a austenita secundária e a ferrita- δ , através da formação de estruturas como agulhas, “flechas” e partículas de austenita fechada, contendo ferrita- δ da matriz em seu interior. Quanto aos nitretos, observa-se sua morfologia alongada e ocorrência tanto no interior dos grãos ferríticos como nos contornos δ/δ e δ/γ . Chama-se atenção para a região no entorno da austenita secundária, em geral livre da precipitação de nitretos, embora estes eventualmente apareçam em seus contornos de grão.



Figura 20 - Amostra CV-3. Ataque: ácido oxálico 10%, 1000x de aumento. Observa-se a formação de flechas e de partículas fechadas de austenita secundária e a precipitação de nitretos na matriz ferrítica.

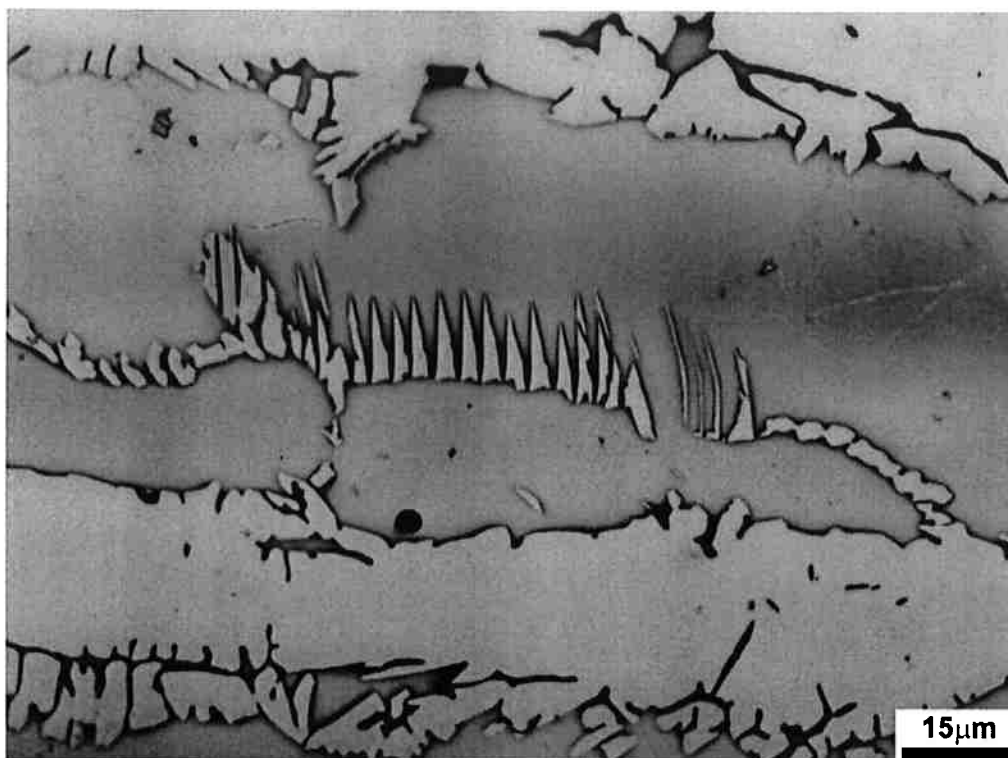


Figura 21 - Amostra CV-3. Ataque: hidróxido de sódio 25%, 1000x de aumento. Observa-se a formação de agulhas de austenita secundária e a precipitação de nitretos na matriz ferrítica.

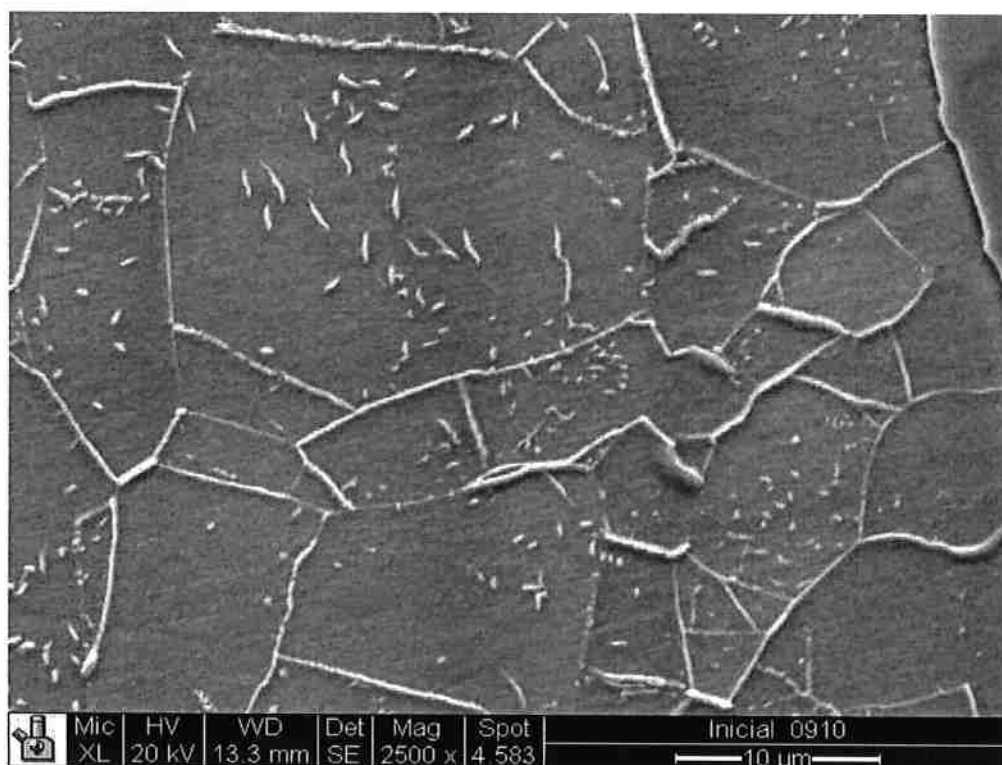


Figura 22 - Amostra PM-1. Ataque: ácido oxálico 10%. Observa-se a precipitação de nitretos nos contornos α/α e no interior dos grãos ferríticos.

