



Ana Paula Silva Gomes

**Efeito da Adição de N₂ no Gás de Proteção para Soldagem
Autógena de Aços Inoxidáveis Duplex e Com Metal de
Adição Contendo Ni**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC- Rio.

Orientadora: Profa. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro
Agosto de 2018



Ana paula silva gomes

**Efeito da Adição de N₂ no Gás de Proteção para Soldagem
Autógena de Aços Inoxidáveis Duplex e Com Metal de
Adição Contendo Ni**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Dr. Luis Felipe Guimarães de Souza

Departamento de Engenharia Mecânica– CEFET-RJ

Dr. Annelise Zeemann do Pinho

Tecmetal Consultoria em Materiais

Dr. Sérgio Souto Maior Tavares

Departamento de Engenharia Mecânica - UFF

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de janeiro, 31 de agosto de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ana Paula Silva Gomes

Formada em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais em 2016. As áreas de atual interesse são Metalurgia da Soldagem, Ciência dos Materiais e Junção de Materiais.

Ficha Catalográfica

Gomes, Ana Paula Silva

Efeito da adição de N₂ no gás de proteção para soldagem autógena de aços inoxidáveis duplex e com metal de adição contendo Ni / Ana Paula Silva Gomes ; orientadora: Ivani de Souza Bott. – 2018.

124 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

CDD: 620.11

Agradecimentos

Aos meus pais e avós, muito obrigada pela luta em me proporcionar a melhor educação. Agradeço também ao meu irmão pela constante ajuda.

Agradeço sinceramente a minha orientadora Prof. Ivani pela oportunidade, compreensão e orientação durante a realização desse trabalho, especialmente na fase final.

A CAPES e a PUC-RJ, pelos auxílios concedidos, sem os quais esta pesquisa não poderia ter sido realizada.

A todos os funcionários da Tecmetal, especialmente Henrique e Annelise, por todo o auxílio e disponibilidade para a realização do meu trabalho, e também ao Ronaldo e Valéria, da ESAB.

A todos os colegas e funcionários da PUC-Rio e PUC-Minas, pela grande ajuda, especialmente Raíssa, pela ajuda decisiva nas últimas etapas.

A todos os amigos, desde a graduação, em especial Anderson, Diogo, Almir e Wandry, pelo apoio constante. Thiago, pelo último ano no Rio, e Pablo por sempre cuidar e acreditar em mim.

A todos os professores do DEQM pelos ensinamentos.

Resumo

Gomes, Ana Paula Silva; Bott, Ivani de Souza. **Efeito da Adição de N₂ no Gás de Proteção para Soldagem Autógena de Aços Inoxidáveis Duplex e Com Metal de Adição Contendo Ni.** Rio de Janeiro, 2018. 125p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são uma classe de aços que combinam a alta resistência mecânica da ferrita e a ductilidade da austenita possuindo alto limite de escoamento e resistência à corrosão, sendo empregados em meios corrosivos com solicitações mecânicas elevadas. As boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão se devem a microestrutura duplex (ferrita e austenita), com proporções volumétricas similares, e cujo balanço é controlado por meio da composição química e tratamentos térmicos durante a fabricação. No entanto, durante processos de fabricação e manutenção, como a soldagem por fusão, em função do processo utilizado e dos ciclos térmicos impostos, assim como pela presença de gases de proteção que induzem determinada atmosfera, as propriedades do metal de solda e da zona termicamente afetada (ZTA), podem ser alteradas. Deste modo, a composição química, a distribuição dos elementos de liga e balanço das fases destas regiões serão suscetíveis a transformações de fases como ferritização, precipitação de fases indesejáveis e perda de elementos de liga, como níquel e nitrogênio, resultando em redução da resistência à corrosão. A presença de nitrogênio nos aços duplex, tanto em conjunto ou como substituto para o níquel, influencia na formação da austenita e também no controle da cinética de transformação de fases durante o resfriamento. O presente trabalho teve como objetivo estudar os efeitos do nitrogênio e do níquel na transformação de fases de dois aços inoxidáveis duplex (SAF 2304 e 2507) durante dois processos de soldagem: autógena e com metal de adição contendo Ni. Ambas as soldagens foram realizadas com aporte térmico fixo e com um e dois passes, utilizando a técnica de cordão sobre chapa para a soldagem com metal de adição. Foram utilizados dois gases de proteção, Ar e Ar + N₂. Foram avaliadas a dureza e a resistência à corrosão por cloreto. A microestrutura da ZTA e composição química final do metal de solda alteraram significativamente, comparados ao metal de base. A fração volumétrica da fase austenítica na ZTA reduziu em todas

as situações avaliadas. A presença de nitrogênio no gás de proteção manteve o teor deste elemento constante ou mais elevado no metal de solda. Cada conjunto de condições de soldagem aplicada apresentou diferentes características de dureza e resistência à corrosão por pites, sendo que na soldagem autógena do SAF 2507 foram encontradas durezas mais altas e menores perdas de massa após ensaio de corrosão. Com a adição de N₂ no gás de proteção o teor de nitrogênio final aumentou em relação ao teor de nitrogênio no metal base, porém a fração volumétrica de austenita não se elevou da mesma forma.

Palavras-chave

Soldagem TIG; Aços inoxidáveis duplex; soldagem autógena; nitrogênio; corrosão.

Abstract

Gomes, Ana Paula Silva; Bott, Ivani de Souza. (Advisor). **Effect of N₂ Addition on the Gas Protection for Autogenous and Ni-Containing weld metal Welding of Duplex Stainless Steels**. Rio de Janeiro, 2018. 125p. Tese de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Duplex stainless steels (DSS) combines high yield stress from ferrite and ductility from austenite, good mechanical and corrosion resistance. It has been used in corrosive environments associated with severe mechanical stress. The good mechanical strength and corrosive resistance properties are due to the duplex microstructure (ferrite and austenite), with the same volumetric fraction, whose balance is controlled by chemical composition and heat treatment during steel manufacturing. However, when welded by process such as fusion welding the high thermal cycles and the presence of shielding gases inducing a certain atmosphere, the properties of the weld metal (WM) and the heat affected zone (HAZ) can be significantly changed. Therefore, the chemical composition, element partitioning and the phase balance in these regions (WM and HAZ) will be susceptible to phase transformations such as ferritization, precipitation of secondary phases and alloy element losses, such as nitrogen and nickel, resulting in the decrease of the corrosion resistance. The presence of nitrogen in the duplex steels, either together or as a substitute for nickel, influences the austenite formation and controls phase transformation kinetics during cooling as well. The objective of this work was to study the effect of nitrogen and nickel on the phase transformation of two duplex stainless steels (SAF 2304 and 2507) during two welding processes: autogenous and with Ni-containing filler metal, considering a fixed thermal input and welds with one and two passes, using the technique of bead on plate for the weld with filler metal. Two shielding gases were used, Ar and Ar + N₂. Hardness and corrosion resistance in chloride environment were evaluated for each studied condition. Both HAZ microstructure and final chemical composition of the weld metal modified significantly, when compared to the base metal. The HAZ volume fraction of austenite was reduced, and the presence of nitrogen in the shielding gas helped to keep the nitrogen content the same or

increased in the weld metal. Each set of weld parameters applied presented different characteristics of hardness and pitting resistance corrosion. The autogenous welding of the SAF 2507 presented higher hardness and low weight losses. In a general way, the addition of N₂ in the shielding gas increased the nitrogen content of the weld metal for all conditions of lean duplex material, compared to the base metal, but the austenite volumetric phase did not increased in the HAZ.

Keywords

TIG welding; duplex stainless steels; autogenous welding; nitrogen; corrosion.

Sumário

1	Introdução	18
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1.	Aços Inoxidáveis Duplex	20
2.1.1.	Aço inoxidável lean duplex	22
2.1.2.	Aço inoxidável superduplex	22
2.1.3.	Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Duplex	23
2.1.4.	Resistência a corrosão do aço inoxidável duplex	24
2.1.5.	Elementos de liga	28
2.1.6.	Precipitação de fases secundárias nos aços duplex	30
2.1.7.	Soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex	39
2.2.	Processo de soldagem por fusão	42
2.2.1.	Gases de proteção	42
2.3.	Influência do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex	44
2.3.1.	Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção	46
2.3.2.	Influência do número de passes e ciclos térmicos	52
2.3.3.	Precipitação de nitretos	54
2.3.4.	Influência da adição de nitrogênio na formação de austenita secundária e resistência à corrosão por pites	56
2.3.5.	Crescimento cooperativo entre γ_2 e Cr_2N	57
2.4.	Distribuição dos elementos de liga entre as fases	59
2.5.	Efeito da composição do metal de adição na microestrutura	59
2.5.1.	Efeito da adição de níquel e sua combinação com o nitrogênio	60
3	Materiais e Métodos	63
3.1.	Materiais e amostragem	63
3.2.	Metodologia Utilizada	64
3.2.1.	Caracterização metalográfica e contagem de fases	64
3.2.2.	Processo de soldagem	66
3.2.3.	Dureza e microdureza	72

3.2.4. Análise química	72
3.2.5. Ensaio de corrosão	73
3.2.6. Identificação e contagem de pites na ZTA	74
3.2.7. Medições da extensão do cordão de solda e da ZTA	75
4 Resultados	77
4.1. Caracterização metalográfica	77
4.1.1. Contagem das fases iniciais	77
4.1.2. Contagem das fases na ZTA	78
4.1.3. Morfologia das fases na ZTA	80
4.1.4. Identificação de nitretos na ZTA	83
4.2. Contagem de fases do metal de solda utilizando ferritoscópio	85
4.3. Dureza e microdureza	85
4.4. Análise química	87
4.4.1. Análise do teor de nitrogênio	88
4.5. Perda de massa após ensaio de corrosão	89
4.6. Presença de pites após ensaio de corrosão	89
4.6.1. Densidade de pites na ZTA	91
4.7. Extensão do cordão de solda	91
4.7.1. Extensão da ZTA	93
5 Discussão	94
5.1. Caracterização metalográfica	94
5.2. Variação do teor de nitrogênio inicial e final	97
5.2.1. Teor de nitrogênio e fração volumétrica de austenita na ZTA	99
5.2.2. Influência do metal de adição em conjunto com o nitrogênio na fração volumétrica de austenita na ZTA	102
5.2.3. Grau de ferritização no metal de solda em função do teor de nitrogênio	105
5.3. Microdureza	106
5.3.1. Microdureza das fases	106
5.3.2. Dureza da ZTA	108
5.4. Fração de austenita x perda de massa	110
5.5. Presença de pites	112

5.5.1. Densidade de pites	112
5.6. Perfil de penetração x gás de proteção	112
6 Conclusões	114
7 Sugestões para trabalhos futuros	117
8 Referências bibliográficas	118

Lista de figuras

Figura 1 - Aços inoxidáveis duplex – exemplos PRE _N [20].....	23
Figura 2 - Formação da Camada passiva de óxido de cromo [22].....	25
Figura 3 - Relação entre CPT e PRE - aços duplex e aços inoxidáveis austeníticos [12].....	26
Figura 4 - Curva TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) de precipitação de fases nos AID [20]	33
Figura 5 - Formação da austenita secundária (γ_2) crescimento da austenita primária (γ_1) no aço duplex 2205 [7].....	35
Figura 6 - Precipitação da fase Chi [35]	37
Figura 7 - Representação esquemática da Soldagem por Fusão [43]	42
Figura 8 - Solubilidade do nitrogênio na ferrita e austenita [7].....	45
Figura 9 - Diagrama Fe-Cr-Ni [50].....	46
Figura 10 - Precipitação de Cr ₂ N e presença de pites na ZTA - argônio puro à esquerda; Argônio +N ₂ à direita [10].....	49
Figura 11 - Isotermas do comportamento nitrogênio vs. pressão parcial [53].....	51
Figura 12 - Teor de austenita em diferentes regiões do metal de solda x teor de nitrogênio no gás de proteção [51].....	54
Figura 13 - Morfologia dos nitretos precipitados no aço SAF 2304 [34].....	56
Figura 14 - Crescimento cooperativo entre γ_2 e Cr ₂ N [23]	58
Figura 15 - Exemplo de micrografia do metal de base antes e após processamento utilizado para a contagem de fases.....	65
Figura 16 - Realce de contraste para contagem de fases na ZTA	65
Figura 17 - Ferritoscópio	66
Figura 18 - Partes principais da máquina TIG	68
Figura 19 - Painel de controle da máquina TIG.....	69
Figura 20 - Formato do cordão de solda na chapa	69
Figura 21 - Desenho esquemático da retirada das amostras	71
Figura 22 - Analisador Bruker - G8 GALILEO.....	73
Figura 23 - Aspecto da superfície após ensaio de corrosão	74
Figura 24 - Quadros padrão para classificação dos pites [74]	75

Figura 25 - Medição da extensão da ZTA.....	76
Figura 26 - Micrografia do metal de base SAF 2304 (a) e SAF 2507 (b)	77
Figura 27 - Fração volumétrica das fases do aço lean duplex SAF 2304	78
Figura 28 - Fração volumétrica das fases do aço super duplex SAF 2507	78
Figura 29 - Micrografia da ZTA capturada originalmente (a) e processada digitalmente (b) – Ataque Behara; aumento 200 X	78
Figura 30 - Comparação entre a fração volumétrica das fases austenita e ferrita para cada condição estudada - SAF 2304	79
Figura 31 - Comparação entre a fração volumétrica das fases austenita e ferrita para cada condição estudada - SAF 2507	80
Figura 32 - Austenita Widmanstätten na ZTA – SAF 2304 (500x).....	81
Figura 33 - Austenita Widmanstätten na ZTA – SAF 2507 (500x).....	81
Figura 34 - Austenita intergranular na ZTA – SAF 2304 (500x)	82
Figura 35 - Austenita intergranular na ZTA – SAF 2507 (500x)	82
Figura 36 - Austenita intragranular na ZTA – SAF 2304 (500x)	83
Figura 37 - Austenita intragranular na ZTA – SAF 2507 (500x)	83
Figura 38 - Ferrita + precipitados - condição de soldagem C (500x)	84
Figura 39 - Ferrita + precipitados – condição de soldagem I (500x).....	84
Figura 40 - Ferrita + precipitados – lean duplex condição de soldagem E (500x)	84
Figura 41 - Exemplo de indentação obtida no teste HV1 – ZTA	86
Figura 42 - Exemplo de indentação obtida no teste HV 0.01 – fase austenita	86
Figura 43 - Teor de nitrogênio nas diferentes regiões do cordão.....	88
Figura 44 - Região analisada após ensaio de corrosão.....	90
Figura 45 - Aspecto micrográfico dos pites – ZTA	90
Figura 46 - Aspecto micrográfico dos pites – metal de solda.....	90
Figura 47 - Macrografias do cordão de solda	92
Figura 48 - Morfologias na região da ZTA e metal de solda.....	95
Figura 49 - Nitretos imersos na matriz ferrítica - condição C	95
Figura 50 - (a) Condição E, (b) condição I	96
Figura 51 - Comparação entre o teor inicial e final de nitrogênio no metal de Solda – Soldagem com metal de adição – SAF 2304	97
Figura 52 - Comparação entre o teor inicial e final de nitrogênio no metal de solda – soldagem autógena – SAF 2304	98

Figura 53 - Comparação entre o teor inicial e final de nitrogênio no metal de solda – SAF 2507.....	95
Figura 54 - Fração de austenita na ZTA x teor de nitrogênio	101
Figura 55 - Fração de austenita na ZTA	101
Figura 56 - Fração volumétrica de austenita na ZTA comparado ao teor de nitrogênio com e sem metal de adição – 1 passe	104
Figura 57 - Fração volumétrica de austenita na ZTA comparado ao teor de nitrogênio com e sem metal de adição – 2 passes	104
Figura 58 - Fração volumétrica de ferrita no metal de solda	105
Figura 59 - Microdureza nas fases presentes – condição A – SAF 2304.....	107
Figura 60 - Microdureza nas fases presentes – condição M – SAF 2507	108
Figura 61 - Dureza HV1 x teor de nitrogênio para cada condição estudada – ZTA (1 passe).....	109
Figura 62 - Dureza HV1 x teor de nitrogênio – ZTA (2 passes)	109
Figura 63 - Dureza HV1 MB x ZTA – para cada condição estudada - SAF 2507 ..	110
Figura 64 - %Austenita x perda de massa – SAF 2304	111
Figura 65 - Extensão da ZTA em cada condição de soldagem.....	113

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades mecânicas mínimas em tração de aços duplex e super Duplex [7].....	24
Tabela 2 - fases secundárias observadas nos AID e suas principais características [21,30].....	32
Tabela 3 - Valores recomendados para temperatura entre passes e aportes térmicos para os AID 2304 e 2507 [41].....	41
Tabela 4 - Propriedades físicas dos gases utilizados para soldagem [46].....	43
Tabela 5 - Composição química dos AID variando o gás de proteção [4]	48
Tabela 6 - Composição química dos aços SAF 2304 e SAF 2507 (%).....	63
Tabela 7 - Condições de soldagem testadas.....	70
Tabela 8 - Parâmetros de soldagem	71
Tabela 9 - Especificações da dureza máxima de acordo com as normas ASTM A240-15 e ASTM E140-12 [58]	72
Tabela 10 - Fração de fases em cada fase - ZTA	79
Tabela 11 - Teor de ferrita médio (%) - cordão de solda	85
Tabela 12 - Microdureza (HV) das diferentes fases.....	87
Tabela 13 - Análise química – metal de solda	87
Tabela 14 - Teor de nitrogênio - metal de solda	88
Tabela 15 - Perda de massa após ensaio de corrosão.....	89
Tabela 16 - Quantidade de pites após ensaio de corrosão.....	91
Tabela 17 – Extensão do cordão de solda	93
Tabela 18 - Extensão da ZTA	93
Tabela 19 - Perda de massa - 2507	111

Lista de Abreviações e Símbolos

AID – Aços Inoxidáveis Duplex

MB – Metal de base

MS – Metal de solda

ZTA – Zona Termicamente Afetada

CFC – Cúbica de Face Centrada

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

AOD – Argon-Oxygen-Decarburization

PRE – pitting resistance equivalent number

CPT – critical pitting temperature

CCT – crevice corrosion temperature

CST – Corrosão Sob Tensão

ASTM – American Society for Testing and Materials

AWS – American Welding Society

TTT – Tempo-Temperatura-Transformação

TIG – Tungsten inert gas

CR – Como recebido

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

IGF – Inert Gas Fusion

GFA – Gas Fusion Analysis

ME – Melt Extraction

CP – Corpo de prova

“O nitrogênio em nosso DNA, o cálcio em nossos dentes, o ferro em nosso sangue, o carbono em nossas tortas de maçã foram criados no interior de estrelas em colapso. Somos feitos do mesmo material das estrelas.”

Carl Sagan

1 Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem microestrutura formada por duas fases distintas, ferrita e austenita, com aproximadamente as mesmas proporções volumétricas entre elas. Estes aços contêm baixo carbono e adições de cromo, níquel, nitrogênio e molibdênio como principais elementos de liga, responsáveis pela diferenciada resistência a corrosão do aço duplex. Também apresentam boas combinações de propriedades mecânicas devido ao alto limite de escoamento, além da resistência e ductilidade da austenita [1,2], sendo empregados em meios agressivos e com solicitações mecânicas elevadas.

Nos aços inoxidáveis monofásicos os elementos de liga responsáveis pela resistência à corrosão estão presentes em uma única fase, e por isso a resistência à corrosão é homogênea. Nos aços duplex, porém, cada uma das fases é significativa para a resistência à corrosão, e caso uma delas apresente maior potencial eletroquímico, este irá influenciar a resistência à corrosão do material. Portanto, a resistência à corrosão depende do controle preciso da composição química e tratamentos térmicos empregados durante o processo de fabricação, que podem influenciar a distribuição dos elementos de liga e o balanço das fases [3].

Durante a soldagem dos aços duplex, podem ocorrer transformações no material em função dos ciclos térmicos impostos pelo alto aporte de calor e as taxas de resfriamento associadas, assim como a atmosfera induzida pelo processo aplicado, modificando significativamente as propriedades do material na região da junta soldada, região composta pelo metal de base (MB), metal de solda (MS) e zona termicamente afetada (ZTA), podendo alterar a composição química, teor e distribuição dos elementos de liga e balanço das fases iniciais.

As principais modificações microestruturais que podem ocorrer estão relacionadas à transformação em excesso da fase ferrítica (ferritização), precipitação de fases secundárias e perda de alguns elementos de liga importantes, como níquel e nitrogênio, fatores que podem levar à queda de resistência à corrosão e reduzir as propriedades originais do aço [3].

Para os aços baixo carbono, aços inoxidáveis ferríticos e baixa liga, o nitrogênio é geralmente considerado um elemento impureza, associado a porosidade e formação de nitretos. Nos aços inoxidáveis duplex, porém, o nitrogênio é um elemento importante, sendo utilizado em conjunto com o níquel, ou ainda como um substituto para este último, por ter influência na formação da austenita e ser mais barato [4,5].

A adição de nitrogênio durante o processo de soldagem pode trazer benefícios para a manutenção das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID, auxiliando no controle das fases, distribuição dos elementos de liga e alterando a cinética de transformação de fases durante o resfriamento pós-soldagem [3,6].

O objetivo desta dissertação de mestrado foi estudar os efeitos do nitrogênio presente no gás de proteção do processo de soldagem por TIG sobre as transformações de fases dos aços lean duplex e superduplex. Também foi avaliado o efeito do níquel presente no metal de adição associado ao nitrogênio no gás de proteção. Diferentes condições de soldagem foram testadas considerando o gás de proteção, o consumível utilizado e a soldagem autógena mantendo o aporte de calor constante de 1kJ/mm. Foram avaliadas as mudanças microestruturais, a resistência à corrosão e a resistência mecânica do metal de solda e da ZTA.

2 Revisão Bibliográfica

Nesta seção são apresentados os principais conceitos e especificidades dos aços inoxidáveis lean duplex e superduplex, assim como as características relacionadas à composição química, microestrutura, propriedades e aplicações destes aços. Em seguida são discutidos os aspectos relacionados à soldabilidade dos aços duplex e os parâmetros que a afetam. O último tópico discutido é a influência que o nitrogênio e níquel podem ter na microestrutura e propriedades finais dos aços duplex, especialmente quando afetados pelo processo de soldagem aplicado.

2.1. Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex são aços com microestrutura bifásica ferrítica-austenítica a temperatura ambiente, com baixo teor de carbono e notável concentração de elementos de liga, que conferem ao aço elevada resistência mecânica e à corrosão. O cromo é o principal elemento químico responsável pela resistência à corrosão, presente em um teor de 20 a 30%, quantidade significativamente maior do que a encontrada nos aços inoxidáveis convencionais, cujo teor é cerca de metade deste valor.

Os AID são conhecidos e utilizados desde os anos 30, quando começaram a ser desenvolvidos devido a um período de escassez de níquel. A partir da década de 80 os AID se desenvolveram ainda mais rapidamente e sua evolução fez com que suas aplicações se estendessem, sobretudo em ambientes que requerem resistência superior à corrosão [7,8].

Melhorias significativas têm sido feitas em relação à resistência mecânica e à corrosão nos últimos anos, devido principalmente à compreensão do papel fundamental do nitrogênio como um elemento de liga, o qual uma vez presente em solução sólida tem papel fundamental na estabilização da fase austenítica e na resistência à corrosão, assim como melhorar as propriedades mecânicas [7,9]. O

nitrogênio também é responsável por aumentar o limite de escoamento, sem prejudicar a tenacidade. Isto se deve pela distorção na rede cristalina causada pelos átomos de nitrogênio ocupando os interstícios [10].

Os aços duplex são utilizados em aplicações que exigem alta resistência e estabilidade química, aliadas à resistência mecânica. A microestrutura bifásica é composta por aproximadamente 50% austenita CFC e 50% ferrita CCC. A combinação de propriedades das duas fases é considerada ótima desde que este balanço 50-50 seja mantido, porém uma variação de 35 a 60% no teor de ferrita ainda resultam em propriedades aceitáveis industrialmente [11]. Devido ao alto teor da fase ferrita, quando comparado aos aços austeníticos, são mais ferromagnéticos, além de possuírem menores coeficientes de expansão térmica.

Os aços inoxidáveis duplex são frequentemente utilizados em substituição às ligas austeníticas, onde a corrosão sob tensão e corrosão por pites são problemas recorrentes [7]. Os AID podem formar precipitados quando expostos a determinadas temperaturas, limitando a sua aplicação. De um modo geral acima de 250°C e abaixo de -50°C, por exemplo, os AID são menos adequados que os aços austeníticos, devido ao comportamento frágil da ferrita e da formação de precipitados nestas temperaturas [7,12]. Possuem maior custo de fabricação e processamento, porém oferecem vantagens em relação ao peso reduzido, já que para geometrias menores oferecem o mesmo desempenho em relação à resistência mecânica oferecida [7].

A principal demanda para os aços inoxidáveis duplex está na indústria química e petroquímica, em plataformas offshore e outros ambientes que exigem materiais mais resistentes à corrosão sob tensão e localizada, a altas temperaturas e pressões, comparadas aos aços inoxidáveis comuns [11,13]. São utilizados em ambientes que contém cloreto, trocadores de calor, tubulações de gás, vasos de pressão, equipamentos de dessulfuração, carcaça de bombas, entre outros. Para as aplicações citadas, seja durante a fabricação ou manutenção, processos de soldagem são utilizados, devendo ser realizados com o devido cuidado para não interferir nas propriedades finais dos aços inoxidáveis duplex [8].

Os AID são produzidos através do sistema AOD (*Argon-Oxygen-Decarburization* - descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio), método onde é feita a injeção de uma mistura de argônio e oxigênio soprada diretamente no banho da mistura fundida no forno, em temperaturas da ordem de

1900°C, favorecendo a reação $C + O \leftrightarrow CO$, oxidando o carbono e evitando que o cromo seja oxidado, o que permite um rendimento do cromo acima de 97%, com baixo teor de carbono <0.012% [14]. Isto se mostra uma vantagem, pois diminui a possibilidade de ocorrer sensitização ou corrosão intergranular. A sensitização ocorre devido à diferença do teor de cromo entre os contornos de grão em função dos carbonetos formados, que ficam mais ricos em cromo, enquanto a região próxima ao contorno de grão fica mais pobre tornando-se susceptível à corrosão [12,15]. O baixo teor de carbono também é benéfico para a soldabilidade dos AID [16].

2.1.1. Aço inoxidável lean duplex

A busca de menores custos na produção de materiais levou à fabricação de um subgrupo de AID denominado Lean Duplex, que possui menor teor de elementos de liga em relação aos aços duplex padrão, como o UNS S31803 (SAF2205). O lean duplex SAF 2304, por exemplo, contém menor teor de molibdênio e níquel, substituído em parte pelo manganês, o que assegura o balanço entre as fases [17,18]. A composição química do lean duplex possui de 20 a 24% de cromo, 1 a 5% de níquel, 0,1 a 0,3% de molibdênio e 0,10 a 0,22% de nitrogênio, o que garante a resistência à corrosão característica do aço duplex, sendo utilizado em substituição aos aços austeníticos por possuírem maior resistência à corrosão e alto limite de escoamento. O SAF 2304 compete diretamente com o aço inoxidável 316L, possuindo o limite de escoamento duas vezes maior e melhor resistência à corrosão sob tensão, além de semelhante resistência à corrosão por pites. O lean duplex possui boa soldabilidade quando aplicado com consumíveis contendo teores próximos de 23% em peso de cromo, 9% de níquel, 3,2% de molibdênio e 0,16% nitrogênio, como o ER2209 [5].

2.1.2. Aço inoxidável superduplex

O aço superduplex possui a mesma estrutura bifásica dos aços duplex, porém com diferentes teores de elementos de liga na composição química, os quais são maiores do que aqueles presentes nos duplex convencionais,

influenciando diretamente a resistência à corrosão. Por possuir alta resistência à corrosão e mecânica são muito utilizados em ambientes extremamente agressivos contendo altas concentrações de cloretos, como ambientes marinhos [12,19]. Possuem teores de 4% de molibdênio, 7% de níquel, e 25% de cromo.