A Tabela 5 apresenta as frações volumétricas das fases presentes em cada amostra. Chama-se atenção para a presença de nitretos nas amostras CV-1, PM-1, MCV e MPM, sendo que nas demais a estrutura duplex ferrítica-austenítica foi mantida. Nestas, inclusive, a fração das fases foi mantida estatisticamente igual às frações encontradas no metal de base. Estatisticamente, não se pode afirmar que nas amostras simuladas a fração de ferrita é diferente da mesma encontrada no metal de base. O mesmo, entretanto, não se pode afirmar da fração de austenita, sendo que as amostras PM-1 e CV-1 apresentam teores menores desta fase acompanhados de maiores teores de nitretos. Esses resultados podem ser visualizados nas Figura 23 e Figura 24.

Tabela 5 - Frações volumétricas das fases presentes em cada amostra.

Amostra	Fases		
	% α	% γ	% Nitretos
MB	52 $\pm$ 2	48 $\pm$ 2	---
PM-1	54 $\pm$ 4	41 $\pm$ 3	5,3 $\pm$ 0,3
PM-3	51 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1	---
CV-1	51 $\pm$ 5	42 $\pm$ 3	6 $\pm$ 1
CV-3	53 $\pm$ 3	47 $\pm$ 3	---
MPM	53 $\pm$ 3	46 $\pm$ 3	1,0 $\pm$ 0,3
MCV	49 $\pm$ 2	49 $\pm$ 2	1,6 $\pm$ 0,2

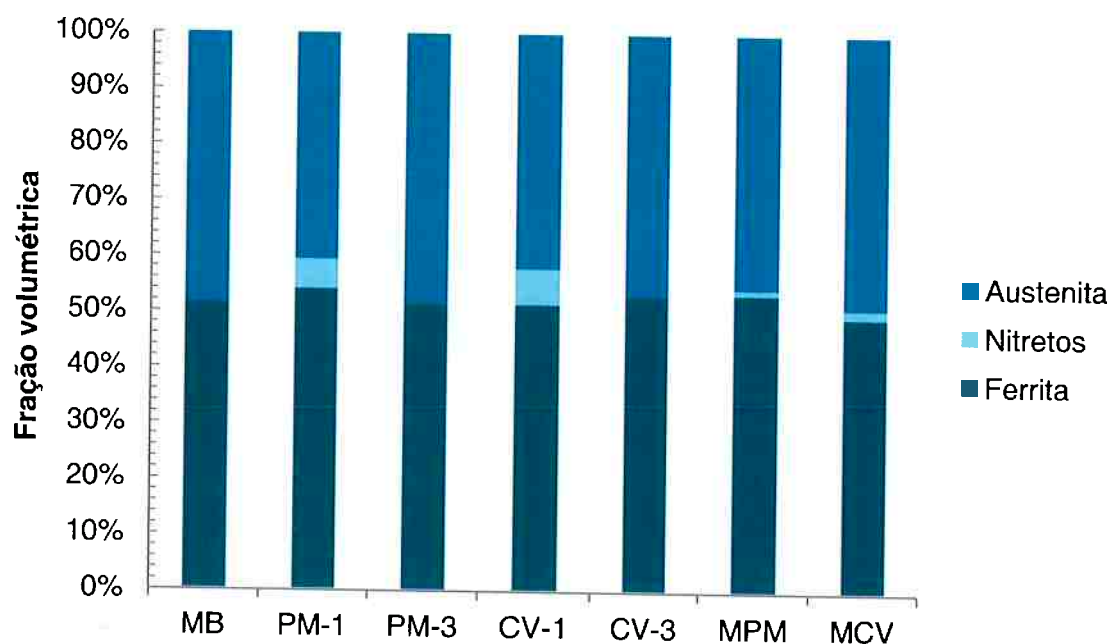


Figura 23 - Frações volumétricas das fases presentes em cada amostra.

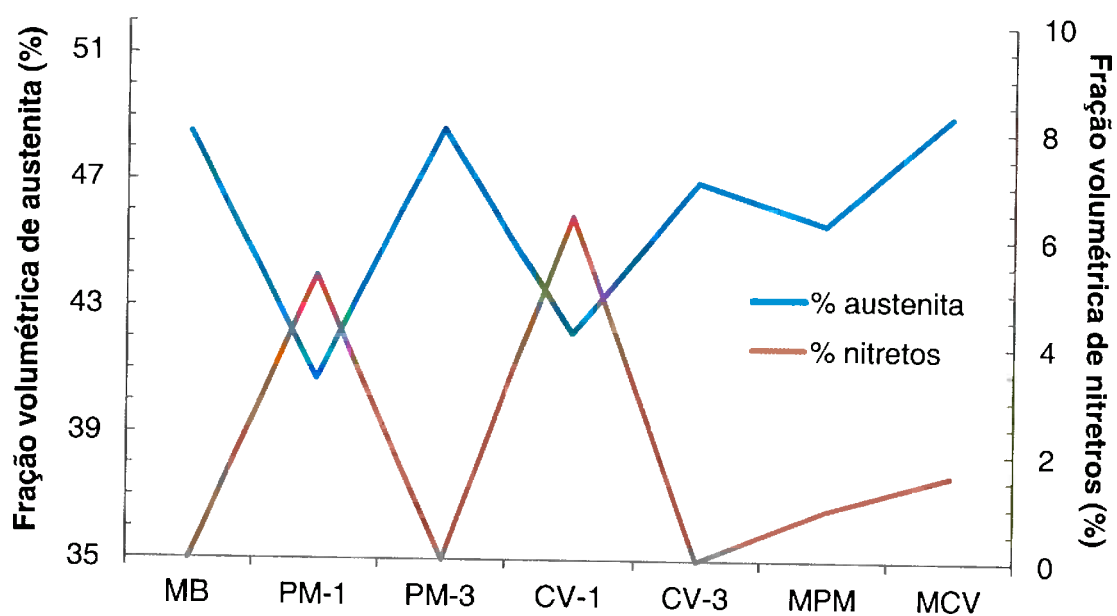


Figura 24 – Variação das frações volumétricas de austenita e de nitretos nas amostras analisadas.

5.2 AVALIAÇÃO DA TENACIDADE AO IMPACTO

Os resultados dos ensaios de Charpy-V sub-sized são mostrados nas Figura 25 e Figura 26. Observou-se para o metal de base energia absorvida no impacto igual a 27 J. As amostras PM-3, CV-3, MPM e MCV apresentaram valores ligeiramente inferiores (26 J para as primeiras e 25 J e 23 J para as últimas), mas estes dados não podem ser considerados estatisticamente diferentes do metal de base. Os menores valores foram encontrados para a amostra C, seguida da A (15 J e 18 J, respectivamente), para os quais se pode afirmar serem inferiores ao metal de base e diferentes entre si.

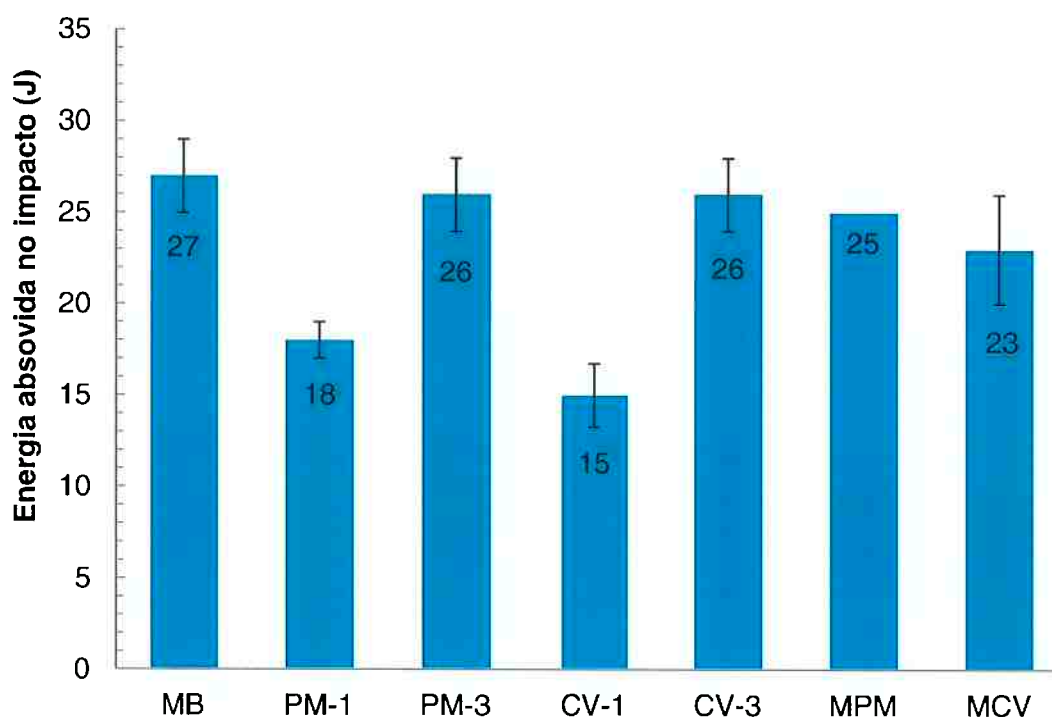


Figura 25 - Resultados do ensaio Charpy-V com seção reduzida.

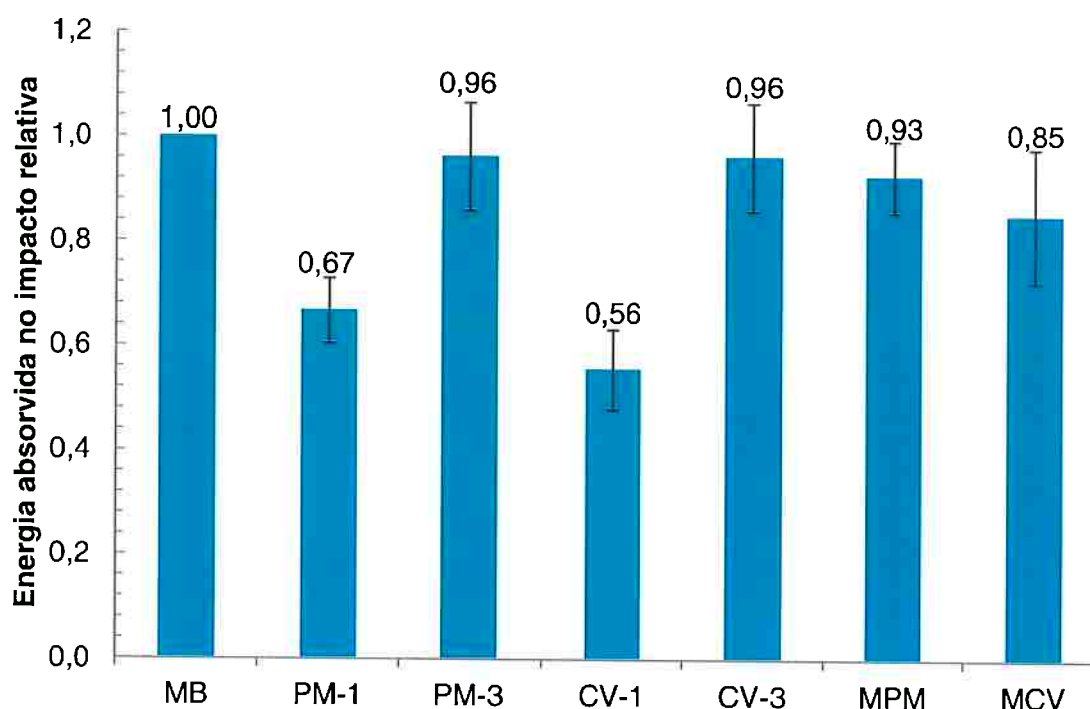


Figura 26 - Energia absorvida no impacto relativa ao metal de base.