Os aços superduplex foram desenvolvidos para satisfazer as exigências de resistência à corrosão por pites e sob tensão em ambientes contendo cloretos, onde o valor de seu PRE_N (*pitting resistance equivalent number*), um parâmetro utilizado para quantificar o valor da resistência à corrosão por pites, é superior. Este parâmetro é calculado a partir das porcentagens em peso dos elementos químicos que influenciam na formação de pites (cromo, nitrogênio, molibdênio e tungstênio), e então normalizados de acordo com o efeito equivalente de 1% Cr. O PRE_N fornece uma estimativa da resistência à corrosão por pites e serve como uma forma de classificação dos aços, como exemplificado na figura 1, sendo de 33 a 36 para os aços duplex convencionais, e superior a 40 para os aços super duplex [12]. Na soldagem com metal de adição destes aços, são requeridos metais de adição com maiores teores de níquel, a fim de compensar a redistribuição ou perda dos elementos de liga que ocorre, e assim manter a resistência [19].

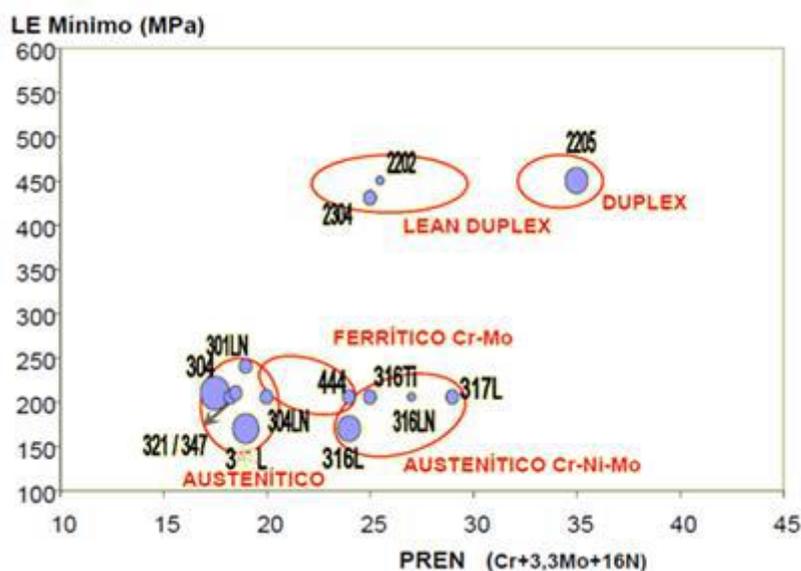


Figura 1 - Aços inoxidáveis duplex – exemplos PRE_N [20]

2.1.3.

Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Duplex

A resistência mecânica dos AID é superior a dos aços inoxidáveis convencionais. O limite de escoamento é de duas a três vezes acima dos aços

austeníticos, o que se deve a sua granulação mais fina, além de possuírem maior tenacidade e resistência à abrasão. Entretanto, o uso dos AID é restrito em temperaturas abaixo de -50°C , onde se fragilizam [7,12].

Os valores das principais propriedades estão listados na Tabela 1, onde pode ser visto que para as ligas superduplex, por exemplo, que contém teores mais altos de cromo e de nitrogênio maiores valores de resistência são encontrados [7]. No superduplex, o mecanismo de endurecimento por solução sólida devido aos elementos substitucionais cromo e molibdênio, e pelo nitrogênio como elemento intersticial, representam uma contribuição adicional à resistência [12].

No superduplex, o mecanismo de endurecimento por solução sólida ocorre devido aos elementos substitucionais como o cromo e molibdênio. A contribuição do nitrogênio como elemento intersticial, representa uma contribuição adicional à resistência [12].

Tabela 1 - Propriedades mecânicas mínimas em tração de aços duplex e super duplex [7]

Material	Resistencia à Tração		Limite de escoamento		Alongamento (%)
	Mpa	ksi	Mpa	ksi	
SAF 2201	620	90	450	65	25
SAF 2304	600	87	400	58	25
SAF 2205	620	90	450	65	25
329	620	90	485	70	15
S32950	690	100	485	70	15
S31260	690	100	550	70	20
S32520	770	112	485	80	25
CD4MCuN	690	100	485	70	16
255	760	110	550	80	15
SAF 2507	795	116	550	80	15
S32760	750	108	550	80	25
CD3M-WCuN	690	100	450	65	25

2.1.4.

Resistência a corrosão do aço inoxidável duplex

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é dependente do balanço de fases e da composição química e pode ser descrita como a capacidade do material de se manter passivo em um ambiente agressivo [21]. O cromo, principal responsável pela resistência à corrosão, é em princípio menos resistente à corrosão que o ferro. Porém quando presente em solução sólida, em teores variando de 10 a

12%, permite que a superfície do aço em contato com o ambiente forme uma camada de óxido de cromo na superfície (pois o cromo se combina com o oxigênio), se tornando estável e resistente ao meio corrosivo [7,2]. Uma característica importante é que esta camada sempre se formará a cada vez que a superfície é exposta a atmosfera, como ilustrado na Figura 2.

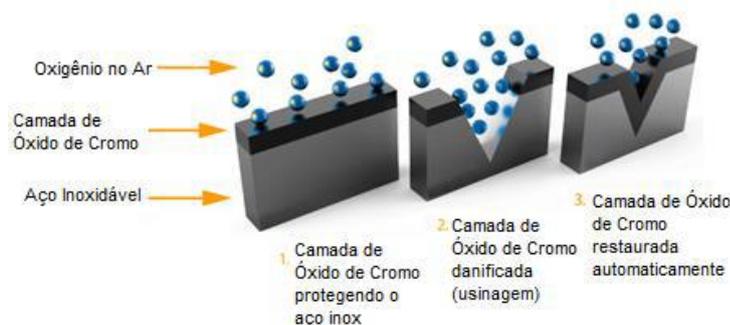


Figura 2 - Formação da camada passiva de óxido de cromo [22]

Os ambientes corrosivos podem remover esta camada passiva do material e causar a corrosão do aço. A penetração de agentes corrosivos na camada passivadora pode ocorrer em algum local exposto a um meio corrosivo, ou em junções dos componentes, por exemplo, locais que são mais vulneráveis para iniciar a oxidação. Diferentes mecanismos de corrosão poderão então se desenvolver, sendo os mais comuns o surgimento de pites, de trincas ou ataques entre os grãos do material, que enfraquecem a microestrutura. As diferentes formas de corrosão dependerão do estado em que se encontra o material, das tensões aplicadas e das condições do ambiente.

A soldagem dos aços inoxidáveis pode resultar em alterações significativas na ZTA, quando comparado ao metal de base. Tais alterações podem incluir mudanças na proporção entre as fases, crescimento de grão, segregação e redistribuição dos elementos de liga, entre outras mudanças que reduzem as propriedades originais no aço e o deixam mais suscetíveis as diferentes formas de corrosão [7].

2.1.4.1. Corrosão por pites

Os AID possuem alta resistência à formação de pites, os quais são ataques pontuais (corrosão localizada) na superfície que podem crescer rápida e profundamente, comprometendo a integridade estrutural.

Os elementos químicos responsáveis pela resistência à nucleação de pites são o cromo, molibdênio e nitrogênio, sendo, portanto, a resistência à corrosão por pites função do teor destes elementos presentes no aço, e determinado pelo *pitting resistance equivalent number* (PRE), citado anteriormente.

Uma das expressões mais utilizadas no cálculo do PRE é dada pela equação 1 [7,12], que considera o peso dos principais elementos de liga, inclusive o nitrogênio, onde k é uma constante variando de 10 a 30, sendo 16 o fator mais utilizado para aços duplex nos trabalhos consultados [12,23]. Nota-se assim, a grande influência que o nitrogênio possui na resistência a pites, e o parâmetro passa a ser descrito como PRE_N.

$$\text{PRE}_N = \%Cr + 3,3(\%Mo) + k(\%N) \quad (1)$$

Outro parâmetro utilizado para definir a resistência à corrosão por pites é a temperatura crítica de pite, denominada CPT (*critical pitting temperature*), correspondendo à temperatura mínima na qual o material começa a desenvolver pites. O PRE está linearmente relacionado com a CPT, sendo relativamente mais altos para o superduplex, com PRE acima de 40 e CPT próximo de 80°C, como mostrado na Figura 3.

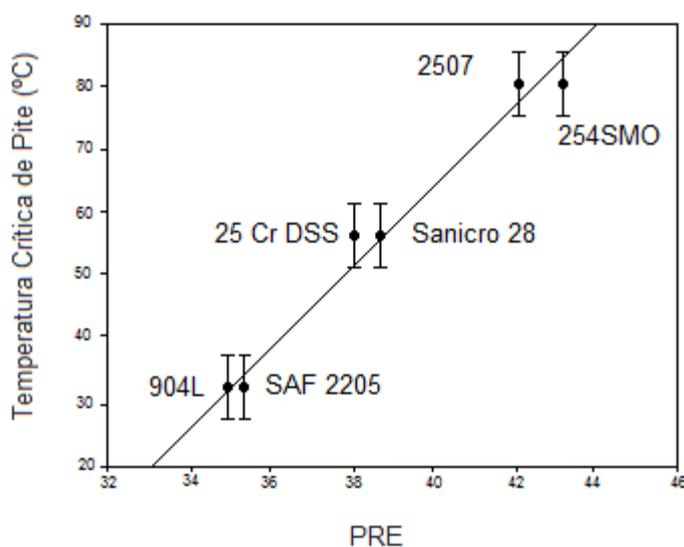


Figura 3 - Relação entre CPT e PRE - aços duplex e aços inoxidáveis austeníticos [12]

Diversos fatores influenciam a nucleação dos pites, incluindo fatores da microestrutura, como a presença de inclusões, trabalho a frio prévio e propriedades superficiais, como rugosidades [21].

2.1.4.2.

Corrosão por fendas

A resistência à corrosão por fendas dos aços inoxidáveis está bastante relacionada à corrosão por pites [21]. O parâmetro CCT (*crevice corrosion temperature*) para corrosão por frestas é semelhante ao CPT para a determinação deste tipo de resistência à corrosão. Ambos os testes são realizados utilizando soluções clorídricas em acordo com a normas técnicas, por exemplo a ASTM G48. Os dois parâmetros são proporcionais entre si, mas a tendência formação de fendas durante os testes é fortemente dependente dos parâmetros experimentais, como qualidade superficial, descontinuidades geométricas, da presença de fases suscetíveis e inclusões [21].

2.1.4.3.

Corrosão sob tensão

Os AID são superiores no que se trata da resistência à corrosão sob tensão (CST) em ambientes clorídricos. A corrosão sob tensão resulta da ação simultânea de um ambiente corrosivo e de tensões aplicadas no material, ou tensões residuais de um carregamento [24]. Assim como na resistência a formação de pites, a resistência à corrosão sob tensão depende da composição química, e consequentemente da microestrutura. O aumento do teor de cromo e molibdênio favorece o aumento da resistência à CST assim como o volume de ferrita, que possui maior limite de escoamento, impedindo o possível crescimento de trincas entre os grãos [12].

A CST é um fenômeno complexo, onde é dependente de diferentes mecanismos que incluem o meio específico de corrosão, onde a formação e propagação de trincas ocorrem. O processo se inicia com um ataque corrosivo e gradualmente promove a concentração de tensões, e em seguida ocorre o crescimento da trinca a partir dos danos causados pela corrosão inicial. A trinca se

propaga em função do efeito combinado da tensão e da corrosão, e de um concentrador de tensão que irá intensificar o esforço na extremidade da descontinuidade (ponta da trinca). No último estágio a trinca continua se expandindo pela ação da tensão aplicada, intensificada pela presença de defeitos, e consequente da redução da espessura do componente [24].

2.1.5. Elementos de liga

A adição de diferentes elementos químicos ao sistema ternário Fe-Cr-Ni é responsável pelas boas propriedades mecânicas e à corrosão dos AID. Alguns destes elementos podem influenciar a soldabilidade do material, de acordo com o teor presente [7]. Os principais elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis são cromo, níquel, manganês, tungstênio, molibdênio e nitrogênio.

2.1.5.1. Cromo

A adição de cromo ao aço tem o objetivo de melhorar a resistência à corrosão localizada, ao formar o filme óxido superficial que impede a reação do material com o ambiente agressivo, tornando-o estável [25]. O cromo é um elemento formador de carbeto e nitreto, sendo entre os carbeto o mais importante o $M_{23}C_6$, onde M é predominantemente Cr, contendo uma fração de ferro e molibdênio. No caso dos nitreto pode formar CrN e Cr_2N , além de contribuir na formação das fases sigma, chi e Laves [7].

Nas ligas Fe-Cr-C-Ni de um modo geral, o aumento do teor de cromo promove a formação da ferrita e também aumenta a resistência mecânica [7], e no caso do aço bifásico, como o aço duplex, o Cr é adicionado como estabilizador da ferrita.

2.1.5.2. Níquel

O níquel é um elemento austenizante, responsável por promover a formação da austenita, assim como o nitrogênio, carbono e cobre, do mesmo modo como o cromo, molibdênio e nióbio promovem a ferrita. De um modo geral

o níquel aumenta a resistência à corrosão em meios não oxidantes, e em pequenas quantidades melhora a tenacidade de ligas ferríticas e martensíticas. O níquel eleva a resistência à corrosão e controla o equilíbrio entre as fases, e caso esteja em excesso o balanço de fases será alterado, e a fração volumétrica de austenita aumenta acima dos 50%, fazendo com que os elementos cromo e molibdênio se saturem na ferrita restante, o que possibilita a precipitação de fases secundárias fragilizantes ao submeter à liga às temperaturas críticas. [7,25].

2.1.5.3. Manganês

Manganês é um elemento adicionado em aços duplex funcionando como estabilizador da austenita em baixas temperaturas, evitando a formação de martensita. Já em altas temperaturas, sua capacidade de promover austenita depende da composição do aço, especialmente do teor de níquel [7]. A adição de manganês não influencia no balanço de fases no aço duplex, porém sua presença pode aumentar o intervalo de temperaturas em que ocorre a fase sigma, além de elevar sua taxa de formação [25]. O manganês também aumenta a solubilidade do nitrogênio na austenita, e ao combinar com este elemento melhora a resistência à corrosão por pites.