5.3 AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS DA FRATURA

Os resultados de metalografia realizada na região da propagação das trincas no ensaio Charpy são mostrados a seguir. É possível identificar mudanças no caminho de propagação das trincas de acordo com o teor de nitretos presente na microestrutura. Na amostra CV-1 (6% de nitretos), nota-se que a trinca percorre preferencialmente os contornos de grão, sem que a austenita seja fraturada (Figura 27). É possível ainda se observar regiões em que a trinca se propaga pelo interior dos grãos ferríticos, como mostra a Figura 28. Nas amostras MCV e MPM (1,6% e 1,0% de nitretos, respectivamente), observam-se regiões em que a trinca seguiu sua propagação pelo interior dos grãos austeníticos (Figura 29), além do mecanismo intergranular.

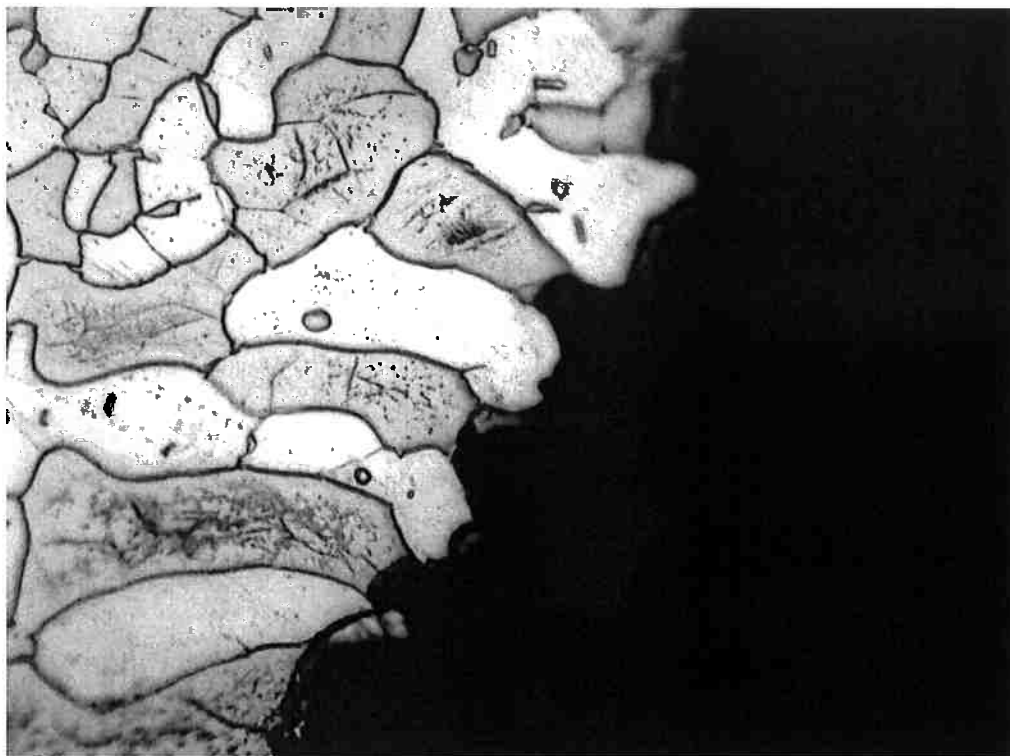


Figura 27 – Amostra CV-1. Observa-se a propagação da trinca pelos contornos de grão, sem que a austenita seja fraturada. Ataque: ácido oxálico 10%, 500x de aumento.

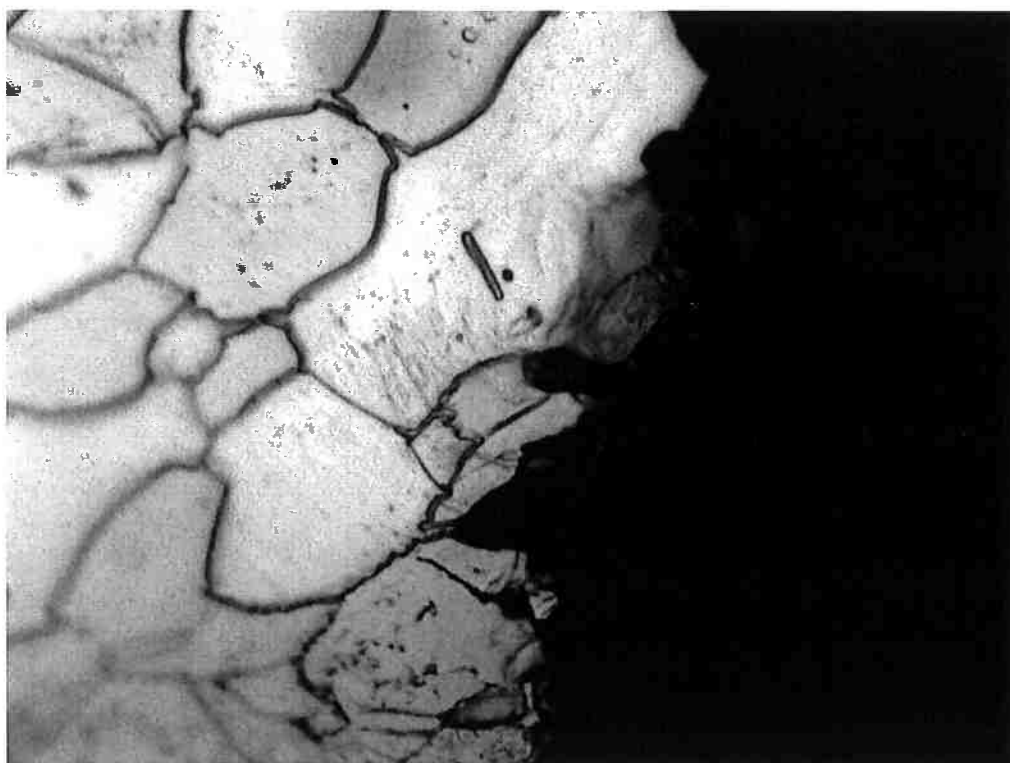


Figura 28 – Amostra CV-1. Observa-se a propagação da trinca pelo interior do grão ferrítico. Ataque: ácido oxálico 10%, 1000x de aumento.

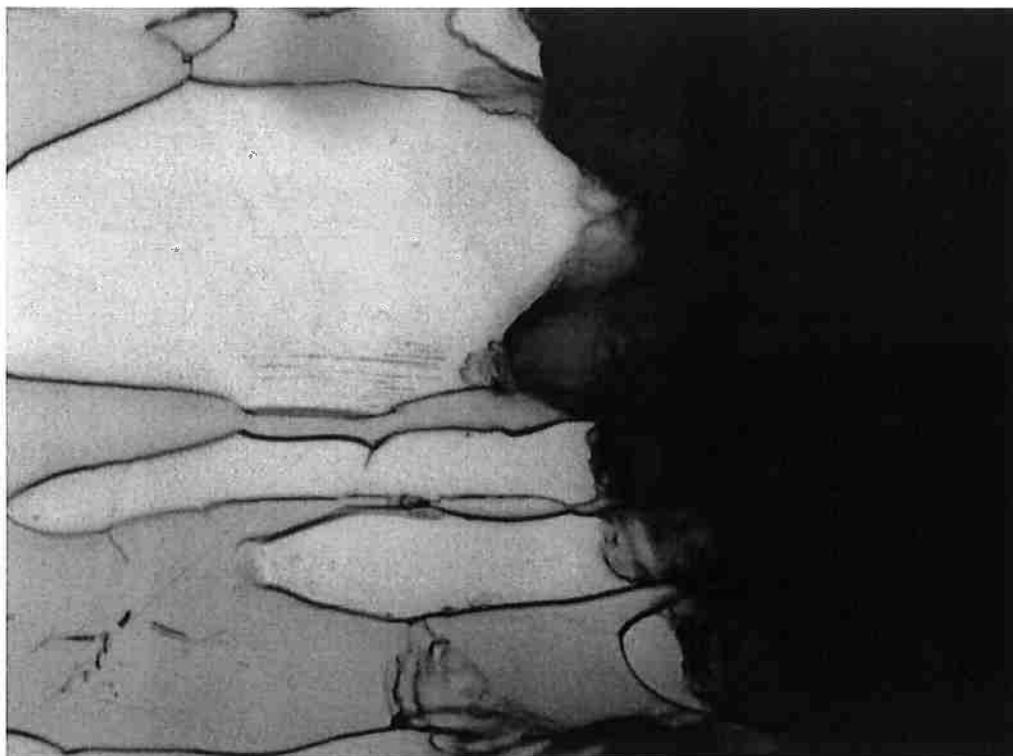


Figura 29 – Amostra MPM. Observa-se a propagação da trinca seguindo pelo interior do grãos austeníticos. Ataque: ácido oxálico 10%, aumento de 1000x.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura permitem a visualização de uma transição do mecanismo de fratura, tendendo para uma fratura mais frágil nas amostras com maior teor de nitretos. Este resultado está ilustrado na Figura 30 e Figura 31.

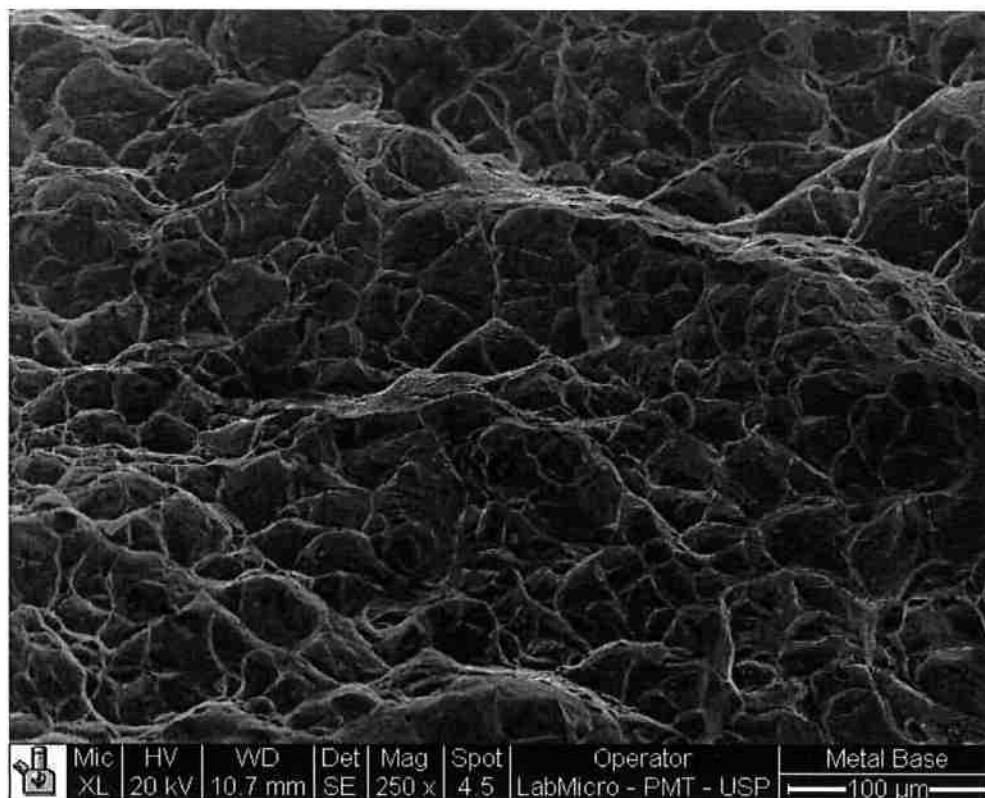


Figura 30 – Superfície de fratura do metal de base.