2.1.5.4. Molibdênio

A principal influência do molibdênio está na resistência à corrosão por pites e em fendas, e na formação da fase ferrítica. O molibdênio é considerado no cálculo do PRE e proporciona aumento na resistência à corrosão por pites e corrosão galvânica em solução contendo cloreto, além de reduzir a taxa de corrosão e ampliar o potencial passivo do aço. É similar ao cromo em termos de estabilização da ferrita [7,26]. A adição de molibdênio pode, porém, contribuir para a precipitação a fase sigma, que é prejudicial à tenacidade. Portanto, o controle do teor de molibdênio é importante para evitar a formação desta fase, sem reduzir significativamente o PRE e a resistência à corrosão por fendas [9,27].

2.1.5.5. Tungstênio

O tungstênio possui características similares ao molibdênio e é utilizado com o mesmo propósito, sendo um estabilizador de ferrita [28]. Adições de tungstênio nos aços duplex em até 2% elevam a resistência à corrosão em soluções aquecidas contendo cloreto, aumentando a faixa de passivação pela adsorção do elemento. Em soluções clorídricas, porém, o tungstênio interage com a água formando WO_3 , que é insolúvel [25].

Além destes, outros elementos químicos também estão presentes, em menores quantidades nos aços duplex. O silício, presente na maioria dos aços, é um formador de ferrita e caracteriza-se por melhorar a resistência à formação de carepas e à carburização em temperaturas elevadas. O titânio também é ferritizante e melhora a resistência mecânica a alta temperatura, mas é um forte formador de carbonetos e nitretos. O nióbio é formador da fase ferrita e também pode contribuir para a precipitação preferencial de carbonetos, evitando a sensitização, além de causar endurecimento por precipitação. O carbono, presente em baixa quantidade nos AID, é um elemento austenitizante, que aumenta a resistência mecânica e dureza do aço, porém afetando negativamente a resistência à corrosão e tenacidade. O magnésio é um formador de austenita, aumenta a resistência à fissuração da solda com estrutura completamente austenítica [2,7].

2.1.6. Precipitação de fases secundárias nos aços duplex

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex são ligas fundamentadas no sistema Fe-Cr-Ni, com notável resistência à corrosão. Esta resistência está diretamente relacionada ao equilíbrio das frações volumétricas das fases, e a proporção balanceada entre elas é obtida após a solubilização entre 1020°C e 1100°C (norma ASTM A790) seguida de resfriamento brusco. Temperaturas acima dessa faixa podem causar problemas de oxidação e crescimento de grão, e abaixo dela precipitações associadas à fragilização e solubilização inadequada dos átomos de soluto [8].

O resfriamento rápido é responsável pela manutenção da estrutura bifásica do AID, e evita a precipitação de outras fases na microestrutura, que podem surgir

em alguns intervalos de temperaturas, especialmente na ferrita, que é mais instável devido ao alto teor de elementos de liga [21].

Tratamentos térmicos, processos de soldagem e trabalho a quente também podem ser responsáveis pelo surgimento de alguma dessas fases chamadas secundárias, sendo os aços duplex mais suscetíveis que os aços ferríticos e austeníticos [29]. Estas fases são, em sua maioria, indesejáveis por alterar as propriedades dos aços duplex, afetando a resistência à corrosão. A precipitação destas fases tende a ocorrer na região da fase ferrítica, devido a presença do maior teor de cromo e molibdênio, e da maior difusividade e menor solubilidade de nitrogênio nesta fase [1]. As fases precipitadas mais comuns são os carbonetos e nitretos, fases metálicas como sigma (σ), chi (χ), R, pi e alfa linha (α'), dentre outras [21].

O controle das fases presentes nos AID e das regiões empobrecidas em determinados elementos, adjacentes aos grãos destas novas fases, é importante para determinar a resistência à corrosão e outras propriedades mecânicas. À medida que o teor de ferrita aumenta, por exemplo, a resistência ao impacto e tenacidade são reduzidas [13].

A tabela 2 apresenta as principais fases observadas em aços inoxidáveis duplex e suas principais características, como teor de elementos químicos presentes e estrutura cristalina.

Tabela 2 - Fases secundárias observadas nos aços e suas principais características [21,30]

Tipo de Precipitado	Estrutura	Composição Nominal	Temperatura de Formação (°C)	Parâmetro de Rede (nm)	Localização Preferencial
Sigma	Tetragonal	Fe 35-55 Cr 25-40 Mo 11-25	600-1000	a = 0,88 c = 0,454	Interface δ/γ
Austenita Secundária	CFC	Cr, Ni, Mo	700-900		Intragranular na ferrita, interfaces δ/γ
Carbonetos	Hexagonal	M_7C_3	950-1050	a = 0,452 b = 0,699 c = 0,1211	Interface δ/γ
	CFC	$M_{23}C_6$	600-950	a = 0,1056	Interface δ/γ
Fase χ	CCC	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	700-900	a = 0,892	Interface δ/γ
Fase α'	CCC	Cr = 65 Ni = 2,5 Mo = 13	300-525	a = 0,286	Intragranular na ferrita
Fase R	Trigonal	Fe = 30-40 Cr = 17-20 Mo = 25-45	550-700	a = 0,109 c = 0,1934	Intragranular ou intergranular na ferrita
Nitretos	Cúbico	CrN	700-950	a = 0,413	Intragranular na ferrita
	Hexagonal	Cr_2N		a = 0,4795 c = 0,447	

Devido à estrutura cristalina CCC da ferrita, existe um favorecimento a que ocorra maior velocidade de difusão dos elementos presentes, fazendo com que se torne mais suscetível às transformações de fase do que a fase austenítica. Nos aços inoxidáveis duplex a ferrita é rica em elementos como cromo e molibdênio, os quais contribuem para a formação de fases intermetálicas, prejudiciais às propriedades mecânicas e de corrosão. A faixa de temperatura na qual existe a

probabilidade de ocorrer a precipitação destas fases e os elementos que favorecem a cinética de transformação estão mostrados na Figura 4 [8,31, 32].

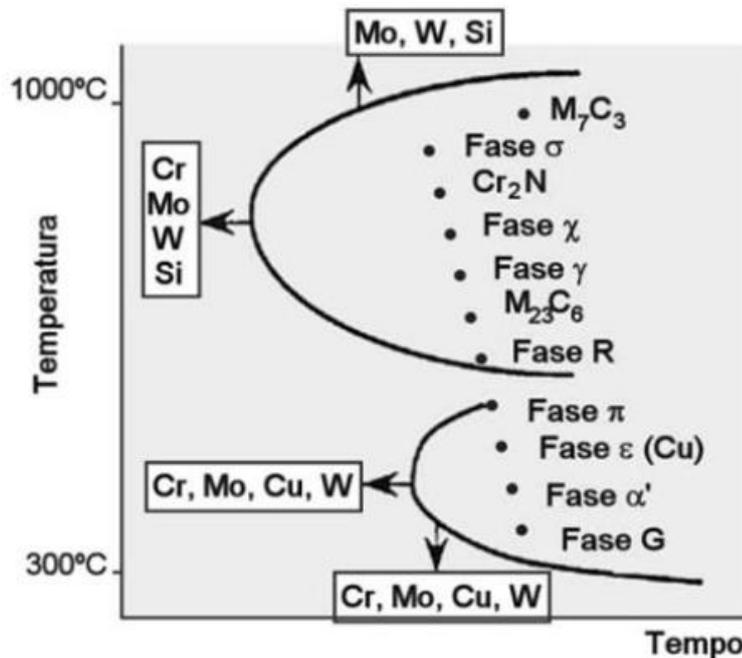


Figura 4 - Curva TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) de precipitação de fases nos AID [20]

A presença destas fases tende a promover a fragilização das ligas e devem ser evitadas. A adição ou aumento dos níveis de cromo, molibdênio e tungstênio podem acelerar a formação destes precipitados, especialmente das fases sigma e chi. Esta aceleração pode implicar na fragilização do material em tratamentos térmicos pós-soldagem ou na soldagem multipasse [7,25]. Dentre as fases presentes no diagrama, a fase sigma é a de maior importância, devido a sua probabilidade de formação e grande volume, além da alta influência na redução da tenacidade e resistência à corrosão [21].

2.1.6.1. Fase sigma (σ)

A fase possui estrutura tetragonal e é encontrada em uma grande variedade de aços inoxidáveis. De um modo geral está entre as mais indesejáveis em razão da grande fração volumétrica produzida, influenciando nas propriedades finais do aço.

A presença de pequenas frações volumétricas desta fase comprometem a tenacidade e resistência à corrosão, além de apresentar elevada dureza e fragilidade, impedindo a aplicação convencional do material. A precipitação da fase sigma ocorre na interface entre as fases ferrita e austenita ou nos contornos de grão, e é intensificada por diversas horas de exposição a temperaturas de 600°C a 900°C. Esta fase tende a crescer na direção dos grãos de ferrita, por ser rica em elementos estabilizadores da ferrita (cromo, molibdênio e silício), que contribuem para a precipitação da fase em tempos menores e expandem sua região de estabilidade para temperaturas mais elevadas. O molibdênio favorece a precipitação da fase sigma, estabilizando-a em altas temperaturas [32]. A fase sigma não dissolve carbono, boro e nitrogênio (elementos intersticiais), o que pode retardar a precipitação da mesma, dando oportunidade para a formação de outras fases antes, como os nitretos de cromo [21,33].

2.1.6.2. Austenita secundária

Durante o resfriamento a partir de uma temperatura acima de 1200°C (dependendo do tipo de AID), a solidificação ocorre no campo ferrítico, mas a redução desta fase pode ocorrer e resultar na formação de uma nova fase austenítica, denominada austenita secundária γ_2 , que nucleia a partir da matriz ferrítica, com morfologia diferente da austenita original [29].

A austenita secundária pode se formar por diferentes mecanismos e possuir diferentes morfologias, de acordo com a temperatura e tempo de resfriamento. No resfriamento em equilíbrio a partir da linha solvus a austenita irá se formar nos contornos de grãos (alotriomórfica), em seguida em formato de agulhas (austenita Widmanstätten), e finalmente como precipitados intragranulares. As morfologias de contorno de grão e na forma de agulhas requerem menor força motriz para ocorrer, e por isso podem se transformar a temperaturas mais altas. Já a austenita intragranular requer maior força motriz e um grau maior de resfriamento para ocorrer, e assim, precipita depois, em temperaturas menores [3].

Abaixo de 650°C a composição da austenita possui relação de orientação Nishiyama-Wasserman e é similar aquela da matriz ferrítica original, sugerindo uma transformação adifusional, semelhante à transformação martensítica. Acima

desta temperatura, porém, a difusão ocorre de forma mais rápida, onde outras formas de austenita podem precipitar nas fronteiras de grãos ferrita/austenita. Entre 700 e 900°C a ferrita é desestabilizada pela precipitação da fase sigma, causando redução de cromo e molibdênio na matriz ferrítica, o que resulta na transformação da austenita nos grãos originais de ferrita [12,21].

Em condições de resfriamento rápido, como por exemplo, nas taxas de resfriamento encontradas durante a soldagem, o balanço entre as fases é afetado, e um reaquecimento da junta soldada, como em uma soldagem multipasse, promove a difusão, permitindo o crescimento e a nucleação da nova austenita secundária, mostrado na Figura 5.

Sendo em soldas multipasse a austenita secundária predominante no metal de solda e na ZTA, o balanço de fases pode ser alterado significativamente, aumentando a tenacidade da microestrutura local onde originalmente conteria ferrita em maior fração volumétrica. A corrosão por pites ocorre preferencialmente na interface entre austenita e ferrita e a presença da austenita secundária reduz a resistência à corrosão por pites. Além disso, o teor de nitrogênio, cromo e molibdênio da austenita secundária é menor que o teor presente na austenita primária, e como estes elementos são importantes para a resistência à corrosão, a redução justifica a queda de resistência à corrosão na austenita secundária [7,23].

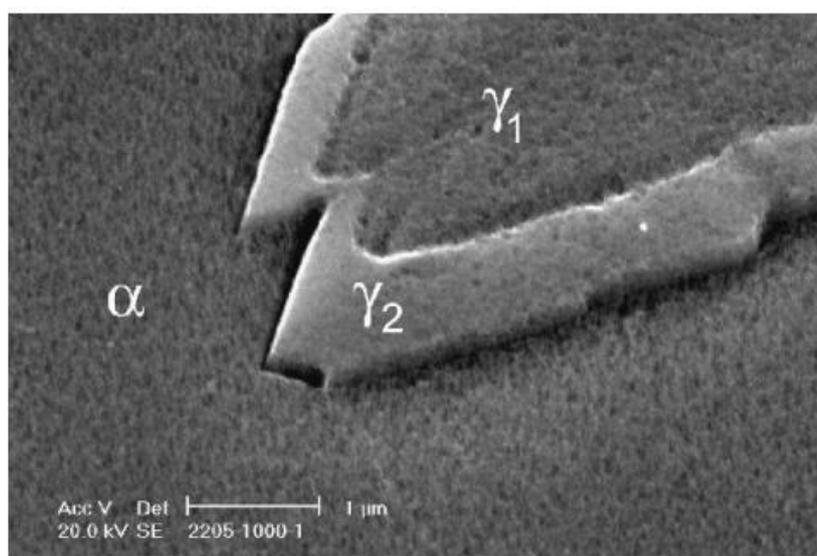


Figura 5 - Formação da austenita secundária (γ_2) crescimento da austenita primária (γ_1) no aço duplex 2205 [7]

O outro modo pelo qual a austenita secundária pode se formar é pela nucleação no interior da ferrita e está associada com a precipitação de nitretos de cromo.

Nos AID com alto teor de nitrogênio presente na austenita, que possui alta solubilidade mesmo em temperaturas mais baixas, durante o resfriamento rápido a ferrita pode se tornar supersaturada em nitrogênio, resultando numa competição entre a formação de nitretos e a precipitação de austenita. A composição química, a taxa de resfriamento e o tamanho de grão da ferrita são os fatores que determinarão qual fase irá predominar. Consumíveis utilizados e procedimentos de soldagem são projetados de modo a permitir e promover a precipitação de austenita, através da adição de elementos de liga austenitizantes, porém nem sempre isto ocorre, especialmente sob altas taxas de resfriamento na ZTA [34].

2.1.6.3. Carbonetos

Os carbonetos se precipitam principalmente na forma de carbonetos de cromo, entre 950 e 1050°C (M_7C_3) ou abaixo de 950°C ($M_{23}C_6$), preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita [21]. Nas regiões próximas aos precipitados ocorre o empobrecimento de cromo, reduzindo a resistência à corrosão [33]. Ambas as transformações ocorrem em intervalos de tempo consideravelmente baixos.

O baixo teor de carbono dos AID reduz a quantidade de carbonetos formados. O nitrogênio funciona como um bom substituto para o carbono, possuindo a mesma influência na resistência das fases, evitando a sensibilização [25].

2.1.6.4. Fase chi (χ)

A fase χ é encontrada em aços inoxidáveis duplex entre 700 e 900°C na interface ferrita/austenita, assim como a fase sigma, porém em menor quantidade. A orientação da estrutura cristalina garante maior continuidade entre esta fase e a matriz ferrítica [25]. A figura 6 mostra de modo esquemático a precipitação da fase chi coexistindo com a fase sigma. Esta característica torna difícil analisar

separadamente o efeito das duas fases, no entanto, ambas são prejudiciais nas propriedades de resistência à corrosão e tenacidade. Análises por EDX realizadas em aço duplex mostram que a composição da fase chi contém elementos de maior número atômico, como molibdênio, comparado à fase sigma, o que a torna identificável utilizando microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, onde a fase aparece com maior contraste que a fase sigma [21,25].

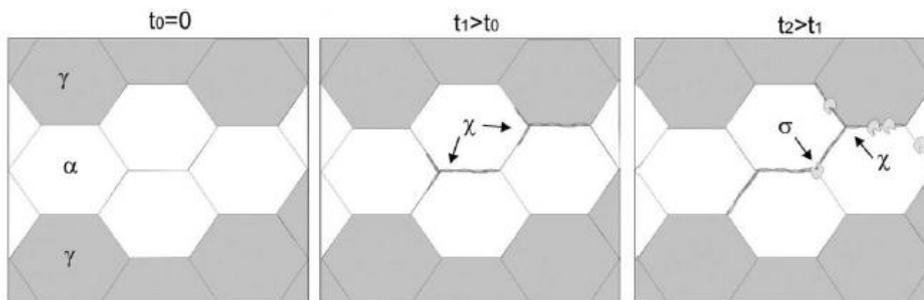


Figura 6 - Precipitação da fase chi [35]

A composição da fase chi é fortemente dependente da taxa de resfriamento [32]. Em resfriamentos lentos a fase apresenta alto teor de molibdênio, acima de 40% em peso. À medida que o resfriamento é feito de forma mais rápida a composição é gradualmente modificada, com teor reduzido de molibdênio e tungstênio devido ao curto tempo para que estes elementos se difundam, porém com maior teor de níquel.

2.1.6.5. Fase α'

É uma fase rica em cromo formada como consequência do gap de miscibilidade no sistema Fe-Cr, no qual a ferrita passa por uma decomposição espinodal e se separa em duas composições diferentes da mesma fase, tornando-se ferrita rica em ferro (δ) e ferrita rica em cromo (α') [25]. A decomposição da ferrita também pode ocorrer fora da região do espinodo, mas ainda dentro do gap de miscibilidade e é relacionado com a nucleação e crescimento da fase α' [21].

Independente do mecanismo de decomposição associado, a fase α' pode elevar a dureza do material e diminuir sua tenacidade, fragilizando a ferrita, estando relacionada com o fenômeno de fragilização a 475°C, temperatura onde há os maiores impactos negativos da fase alfa' nos aços inoxidáveis.

Cromo, molibdênio e cobre são elementos que tem sido comprovadamente responsáveis pela fragilização a 475°C, o que justifica a ocorrência do fenômeno nos AID. Esta fase também está associada com a precipitação de nitretos de cromo, precipitados em forma de agulhas no interior de sua estrutura. [12,25].

2.1.6.6. Fases R e π

A fase Laves (ou fase R) possui estrutura trigonal rica em molibdênio (Fe_2Mo). Geralmente ocorre no material quando exposto por muito tempo entre 550 e 700°C, precipitando tanto intragranular como intergranularmente, sendo esta última forma a mais prejudicial à resistência à corrosão por pites e tenacidade, por conter até 40% de molibdênio, o que causa uma depleção do elemento na matriz [12,21].

A fase π se precipita isotermicamente por volta dos 600°C de forma intragranular e é indesejável por fragilizar o material, reduzindo sua tenacidade e resistência à corrosão, assim como a fase R. Possui estrutura cúbica e é rica em cromo e molibdênio [12, 21].

2.1.6.7. Nitretos

Nitrogênio é adicionado aos aços inoxidáveis duplex para estabilizar a austenita e auxiliar na resistência à corrosão e mecânica. Em teores balanceados de austenita e ferrita, os átomos de nitrogênio entre as fases permanecerão em solução sólida [23].

À medida que o aço é aquecido acima da temperatura de solubilização a fração volumétrica da ferrita aumenta até a microestrutura se tornar completamente ferrítica. Nessas temperaturas a solubilidade do nitrogênio é alta, mas durante o rápido resfriamento a solubilidade cai e a ferrita se torna supersaturada em nitrogênio, levando a uma precipitação de Cr_2N nos grãos de ferrita ou nos contornos de grão ferrita/ferrita e ferrita/austenita. Quanto maior a fração de ferrita maior será a precipitação de nitretos, devido à baixa solubilidade do elemento na fase [13,25].

Resfriamentos rápidos, comuns em ciclos térmicos de soldagem favorecem a precipitação intragranular de nitretos CrN (estrutura cúbica) num primeiro instante, seguido de Cr₂N (estrutura hexagonal) [30].

A presença de nitretos não é vantajosa de modo geral. O composto empobrece a austenita em termos de cromo devido a formação dos nitretos, comprometendo a resistência localizada à corrosão. Apesar desta tendência, certo teor de nitrogênio no aço inoxidável é mantido por auxiliar na formação da austenita no metal de solda, e assim desfavorecer a precipitação dos nitretos caso a fração de ferrita seja elevada, contribuindo para o balanço final das fases [25, 36].

2.1.7. Soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex

As aplicações atuais dos AID com frequência envolvem algum processo de soldagem, seja durante a fabricação de componentes mecânicos ou em sua manutenção, e por isso devem apresentar ótima soldabilidade. Porém, alguns cuidados precisam ser tomados durante a soldagem, para que as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sejam mantidas. O processo de soldagem tem impacto direto nas propriedades mecânicas e de corrosão. Por exemplo, o metal de solda ou a zona termicamente afetada excessivamente ricos em ferrita podem ser prejudiciais para a resistência à corrosão e tenacidade. A presença das fases secundárias nestas regiões também podem ter efeitos negativos, devendo, portanto, ser evitados [41].

É importante controlar as condições de soldagem para que o resfriamento possibilite a formação adequada de austenita, mas seja rápido suficiente para prevenir a precipitação das fases secundárias e formação excessiva de ferrita tanto no metal de solda como na ZTA [11,37].

Os processos convencionais a arco elétrico podem ser aplicados na soldagem dos AID. Entretanto, os processos por atrito, resistência e processos de alta densidade de potência como laser e feixe de elétrons tem aplicação limitada, porque a precipitação da austenita é reduzida devido às altas velocidades de resfriamento. Nesses processos o metal de solda possui excessivo volume de

ferrita, o que pode contribuir para a precipitação de nitretos devido à baixa solubilidade do nitrogênio nesta fase [38, 39].

Algumas recomendações para a soldagem dos aços inoxidáveis duplex considera o controle do aporte térmico, utilização de metais de adição enriquecidos com níquel e gases de proteção apropriados. Estas medidas visam controlar o teor de ferrita em uma faixa adequada de modo a manter a tenacidade e resistência à corrosão. Além disso, estas medidas aliadas ao controle da diluição possibilitam manter o balanço entre as fases [16,37]. Outro fenômeno a ser evitado é a formação das fases secundárias, como a fase sigma e nitretos de cromo prejudiciais para a ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão.

A temperatura de pico, tempo de permanência nesta temperatura e a taxa de resfriamento a partir da temperatura de pico determinam o tempo requerido para difusão dos elementos estabilizadores de austenita e sua consequente formação a partir da ferrita, determinando a razão final entre as fases [40].

A soldagem dos aços inoxidáveis duplex segue recomendações gerais, com algumas especificações exclusivas para cada classe, como tipo de consumível, aporte térmico e tratamentos térmicos.

Resfriamentos muito rápidos podem resultar em teores excessivos de ferrita e formar nitretos em todos os tipos de aços inox duplex, embora a formação da austenita ocorra em temperaturas mais altas, sendo mais crítico nos aços de maior teor de nitrogênio. O resfriamento lento devido a altos aportes térmicos ou sucessivos reaquecimentos a temperaturas de 600 a 1000°C podem, por outro lado, resultar na precipitação de fases indesejadas, especialmente as fases sigma e chi, sendo a primeira um problema mais grave na soldagem de aços com maior teor dos elementos de liga, não sendo esperada a sua precipitação na soldagem do lean duplex, por exemplo [40,41].

Para controlar a microestrutura final, é importante que sejam avaliados durante o processo de soldagem o aporte térmico em função da temperatura de pico e tempo de permanência atingidos, e taxas de resfriamento, além de compatibilizar a composição química do metal de solda utilizado.

2.1.7.1. Aporte térmico e temperatura entre passes

A tabela 3 mostra os valores limites para a temperatura atingida durante os passes e o aporte térmico indicado, para que estes parâmetros não sejam fonte de possíveis efeitos negativos para a microestrutura, recomendados por produtores de aço e de consumíveis, assim como referências de trabalhos anteriores.

Tabela 3 - Valores recomendados para temperatura entre passes e aportes térmicos para os AID 2304 e 2507 [41]

Material	Temperatura Máxima entre passes (°C)	Aporte térmico (kJ/mm)	
		Mín.	Máx.
2304	150/250	0,5	2,5
2507	100/150	0,2/0,3	1/1,5

Os valores apresentados não consideram a eficiência dos processos, porém servem como um guia prático dos limites possíveis permitidos. Valores fora do intervalo mostrado podem ser aplicados quando tratamentos térmicos pós-soldagem são utilizados, enquanto preaquecimentos acima de 150°C (utilizados para evitar formação de trincas ou garantir superfícies limpas) não sejam recomendados para evitar a formação da fase sigma [41].

2.1.7.2. Materiais de adição

Os consumíveis utilizados devem ser escolhidos essencialmente a fim de possuírem composição e propriedades semelhantes ao material de base, em termos de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Esta última é em grande parte função do material de adição e gases de proteção utilizados, que devem possuir teores dos elementos de liga como cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio, similares ou superiores ao metal de base.

Os arames utilizados devem possuir os mesmos elementos de liga que o material a ser soldado, e ainda possui teores mais elevados de níquel, sendo os mais utilizados os tipos 22Cr9Ni3Mo+N e 3Cr7Ni+N para o lean duplex e 25Cr7Ni2Mo+N para o superduplex [41].

2.2. Processo de soldagem por fusão

De acordo com a AWS (American Welding Society), soldagem é o processo de união entre duas partes, por meio da aplicação de calor, com ou sem aplicação de pressão e um material de adição. É utilizada na fabricação e manutenção de peças e equipamentos, principalmente estruturas metálicas presentes em diversos segmentos industriais, principalmente automobilística e petrolífera, entre outras inúmeras aplicações. É um campo bastante amplo na engenharia, pois envolve diferentes processos e princípios, além de diversas áreas de conhecimento, incluindo mecânica, química, metalurgia e termodinâmica [42].

Os processos de soldagem por fusão utilizam fontes de energia química, elétrica ou radiante para gerar o calor localizado na região de união, fundindo o metal de base e metal de adição, produzindo a ligação pela solidificação do metal fundido, figura 7 [42,43].

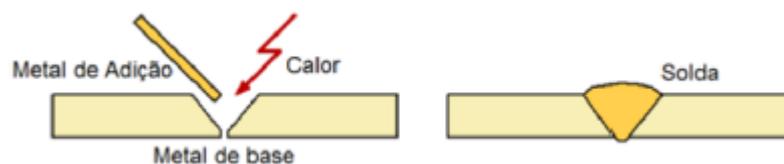


Figura 7 - Representação esquemática da soldagem por fusão [43]

O processo TIG (*tungsten inert gas*) utiliza um eletrodo de tungstênio que não se funde para formar o arco elétrico, e é um dos processos mais limpos, pois usa gases inertes que não irão reagir com o material sendo soldado, e também possui um arco elétrico estável, além de ter deposição de material mais uniforme, com poucos respingos [44].

2.2.1. Gases de proteção

Os gases utilizados durante o processo de soldagem protegem a poça fundida contra contaminantes atmosféricos e oxidação, e podem ter influência significativa no desempenho e características finais da solda. Isto ocorre porque os gases estabilizam o arco elétrico, permitem uma transferência de metal uniforme evitando variações na transferência metálica, afetam a qualidade, eficiência e aplicabilidade do processo, resfriam a tocha e protegem o arame e o metal líquido contra oxidação [45]. O gás de proteção protege material de base e metal de

adição, influencia na largura, profundidade do cordão de solda, tipo de transferência e depósito de metal e composição química final. O conhecimento das propriedades básicas dos gases disponíveis e a seleção correta dos mesmos de acordo com a aplicação podem ser decisivos para um bom resultado, evitando defeitos e problemas, aumentando a qualidade superficial e as propriedades mecânicas da solda [46].

Os gases de proteção utilizados podem ser inertes ou reativos. Gases inertes são os gases que não reagem com o metal líquido da poça de fusão, sendo argônio e hélio os mais utilizados. Os gases reativos são aqueles que podem afetar as propriedades metalúrgicas e mecânicas do metal de solda em função da interação gás e poça de fusão. Os mais utilizados em soldagem são oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono. Durante o processo de soldagem pode-se optar por usar o gás na forma pura, com um único tipo de gás, ou na forma de mistura de gases com diferentes concentrações dos elementos químicos.