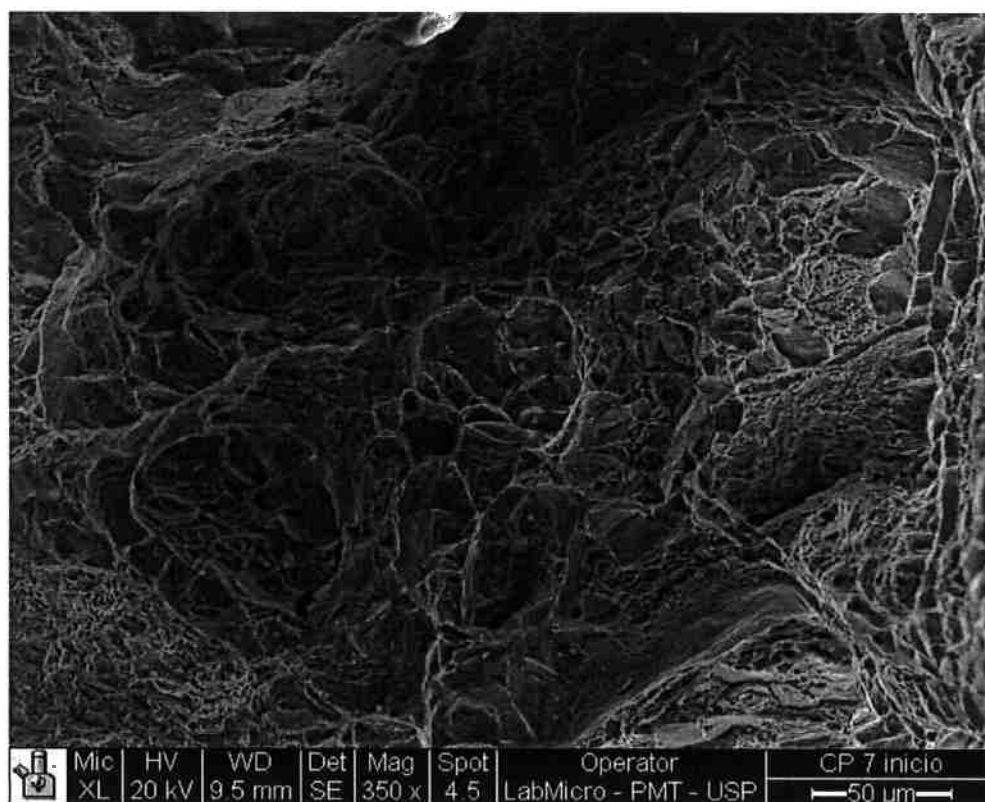


Figura 31 – Superfície de fratura da amostra CV-1.

6 DISCUSSÃO

A análise metalográfica das amostras mostrou que os ciclos térmicos cuja temperatura de pico não ultrapassou os 1000°C (amostras PM-3 e CV-3) não foram capazes de causar alterações identificáveis na microestrutura do material. Ou seja, não foi observado nenhum microconstituente que não a ferrita ou a austenita, e as frações volumétricas destas fases foi mantida semelhante ao metal de base. Esses resultados estão de acordo com as diagramas TTT e CCT propostos por Nilsson (ref. [21], Figura 8 e Figura 9) e com trabalhos de tratamentos isotérmicos e de resfriamento contínuo discutidos no item 3.3 deste trabalho. Devido ao rápido resfriamento, não há tempo suficiente para a precipitação de intermetálicos (σ e χ), assim como não parece haver tempo suficiente para a precipitação de austenita secundária. Os resultados do ensaio Charpy, semelhantes ao encontrado para o metal de base, sustentam a hipótese de não ter havido nenhuma transformação de fase no material.

Restringindo a análise às amostras CV-1 e PM-1, verifica-se que a primeira apresenta maior teor de nitretos e maior precipitação de austenita secundária, em especial na amostra CV-1, sem a presença de intermetálicos. No entanto, a fração de austenita em ambas as amostras é inferior ao do metal de base. Isso sugere que o tempo em que o material ficou submetido a temperaturas superiores à de solubilização durante o ciclo térmico foi suficiente para a dissolução da austenita primária, embora este tempo seja bastante pequeno (entre 6 e 8 segundos). Assim, durante o resfriamento, a matriz ferrítica encontra-se supersaturada em nitrogênio. A precipitação das duas fases se explicaria pelo fato de as taxas de resfriamento serem baixas o suficiente para se permitir a precipitação de austenita secundária, porém altas o suficiente para que o nitrogênio seja redissolvido na fase γ_2 , causando a precipitação de nitretos. A ligeira diminuição da taxa de resfriamento da amostra CV-1 entre a temperatura de pico e 800°C ($\Delta t_{T_{pico}-800}$), em relação a amostra PM-1, mostrou-se menos influente no teor de precipitados de nitretos do que o efeito causado pelo aumento da temperatura de pico do ciclo térmico.

Vale aqui ressaltar que as frações volumétricas dos microconstituintes obtidas pela análise das imagens metalográficas sofre de certa inexatidão com relação à determinação do teor de nitretos, alterando também assim o teor de ferrita das amostras que continham nitretos. Essa inexatidão reside na dificuldade de se determinar por análise metalográfica o real volume ocupado pelos nitretos nas regiões em que ataque metalográfico revela sua presença. Isto posto, não se pretendeu aqui apresentar o valor exato da fração de nitretos presente nas amostras, sem que se perca o valor da análise qualitativa dos resultados.