As propriedades físicas do gás de proteção são importantes por influenciar diretamente o plasma (gás ionizado onde se sustenta o arco elétrico). As principais propriedades físicas dos gases utilizados em soldagem estão listadas na tabela 4:

Tabela 4 - Propriedades físicas dos gases utilizados para soldagem [46]

Gás	Peso Molecular	Densidade Relativa	Densidade (g/L)	Potencial de Ionização (eV)
Argônio (Ar)	39,95	1,38	1,784	15,7
Dióxido de Carbono (CO ₂)	44,01	1,53	1,978	14,4
Hélio (He)	4	0,1368	0,178	24,5
Nitrogênio (N ₂)	28,01	0,967	12,5	14,5
Oxigênio (O ₂)	32	1,105	1,43	13,2

Dentre elas, o potencial de ionização é um dos parâmetros de maior importância, por influenciar a estabilidade do arco elétrico e a energia necessária para mantê-lo ionizado, o que interfere nas temperaturas alcançadas. Quanto menor for o potencial de ionização, mais facilmente ocorrerá a quebra da molécula do gás para torná-lo um íon, estabilizando o arco mais facilmente.

A condutividade térmica também é um parâmetro importante, e está ligado à transferência de calor gerado pelo arco elétrico para o metal de base. Esta condutividade varia em função da temperatura, e gases com maior condutividade

transferem mais calor e influenciam nas características geométricas do cordão [65].

Geralmente, para se obter uma proteção gasosa adequada em certas aplicações, são necessárias misturas de determinados gases, onde cada gás contribui com suas características específicas no desempenho global da mistura.

Argônio é um gás inerte e assim não reage com os materiais presentes nos eletrodos utilizados em soldagem. Possui baixo potencial de ionização e promove facilmente um arco elétrico. Além disso, possui baixa condutividade térmica e por isso transfere pouco calor ao material, resultando numa transferência metálica do tipo spray, onde pequenas gotas com certa dispersão se formam ao fundir o metal líquido.

O nitrogênio também é considerado um gás inerte, exceto em altas temperaturas, como aquelas atingidas no arco elétrico, quando ocorre reação com o material soldado, sendo isto desejado ou não, de acordo com a aplicação. O nitrogênio normalmente é utilizado com outros gases em certas aplicações, para obter resultados diferenciados [46].

A geometria e as dimensões do cordão de solda podem assumir diferentes características de acordo com o gás de proteção. O argônio puro produz cordões com maior penetração no centro do que nas bordas, devido a sua baixa condutividade térmica, o que mantém a coluna de plasma com maior temperatura no centro do cordão. A mistura de argônio e nitrogênio, ou nitrogênio puro, produz cordões de solda de maior área de seção transversal e uma raiz mais larga, independente dos outros parâmetros de soldagem utilizados [39].

2.3.

Influência do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex

Praticamente todas as famílias de aços inoxidáveis duplex possuem adições de nitrogênio para melhorar a resistência mecânica e à corrosão, e estão presentes entre 0.08 e 0.35%.

A diferença na solubilidade de nitrogênio entre as fases ferrita e austenita de acordo com a temperatura é mostrada na figura 8. A ferrita possui um limite de solubilidade inferior, como mencionado anteriormente, o que favorece a precipitação de fases secundárias e nitretos, e pode também afetar o balanço da

microestrutura bifásica. Quando a microestrutura está balanceada o nitrogênio permanece em solução sólida entre a ferrita e a austenita, mas para altas frações de ferrita, como é encontrado no metal de solda e ZTA após resfriamentos rápidos, o limite de solubilidade na ferrita é excedido, não havendo tempo suficiente para a redistribuição do nitrogênio, ocorrendo a precipitação de nitretos [7].

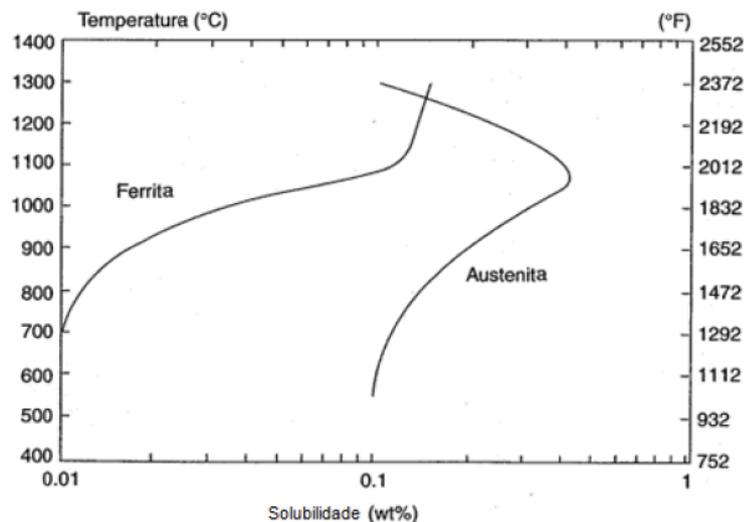


Figura 8 - Solubilidade do nitrogênio na ferrita e austenita [7]

A influência do nitrogênio na resistência a corrosão por pites dos AID chega a ser 16 vezes maior que a do cromo, além de ter um efeito formador e estabilizante da austenita 30 vezes maior que o níquel, podendo assim substituir este elemento, tornando a fabricação mais econômica [47]. Além disso, mesmo presente em pequenos teores (0,1 a 0,3%) consegue melhorar as propriedades mecânicas, elevando o limite de escoamento na temperatura ambiente ou em baixas temperaturas, sem prejudicar a tenacidade e a ductilidade [4,48].

O aço duplex se solidifica como ferrita, e à medida que se resfria sofre a transformação parcial em austenita, conforme mostrado no diagrama Fe-Cr-Ni (figura 9). Elementos estabilizadores da austenita, como níquel e nitrogênio deslocam a linha solvus para temperaturas mais altas como indicado pelas setas no diagrama. Isto promove a transformação ferrita → austenita em temperaturas mais elevadas, tanto do ponto de vista cinético quanto termodinâmico [3,49].

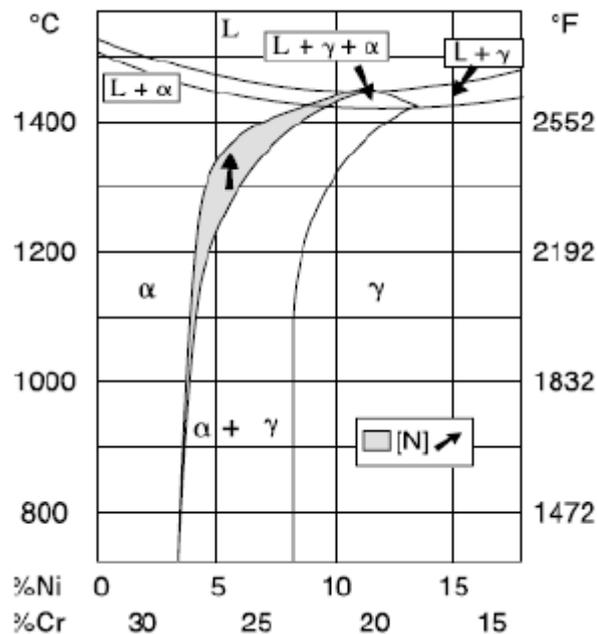


Figura 9 - Diagrama Fe-Cr-Ni [50]

2.3.1. Efeito da adição de nitrogênio no gás de proteção

Nitrogênio possui baixa solubilidade em aços baixo carbono em geral, sendo importante limitar o teor deste elemento nestes aços, e também pode ser absorvido o nitrogênio presente na atmosfera pelo metal de solda durante a soldagem, mesmo com o uso de gases de proteção inertes, que deveriam prevenir por completo a interação da poça com o ar. Já em aços inoxidáveis austeníticos, que suportam maiores teores de nitrogênio, o problema maior durante a soldagem deixa de ser a absorção de nitrogênio, e passa a ser a perda para a atmosfera protetora do arco, resultando em menores porcentagens de nitrogênio no metal de solda. A redução do nitrogênio no metal de solda tem um efeito negativo nas propriedades mecânicas e de corrosão, devendo ser evitado pela adição controlada de nitrogênio por diferentes meios durante a soldagem [4]. A perda de nitrogênio da poça de fusão pode levar a deterioração da resistência à corrosão por pites devido ao alto teor de ferrita e associado à precipitação de nitretos de cromo. A introdução do nitrogênio pode melhorar a resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão de juntas soldadas, devido ao aumento da resistência à corrosão na fase austenita, que é ocasionada pelo nitrogênio dissolvido na mesma, além de reduzir a precipitação dos nitretos [23].

Variações nos parâmetros dos processos de soldagem também podem influenciar no formato do cordão de solda em termos de profundidade e largura, e a geometria pode influenciar no fluxo de nitrogênio no metal de solda, onde a formação de uma área superficial menor minimiza a dessorção do nitrogênio do metal líquido. O menor teor de nitrogênio está presente no centro do metal de solda, e este aumenta na direção do metal de base, devido à diluição. Uma área superficial menor reduz a possibilidade de escape do gás e a maior profundidade contendo metal líquido contribui para a diluição do metal de base, o que assegura um teor de nitrogênio mais próximo do metal de base [10].

O teor de nitrogênio no metal de solda aumenta à medida que o teor de nitrogênio no gás de proteção também aumenta, até atingir uma determinada concentração aproximadamente constante, a qual é dependente da pressão parcial do nitrogênio. Ao atingir esta concentração, pode ocorrer a formação de porosidades na região do metal de solda e ZTA, e a precipitação de nitretos fragilizantes, devendo-se, portanto evitar altos teores de nitrogênio. A concentração mínima para iniciar a formação dos poros dependerá do teor inicial de nitrogênio no metal de base. Em ligas com maiores teores de nitrogênio e elementos ativos superficialmente, o limite de saturação é atingido com menores adições de nitrogênio [4]. Elementos ativos superficialmente, especialmente oxigênio e enxofre, possuem grande influência na dissolução do nitrogênio no metal de solda. A quantidade de nitrogênio absorvido durante a soldagem aumenta na presença de oxigênio, diminuindo as taxas de dessorção de nitrogênio. Foi sugerido [4] que elementos ativos superficialmente, como os mencionados, em áreas disponíveis na superfície, formam uma proteção que retarda e torna mais difícil para o nitrogênio ser adsorvido ou perdido na superfície do metal. A dessorção de nitrogênio diminui com o aumento do teor de enxofre. Em ligas contendo altas concentrações de enxofre ocorre o aumento no teor de nitrogênio no metal de solda, e assim se torna necessário uma menor adição de nitrogênio, pois parte do nitrogênio presente no metal de base é retida no metal, não havendo escape de nitrogênio para a atmosfera.

Na soldagem de aços duplex com diferentes teores de nitrogênio [4], enxofre, cromo e níquel, entre outros elementos (tabela 5), o teor de nitrogênio é considerado baixo quando está na ordem de 10^{-3} , médio N em torno de 0,1% e alto para valores em torno de 0,25%.

O uso de diferentes composições de N_2 adicionadas ao gás de proteção (variando entre 1,09%, 5,3%, 9,8% e 24,5% N_2) influencia no teor final de nitrogênio presente no metal de solda, até certo ponto, onde atinge um valor constante.

Tabela 5 - Composição química dos AID variando o gás de proteção [4]

Liga	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	N
Baixo N, baixo S	24,4	20,1	1,91	1,60	0,075	0,023	0,005
Médio N, baixo S	24,6	19,9	1,89	1,63	0,080	0,023	0,105
Alto N, baixo S	24,3	19,9	1,93	1,63	0,085	0,022	0,24
Baixo N, alto S	24,6	19,5	1,99	1,51	0,087	0,052	0,006
Médio N, alto S	24,5	19,3	1,89	1,61	0,082	0,061	0,097
Alto N, alto S	24,5	19,3	1,90	1,55	0,079	0,049	0,28

A adição de diferentes porcentagens de N_2 e argônio como gás de proteção em soldagem pelo processo laser aumenta o teor de nitrogênio no topo e no centro da seção transversal do cordão de solda. No entanto a utilização de gás de proteção com 100% de nitrogênio permitiu a obtenção de uma microestrutura do metal de solda mais homogênea e o teor de austenita ficou acima de 40%. Gases de proteção contendo Ar e N, onde adições de nitrogênio variaram entre 25%, 50% e 75% também apresentaram melhoras a resistência a corrosão da solda em uma solução contendo 3,5% em peso de NaCl [51].

O uso de nitrogênio no gás de proteção também pode afetar as características geométricas da junta soldada. Ao realizar a soldagem do AID 2205 pelo processo laser [39], mantendo constante os parâmetros do processo, utilizando combinações de Argônio, nitrogênio e hélio como gases de proteção (100% de Ar, He ou N, 33,3% de cada elemento e 50% de dois dos três gases) foi observado que as misturas contendo N_2 produziram juntas soldadas com melhores características geométricas, relacionadas à uniformidade da deposição metálica, ausência de defeitos físicos e largura do cordão. Isto foi justificado pela maior fração de austenita na microestrutura. Dentre as combinações feitas, as de melhores resultados considerando as dimensões do metal de solda é a mistura Ar + N_2 , (50% de cada elemento) que previne ferritização e mantém boas propriedades mecânicas. A utilização de diferentes gases não influenciou a largura da ZTA. O uso de hélio produz menor área na seção transversal, mas não se justifica devido aos altos custos que envolveriam para estas misturas.

A resistência à corrosão por pites de aços hiper duplex aumentou significativamente com a adição de N_2 ao gás de proteção. O material foi solubilizado a $1090^\circ C$ e em seguida soldado. O nitrogênio presente no gás permitiu a dissolução dos nitretos Cr_2N na ferrita, promovendo a difusão de átomos de nitrogênio da ferrita para a austenita, e aumentando a fração desta última no metal de solda e na ZTA. A contribuição do nitrogênio no gás também foi observada na redução da diferença entre o PRE das fases individuais. No material soldado utilizando 5% N_2 no gás de proteção houve a maior transformação de ferrita em austenita. Como o nitrogênio está em solução na austenita, e possui menor limite de solubilidade na ferrita isto leva a formação de nitretos de cromo Cr_2N . Portanto, o teor de nitretos precipitados aumenta com o aumento da fração volumétrica da fase ferrita, conseqüente no maior teor de N, mostrado na figura 10, à esquerda.