Nas amostras MPM e MCV, que sofreram dois passes de soldagem em adição às amostras PM-3 e CV-3, respectivamente, os teores de nitretos encontrados nas duas amostras são muito próximos, embora ligeiramente superior para a amostra MCV. Como as temperaturas de pico são iguais para as duas amostras, e como não foi observada nenhuma alteração microestrutural no passe de raiz (amostras CV-3 e PM-3), a única possível influência seria a menor taxa de resfriamento observada na amostra MCV. Deve-se observar, no entanto, que a temperatura de pico é inferior à temperatura de solubilização, o que causaria, a princípio, transformação da ferrita- δ em γ_2 . Devido à proximidade dos valores de frações volumétricas encontradas, o entendimento do fenômeno responsável por este aumento no teor de nitretos é bastante dificultado.

Os resultados dos ensaios Charpy apresentam evidências entre a energia absorvida no impacto e o teor de nitretos presente nas amostras, como indica a Figura 32. Este resultado, em conjunto com a avaliação do caminho de propagação da trinca e da superfície de fratura (Figura 27 a Figura 31) demonstra o efeito de fragilização da estrutura causada pela precipitação de nitretos. Na amostra CV-1, com maior teor de nitretos, é possível observar a propagação inter e intragranular da trinca (na ferrita), mostrando que também o interior dos grãos ferríticos estão fragilizados. Nas amostras com menor teor, MCV e MPM, a precipitação de nitretos provavelmente se deu preferencialmente nos contornos de grão, o que resultou em propagação intergranular da trinca. A fragilização dos contornos de grão é condizente com a microestrutura observada nas análises de microscopia eletrônica, ilustradas na Figura 22.

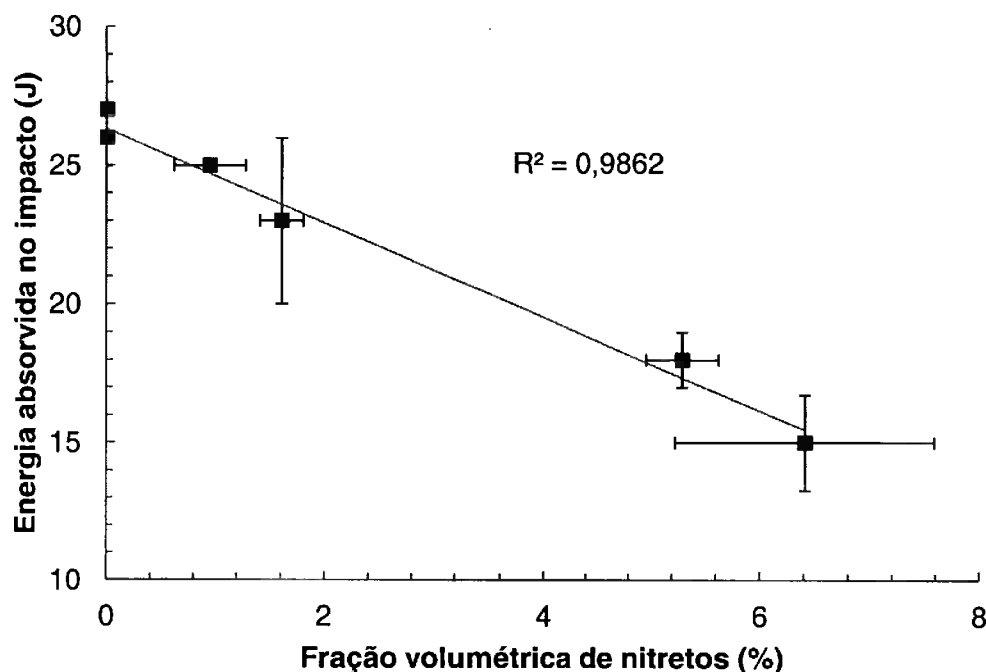


Figura 32 – Efeito do teor de nitretos na energia absorvida no impacto do aço SAF 2507.

Embora tenha havido a queda de tenacidade nas amostras CV-1 e PM-1, o valor encontrado atende a norma NORSOK M-630, de 1997, que sugere 45 J mínimos para barras do aço SAF 2507 (que correspondem a 11,3 J nas dimensões utilizadas neste trabalho). As microestruturas encontradas para as amostras CV-1, PM-1, MCV e MPM, no entanto, não estão de acordo com a norma, que exige matriz ferrítica-austenítica livre de precipitados.

Nas condições do estudo, o emprego da soldagem MIG com pulso modificado, ou seja, com controle do formato de onda, mostrou-se menos agressiva à microestrutura do material, devido ao menor aporte térmico. No entanto, a fim de se evitar a precipitação de nitretos, o processo de soldagem do aço em estudo deve ser inferior a, no mínimo, 1009°C. Alternativamente, a taxa de resfriamento deve ser baixa o suficiente para que se evite essa precipitação.

7 CONCLUSÕES

A partir das simulações físicas da ZAC, pode-se concluir, para as condições deste estudo:

- A submissão da microestrutura a temperaturas maiores que a temperatura de solubilização do aço, mesmo para tempos inferiores a 10s, levou à dissolução da austenita na matriz;
- A aplicação de ciclos térmicos na ZAC com temperaturas de pico superiores a aproximadamente 1000°C levou à precipitação de nitretos nos contornos de grão α/α e no interior dos grãos ferríticos;
- A precipitação de nitretos leva à fragilização da microestrutura do material, evidenciada pela diminuição da energia absorvida no impacto proporcionalmente ao teor de nitretos e pelo caminho de propagação de trincas;
- O processo MIG com pulso modificado foi capaz de reduzir as alterações na microestrutura do material, devido ao menor aporte térmico, quando comparado ao processo MIG convencional;
- Tanto o processo MIG convencional como o MIG com pulso modificado levaram à precipitação de nitretos na região da ZAC a 1 mm do cordão de solda;
- Tanto o processo MIG convencional como o MIG com pulso modificado não alteraram a microestrutura da região da ZAC a 3 mm do cordão de solda;
- A aplicação de passes subsequentes em arame tubular levou à precipitação de nitretos na ZAC a 3 mm do cordão de solda.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para o complemento e/ou melhor compreensão dos fenômenos observados neste trabalho, as seguintes sugestões poderiam ser realizadas:

- Estudo da cinética de precipitação de nitretos, com a verificação da temperatura de pico crítica e da taxa de resfriamento crítica para a precipitação de nitretos;
- Buscar-se parâmetros de soldagem que atendam aos critérios de não precipitação de fases deletérias;
- Validação do método de simulação física por comparação ao processo real;
- Estudo do cordão de solda para os parâmetros ideais;
- Investigação da relação entre a precipitação de nitretos e a queda de tenacidade no aço estudado;

9 BIBLIOGRAFIA

- [1] PETRÓLEO BRASILEIRO SA. **Plano de Negócios 2011 - 2015**. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2011.
- [2] GOLDBERG, S. Leque de negócios para os fornecedores. **Valor Setorial Infraestrutura e Grandes Obras**, 2011.
- [3] BATISTA, H. G. Investimento em petróleo com pré-sal pode chegar a US\$ 202,2 bi até 2013. **O Globo - Economia**, 2010.
- [4] JUNIOR, S. T. A bilionária saga do pré-sal. **Exame 925**, 2008.
- [5] PETRÓLEO BRASILEIRO SA. **10 perguntas para você entender o pré-sal**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal/>>. Acesso em: 16 maio. 2012.
- [6] SBARAI, C. Demanda atual exige novas soluções. **Corrosão e Proteção**, v. 30, p. 8-9, 2010.
- [7] JOIA, C. J. B. M. et al. Corrosão pelo CO₂ em meios aquosos de aço carbono, aço baixa liga com 1% de Cr, aço inoxidável com 13% Cr e aço inoxidável 13%Cr-5%Ni-2%Mo. In: 6ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS. **Anais...** Salvador, Bahia: [s.n.], 2002.
- [8] HERBSLEB, G. e PÖPPERLING, R. K. Corrosion Properties of Austenitic-Ferritic Duplex Steel AF22 in Chloride and Sulfide Containing Environments. **Corrosion**, 1980.
- [9] ROSENBERG, S. J. **Nickel and Its Alloys**. [S.l.]: US Department of Commerce, National Bureau of Standards (106), 1968. p. 156
- [10] MANKINGS, W. L. e LAMB, S. Nickel and nickel alloys. **ASM Handbook Vol. 2**. 10th. ed. American Society of Metals, 1990. p. 1361-1403.
- [11] QIU, Z. et al. Major corrosion factors in the CO₂ and H₂S coexistent environment and the relative anti-corrosion method: Taking Tazhong I gas field, Tarim Basin, as an example. **Petroleum Exploration and Development**, v. 39, n. 2, p. 256-260, 2012.
- [12] OIKAWA, P. M. V. **Estudo do desempenho de aços inoxidáveis modificados para aplicação em meios corrosivos do processamento primário do petróleo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
- [13] CHOI, Y.-S.; NESIC, S. e LING, S. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1752-1760, 2011.

- [14] REN, C. et al. Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2-3, p. 305-309, 2005.
- [15] GUNN, R. N. Developments, grades and specifications. **Duplex Stainless Steel. Microstruture, properties and applications**. 1a edição ed. Cambridge, Inglaterra: Abington Publishing, 1997. p. 1-13.
- [16] SENATORE, M.; FINZETTO, L. e PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI. **REM**, v. 60, n. 1, p. 175-181, 2007.
- [17] COBB, H. M. Two New Classes of Stainless Steel. **The History of Stainless Steel**. 1ª ed. Ohio, Estados Unidos da América: ASM International, 2010. p. 185-192.
- [18] CHARLES, J. e FARIAS, R. A. **Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da arcelormittal**. 2008.
- [19] SILVA, A. L. da C. e e MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2ª ed. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. p. 646
- [20] BRICKELL, W. F.; GRECO, E. C. e SARDISCO, J. B. Corrosion of iron in an H₂S-CO₂-H₂O system: some factors affecting hydrogen penetration rate through 8640 steel. **Corrosion**, p. 48-52, 1965.
- [21] NILSSON, J. Overview - Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. August, p. 685-700, 1992.
- [22] BRANDI, S. D. e PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: II SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1990.
- [23] DOBRANSZKY, J. et al. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 10-11, p. 1781-1788, 2004.
- [24] TEHOVNIK, F. et al. Microstructure evolution in SAF 2507 super duplex stainless steel. **Materials and Technology**, v. 45, n. 4, p. 339-345, 2011.
- [25] ROMANA, R. **Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507)**. Centro Universitário da FEI - [S.l.]. 2009.
- [26] CHEN, T. H. e YANG, J. R. Effects of solution treatment and continuous cooling on s-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 311, p. 28-41, 2001.
- [27] MAEHARA, Y. et al. Effects of alloying elements on σ -phase precipitation in δ - γ duplex phase stainless steels. **Metal Science**, v. 17, n. November, p. 541-547, 1983.

- [28] CALLIARI, I.; ZANESCO, M. e RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 22, p. 7643-7649, 2006.
- [29] CHEN, T. .; WENG, K. . e YANG, J. . The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 338, n. 1-2, p. 259-270, 2002.
- [30] MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2001.
- [31] ANGELINI, E.; BENEDETTI, B. DE e ROSALBINO, F. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1351-1367, 2004.
- [32] ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1214-1219, 2009.
- [33] MONLEVADE, E. **Relações de orientação resultantes da precipitação de austenita em ferrita em aço inoxidável dúplex**. Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2002.
- [34] LIOU, H.-Y.; HSIEH, R.-I. e TSAI, W.-T. Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, n. 12, p. 2841-2856, 2002.
- [35] EASTERLING, K. **Introduction to the Physical Metallurgy of Welding**. 2^a ed. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1992. p. 270
- [36] LINCOLN ELECTRIC COMPANY. **True Energy**. Catálogo comercial. 2010.
- [37] LINCOLN ELECTRIC COMPANY. **Waveform Control Technology**. Catálogo comercial, 2010.