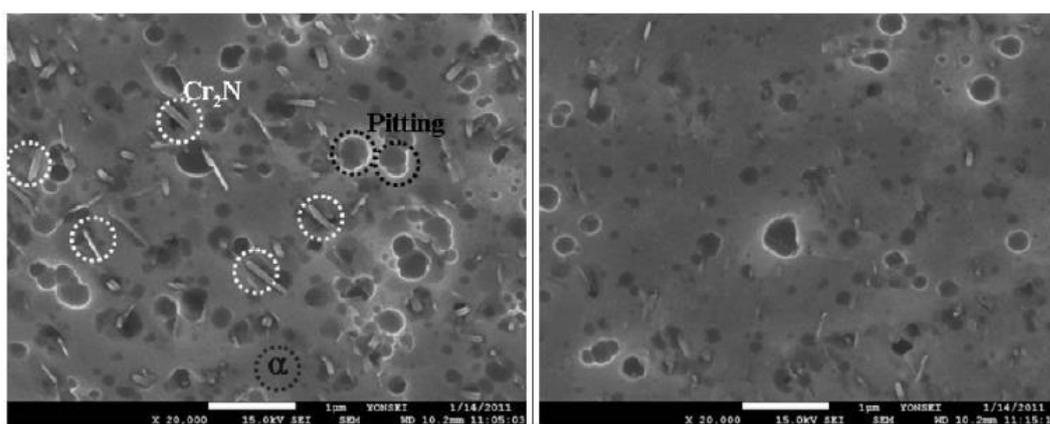


Figura 10 - Precipitação de Cr_2N e presença de pites na ZTA - argônio puro à esquerda; argônio + N_2 à direita [10]

2.3.1.1. Interação gás – metal líquido

Nitrogênio, oxigênio e hidrogênio podem se dissolver no metal de solda durante a soldagem, originado do gás de proteção, da atmosfera ou dos consumíveis utilizados, e podem afetar o aspecto final da região soldada, formando óxidos, porosidades, trincas, ou ainda, difundindo na microestrutura.

Algumas reações químicas ocorrem na interface entre a atmosfera gasosa e o metal líquido, incluindo a dissolução do nitrogênio e a formação de novos compostos [44].

O nitrogênio toma a forma molecular (N_2), e entra em solução no metal líquido pela seguinte reação:



Onde \underline{N} se refere ao nitrogênio em solução no metal líquido, e $N_2 (g)$ ao nitrogênio diatômico.

Em teoria, a solubilidade de equilíbrio do nitrogênio, a temperatura constante, em ligas ferrosas obedece a Lei de Sievert, que afirma que a concentração do elemento dissolvido num líquido é proporcional à raiz quadrada de sua pressão parcial [4,10] (pressão que o gás teria se ocupasse o volume onde está contido sozinho, não em mistura) [52].

$$N=K (pN_2)^{1/2} \quad (3)$$

Onde N é o teor de nitrogênio dissolvido no metal de solda, K é a constante de reação e pN_2 é a pressão parcial no gás de proteção

Os processos de soldagem a arco elétrico são complexos e envolvem um grande número de variáveis, que são desconsideradas na formulação da lei de Sievert. Durante a soldagem, parte das moléculas de N_2 podem se dissociar, ou até mesmo se ionizar, devido as altas temperaturas do plasma, e o nitrogênio atômico pode se dissolver no metal líquido. A lei de Sievert, apesar de não considerar todos os parâmetros envolvidos em um processo de soldagem, ainda é utilizada de forma eficaz para prever o comportamento do nitrogênio no metal líquido. Foi mostrado que o limite de solubilidade e o teor de nitrogênio no metal de solda e na ZTA são proporcionais à pressão parcial no gás de proteção devido ao aumento da pressão parcial do gás nitrogênio o qual minimiza a dessorção do nitrogênio durante a soldagem, mesmo que a lei de Sievert não seja obedecida [10].

Esta lei estipula a existência de uma relação linear entre a solubilidade do nitrogênio no metal líquido e a raiz quadrada da pressão parcial no nitrogênio em contato com o líquido, sugerindo que o limite de solubilidade do nitrogênio nas ligas pode ser aumentado através do acréscimo da pressão parcial do gás N_2 no metal líquido. Esta abordagem tem sido proposta [53] para reduzir as perdas de nitrogênio, e para evitar a porosidade induzida durante a soldagem de aços inoxidáveis contendo nitrogênio.

A adição de nitrogênio, sob condições normais de soldagem, ao gás de proteção aumentaria a solubilidade de nitrogênio na poça de fusão e reduziria a perda do elemento.

Nos processos de soldagem por fusão, a fase plasma reside acima da poça de fusão. Esta fase é composta por gás ionizado que se comporta de modo diferente comparado a um sistema gás-metal. Quando o nitrogênio molecular, por exemplo, é transformado pela fase plasma, ele pode se dissociar, ionizar ou se tornar eletricamente condutor e reativo.

O teor de nitrogênio de materiais soldados em atmosferas contendo nitrogênio no gás de proteção a baixas pressões parciais é proporcional a raiz quadrada da pressão parcial no plasma, como mostra a figura 11, numa relação linear como defendido pela Lei de Sievert (curva (1) aquecimento indireto por plasmatron; (2) aquecimento direto por plasmatron; (3) aquecimento direto por arco elétrico; (4) aquecimento por indução). Porém, foi reportado [53] que as concentrações de nitrogênio medidas em materiais expostos a baixas pressões parciais foram maiores que as previstas pelos cálculos utilizando a equação. Além disso, para pressões parciais maiores, o teor de nitrogênio atingiu um nível de saturação máximo, independente do aumento da P_{N_2} , deixando de seguir a relação.

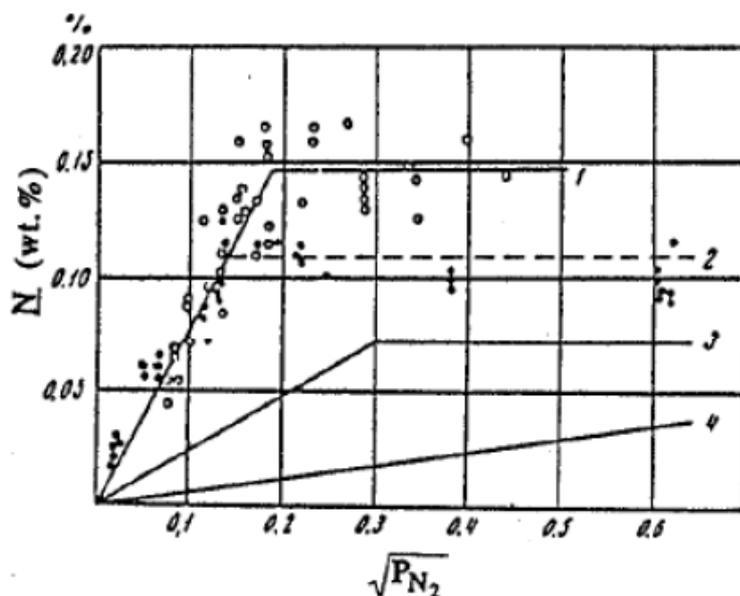


Figura 11 – Isotermas do comportamento nitrogênio vs. pressão parcial [53]

2.3.1.2.

Cinética da absorção e fuga do nitrogênio durante a soldagem

A maior parte dos modelos termodinâmicos estudados para a avaliação da absorção e dessorção do nitrogênio durante a soldagem foram realizados para aços

carbono ou baixa liga, que possuem composições químicas bastante diferentes dos AID. Maiores teores de cromo podem influenciar a entrada e saída do nitrogênio através do aumento do limite de solubilidade deste elemento no aço [4], portanto mais nitrogênio pode ser dissolvido durante a soldagem, e as taxas nas quais as reações ocorrem são maiores. O efeito do nitrogênio presente no gás de proteção, no metal base, e a concentração dos elementos superficialmente ativos na absorção e dessorção do nitrogênio, irão influenciar a cinética dos fenômenos que podem dar fuga ao nitrogênio presente na poça de fusão. O modelo e as equações descritos em estudos anteriores [4] consideram as diferentes formas pelas quais o nitrogênio pode ser absorvido ou perdido durante a soldagem.

O nitrogênio pode entrar na poça de fusão através de duas fontes:

-pela atmosfera do arco, na forma monoatômica e diatômica das moléculas presente no plasma;

-pelo nitrogênio presente no metal base que se funde, através da interface da poça de fusão durante a soldagem.

O nitrogênio dissolvido é removido da poça de fusão devido à recombinação de suas moléculas para formar N_2 que podem escapar para a atmosfera, ou ainda por causa da superfície de solidificação (região oposta à frente de fusão) do metal de solda que contém nitrogênio.

2.3.2.

Influência do número de passes e ciclos térmicos

A formação excessiva de ferrita no metal de solda em aços superduplex devido à perda de nitrogênio durante a soldagem resulta na redução da resistência mecânica e à corrosão. Durante a soldagem por TIG do aço SAF2507 [11], os teores de cromo, níquel, molibdênio e manganês presente no metal de solda não alteraram significativamente, mesmo com os múltiplos ciclos térmicos e fusões que o material sofre. O nitrogênio, porém, mostrou tendência a escapar da poça de fusão. Após 4 passes o teor de nitrogênio reduziu de 0,28% para 0,17% e 0,10%, na soldagem realizada tanto com baixo como com alto aporte térmico, indicando portanto que o nitrogênio pode escapar da poça de fusão mesmo em baixos aportes térmicos.

O balanço entre as fases nos AID depende do teor inicial de nitrogênio e das taxas de resfriamento as quais o aço é submetido. Altas taxas de resfriamento resultam em maiores teores de ferrita já que a formação de austenita é restrita por não haver tempo suficiente para difusão [41]. A formação de nitretos também é facilitada uma vez que um menor número de átomos de nitrogênio pode difundir na austenita. A supersaturação de nitrogênio e a conseqüente formação de nitretos ocorrem na ferrita com a diminuição da temperatura. A soldagem realizada com alto aporte, por outro lado, leva a menores velocidades de resfriamento que pode causar a formação de compostos intermetálicos, como as fases sigma e chi [11].

A perda de nitrogênio gera uma estrutura com maior teor de ferrita e com grãos mais grosseiros, além da precipitação de nitretos. Foi observado [11] que o aumento no número de passes aumenta não apenas a fração volumétrica da fase ferrítica, como também a precipitação de nitretos. A perda de nitrogênio deve ser minimizada pelos motivos já mencionados, que podem reduzir as propriedades do material. Porém é possível obter níveis aceitáveis de ferrita para até dois passes de acordo com o aporte térmico utilizado. Tem sido sugerido que a soldagem dos aços duplex deve ser realizada visando evitar a perda de nitrogênio, seja utilizando nitrogênio nos gases de proteção ou metais de adição, se necessários [11].

Em processos de alta densidade de energia, como o laser, o nitrogênio escapa no vapor metálico que sai do furo passante “*keyhole*” formado nestes processos. Com a utilização de N₂ puro como gás de proteção a pressão parcial do nitrogênio em volta da poça apresentou uma melhora e o gradiente de N do líquido para o gás se tornou negativo, alterando a direção do movimento do nitrogênio na interface, fazendo com que este entre na poça.

De acordo com o diagrama Fe-Cr-Ni a linha solvus da ferrita-austenita é deslocada para maiores temperaturas pelo nitrogênio [3,51], promovendo a transformação ferrita → austenita.

A adição de nitrogênio no gás de proteção, em teores de 25%, 50%, 75% e 100% (figura 12), aumenta o teor de austenita em relação ao teor inicial. Foi observado que para todas as amostras com mesmo aporte térmico de 3kJ/mm, apenas a composição do metal de solda parece influenciar a microestrutura final [51].

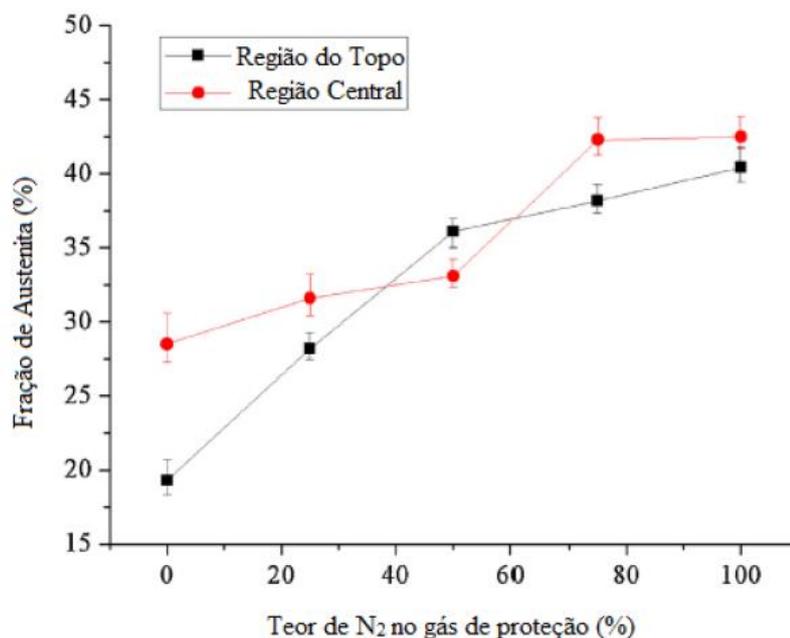


Figura 12 - Teor de austenita em diferentes regiões do metal de solda x teor de nitrogênio no gás de proteção [51]

Relato sobre a perda de nitrogênio no metal de solda inoxidável durante soldagem [54] utilizando diferentes aportes térmicos, comprimentos de arco (2,5 e 5 mm) e composições de gás de proteção (Argônio com adições de 2%, 5% e 8% N₂) [54] mostrou que mesmo baixas adições de nitrogênio contribuem para aumentar o teor de nitrogênio na ZTA.

No entanto, a utilização de alto aporte térmico faz com que haja mais material sendo fundido, e o fluxo de nitrogênio no arco não é suficiente para manter a alta concentração. Isto se deve a diluição que ocorrerá, e ao aumento da área de interface entre o gás de proteção e a poça de fusão [54].

2.3.3. Precipitação de nitretos

Para assegurar todas as vantagens associadas à adição de nitrogênio nos AID o nitrogênio deve estar em solução na matriz. Em excesso o nitrogênio tende a causar porosidade ou formar nitretos fragilizantes [4]. Aços inoxidáveis de um modo geral formam nitretos quando envelhecidos entre 500 e 1050°C, resultando na redução da resistência à corrosão [69]. A queda na resistência à corrosão na liga 12Cr1,8Ni0,1C [55] com teores de nitrogênio muito inferiores aqueles normalmente presentes em AID, foi atribuída à precipitação de nitretos. A relação

entre a formação de Cr_2N e a corrosão em função da composição química mostra que em ligas com maior teor de nitrogênio os nitretos se precipitam mais rapidamente nos contornos de grãos. Entretanto, em ligas com maior teor de nitrogênio (1,07%p N), observou-se maior resistência ao aparecimento de pites, mostrando um efeito benéfico do elemento.

A presença de nitrogênio pode ser vantajosa desde que os tratamentos empregados sejam controlados, de modo a manter a proporção de fases e não ultrapassar os limites de solubilidade do material [36].

Na avaliação da relação entre a precipitação de austenita secundária e de nitretos de cromo em alguns tipos de aços duplex [34] foram observadas diferentes morfologias dos nitretos (figura 13). Os nitretos intragranulares exibiram morfologia de pequenos bastões alongados (a). Isto se deve a maior coerência da interface nitreto/ferrita ao longo de seu comprimento e à tentativa de reduzir a energia, minimizando as interfaces de alta energia do precipitado [34,70]. Porém, outro tipo de morfologia foi observada para os nitretos maiores ainda no formato de bastões, porém as extremidades desses nitretos mostraram uma bifurcação (b). Ao atingir certo diâmetro, a energia superficial nas extremidades do precipitado se torna muito elevada, e os nitretos maiores dão origem a essa bifurcação a fim de minimizar esta energia na superfície.

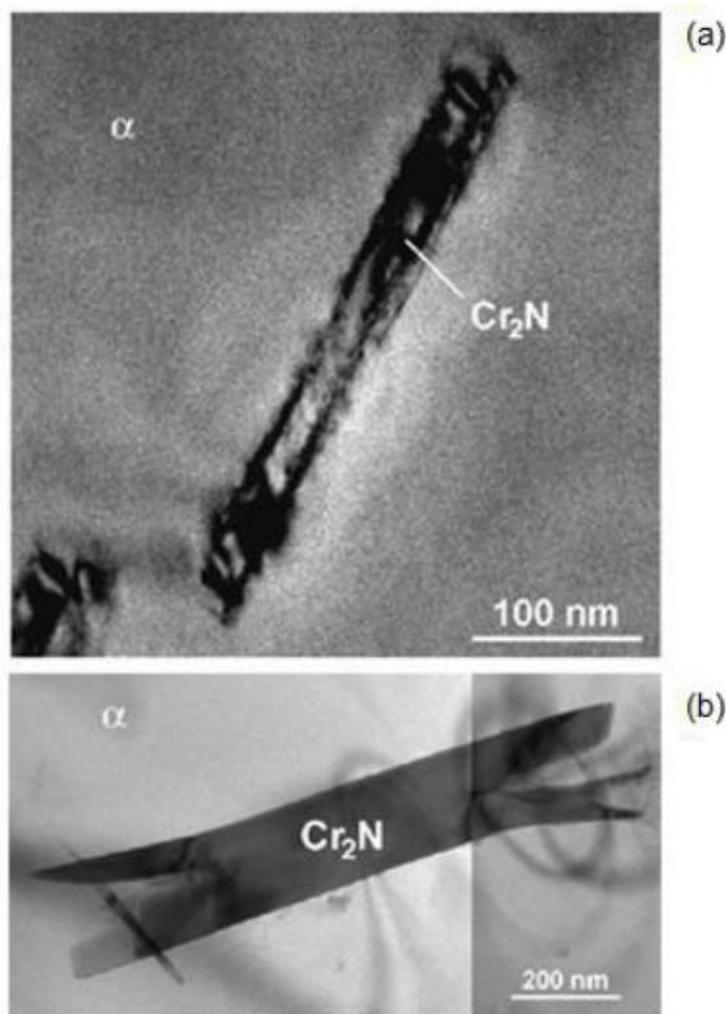


Figura 13 - Morfologia dos nitretos precipitados no aço SAF 2304 [34]

2.3.4.

Influência da adição de nitrogênio na formação de austenita secundária e resistência à corrosão por pites

A formação de austenita secundária é um problema comum de ocorrer na soldagem, especialmente quando múltiplos passes são aplicados, levando a redução da resistência à corrosão quando comparado aos mesmos aços na condição de não soldados ao serem aplicados em ambientes agressivos [49].

Na soldagem de duplex utilizando apenas argônio como gás de proteção foram observados [49] três tipos de austenita no metal de solda (austenita de contornos de grãos, austenita Widmanstätten e precipitada intragranularmente), sendo o tipo predominante a austenita intragranular, indicando que a transformação ocorreu a baixas temperaturas. Já na soldagem utilizando teores de nitrogênio entre 0,5% e 7,5% na mistura do gás de proteção a morfologia de maior

fração no metal de solda foi a austenita Widmanstätten, indicando que a transformação ocorreu a temperaturas elevadas e que houve um aumento na fração volumétrica de austenita na microestrutura, tanto maior quanto a adição de nitrogênio. Este aumento se deve ao efeito estabilizador do nitrogênio, e também a energia que o gás proporciona ao arco por ter maior potencial de ionização, e consequentemente menor taxa de resfriamento [49].

O depósito de um segundo cordão sobre o primeiro altera a microestrutura de parte do primeiro passe e desenvolve uma ZTA dentro dele, além de reaquecer ZTA já formada, onde ocorre a transformação de austenita secundária devido aos ciclos térmicos aplicados na região [49]. A presença desta austenita aumentou os potenciais de corrosão do metal de solda, comparados aos potenciais da soldagem realizada com apenas um passe. Nas soldagens realizadas usando nitrogênio a resistência à formação de pites da ZTA aumentou, mesmo com o aumento das taxas de corrosão generalizada [49].

A austenita secundária se forma a partir da ferrita através da dissolução de nitretos de cromo, reduzindo o teor de nitrogênio na ferrita e produzindo uma austenita secundária com teor de nitrogênio superior ao da ferrita, sendo este teor de nitrogênio inferior ao teor na austenita primária. Portanto, deve-se esperar que a formação de pites ocorra na ferrita, não na austenita secundária [49]. Deste modo a formação de uma maior fração volumétrica da austenita secundária indica ser benéfica em relação à resistência a corrosão por pites. Entretanto, de acordo com a temperatura de transformação, a austenita secundária possui baixo teor de nitrogênio, e por isso, possui baixa resistência à corrosão.

2.3.5. Crescimento cooperativo entre γ_2 e Cr_2N

Na condição recozido os AID retêm praticamente todo o nitrogênio em solução sólida dentro da austenita, devido à alta solubilidade e baixa difusão na fase. Assim, à medida que a microestrutura ferritizada após a soldagem é resfriada, ela se torna supersaturada em nitrogênio. Quando o material é reaquecido devido ao aporte térmico dos passes seguintes, as precipitações de austenita secundária e de Cr_2N podem competir entre si. Geralmente os nitretos não são fases estáveis nas temperaturas onde a austenita secundária se precipita.

Entretanto, ainda há nitretos remanescentes na microestrutura metaestável após o reaquecimento a altas temperaturas devido aos curtos tempos de permanência e alta taxa de resfriamento [23].

Foi proposto com base na caracterização e análise química da microestrutura que o crescimento cooperativo entre γ_2 e Cr_2N [23] sugere a hipótese que inicialmente o Cr_2N nucleia heterogeneamente na ferrita supersaturada em nitrogênio, o que é facilitado pelas interfaces de baixa energia. O crescimento dos nitretos causa o empobrecimento de cromo e enriquecimento de níquel em volta da ferrita, e fornece então condições favoráveis para a precipitação de austenita secundária. Assim, a austenita secundária irá possuir menor teor de cromo e mais níquel que a austenita original. A grande concentração de nitrogênio proveniente da ferrita supersaturada fornece o nitrogênio necessário para que os nitretos se formem em direção aos grãos de ferrita. Porém, a difusão do cromo e níquel, que são elementos mais pesados, é um fator que limita o crescimento do Cr_2N , devido à baixa difusão. Deste modo, a austenita secundária intragranular precipita no interior do nitreto e cresce na direção da ferrita supersaturada (figura 14). Além disso, parte da austenita secundária intergranular pode se juntar à austenita primária e cresce na direção da ferrita supersaturada, sem a necessidade de difusão [23].

Quando as temperaturas atingem 950°C o Cr_2N remanescente se torna instável e se dissolve, e o cromo presente pode enriquecer o núcleo da austenita secundária, na difusão de curto alcance do elemento. O nitrogênio, por sua vez, difunde a distâncias maiores e se espalha pela austenita secundária.



Figura 14 - Crescimento cooperativo entre γ_2 e Cr_2N [23]

2.4. Distribuição dos elementos de liga entre as fases

No metal de base os elementos estabilizadores de ferrita se concentraram nesta fase, assim como níquel e nitrogênio se concentraram na austenita, como esperado. No metal de solda e na ZTA, porém, esta distribuição não é tão aparente, podendo haver segregação dos elementos seguindo a estrutura dentrítica que solidifica. Geralmente a solidificação ferrítica nos AID ocorre como crescimento epitaxial de grãos ferríticos e o crescimento dentrítico é controlado pelo gradiente térmico. Esta formação dentrítica poderia levar a segregação de elementos metálicos, condição onde o cromo é uniformemente distribuído no metal de base, enquanto níquel, manganês, molibdênio e silício são concentrados na região interdentrítica. O nitrogênio permanece na austenita [23].

A austenita Widmanstätten possui menor teor de cromo, molibdênio e nitrogênio que a austenita de contorno de grão, porque se forma em temperatura menor, quando a maioria dos elementos já foi consumido pela austenita de contorno de grão, que é mais rica em níquel. Foi observado [23] que a austenita intragranular exibe um teor levemente menor de cromo e molibdênio, e maior níquel que a austenita primária. A austenita secundária mostrou maior teor de níquel, mas um teor significativamente menor de cromo e molibdênio. Porém, ambas a austenita primária e secundária mostraram maior teor de nitrogênio comparado à ferrita.

2.5. Efeito da composição do metal de adição na microestrutura

Durante a soldagem dos aços inoxidáveis duplex são usados metais de adição altamente ligados contendo um teor de 2 a 4% maior de níquel quando comparado ao material de base para obter boas propriedades no metal de solda [1,56]. Este acréscimo é necessário para promover a formação de austenita durante o resfriamento. Materiais de adição com teor de níquel equivalente ao metal de base só são utilizados quando é realizado tratamento térmico posterior à soldagem. Soldagens realizadas sem material de adição ou com grande diluição do metal de adição podem resultar na fragilização do metal de solda, com um grande volume de ferrita [1]. A composição química, em particular o teor de níquel, é

altamente efetiva na influência e controle da microestrutura balanceada, sendo superior inclusive a taxa de resfriamento do processo [56]. Isto ocorre porque a presença de elementos austenitizantes no material de adição, como níquel e nitrogênio, afetam principalmente a tenacidade, mas não influenciam na dureza.

Mantendo fixos todos os parâmetros de soldagem e variando apenas a composição química do metal de adição é possível comparar o efeito dos elementos na microestrutura final, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão. Arames com maior teor de níquel auxiliam na manutenção da austenita, reduzindo o desbalanceamento da microestrutura. Outro impacto está na menor perda de massa devido à menor taxa de corrosão localizada. Metais de adição contendo outros elementos de liga como cobalto, vanádio, titânio, nióbio e tungstênio podem influenciar no aumento do tamanho de grão e no coalescimento da austenita secundária [56].

2.5.1.

Efeito da adição de níquel e sua combinação com o nitrogênio

A adição de níquel aos AID contribui diretamente para o balanço das fases, sendo um elemento essencial para melhorar a resistência a corrosão por pites, e promover a formação da austenita. A presença de níquel em diferentes teores (5%, 7%, 9% e 13%) pode influenciar de forma positiva o comportamento em ambientes clorídricos de diferentes aços duplex, todos com o mesmo teor de cromo (22% em peso). A taxa de corrosão uniforme em todos os aços observados [57] foi semelhante, pois é controlada pela composição e fração das fases presentes, porém a resistência a pites mostrou diferenças significativas e isto também se deve ao teor de níquel presente na liga, embora o níquel não seja considerado na fórmula do PREN, mostrada anteriormente. A maior resistência a corrosão uniforme de um modo geral foi obtida para o aço SAF 2209 (22% Cr – 9% Ni), no entanto a liga 2213 (22% Cr – 13% Ni) apresentou a maior resistência a corrosão por pites, devido ao maior teor de níquel. A adição do níquel é justificada devido a sua influência na transformação das fases, refinamento da microestrutura e diferentes tipos de filmes passivos que se formam, com diferentes cinéticas de formação e teores de níquel presentes [57].

Em processos de baixo aporte térmico e altas taxas de resfriamento, como o laser, o metal de solda e a ZTA podem conter um teor de ferrita acima do desejado, e menores valores nas principais propriedades do material. Para alcançar o balanço de fases ideal, estes processos podem utilizar diferentes tipos de fontes de nitrogênio e níquel [3]. Na soldagem pelos processos de feixe de elétrons e laser, foram utilizados metais de adição com teor de níquel de 8,67%, teor maior que o metal de base com 5,98%, e uma mistura contendo 4% de N₂ adicionado ao argônio. Os resultados mostraram que na soldagem autógena a fração volumétrica da fase austenítica na zona fundida foi maior, especialmente na soldagem realizada com o processo de feixe de elétrons. A austenita formada nesse processo foi essencialmente intragranular, enquanto na soldagem autógena realizada a laser houve uma fração, ainda que pequena das três formas da fase austenita.

Utilizando níquel e nitrogênio no metal de adição durante as soldagens o volume de ferrita foi reduzido, uma vez que estes elementos alteram a posição da linha solvus, como foi mostrado na figura 9 [50], onde as duas linhas solvus confinando a região de duas fases estão praticamente paralelas, mesmo em altas temperaturas. Isto implica que a fração de austenita em equilíbrio em temperaturas mais baixas é igual às temperaturas maiores, e assim, não aumenta com a redução da temperatura. Portanto, a fração de austenita em equilíbrio pode ser facilmente alcançada mesmo com altas taxas de resfriamento com a adição de nitrogênio, que promove a reformação da austenita em maiores temperaturas.

Com a utilização de revestimentos em pó e filmes finos a base de níquel, aplicados na superfície antes da soldagem foi obtido um menor teor de ferrita [3]. O elemento de maior influência no deslocamento da transformação da austenita para altas temperaturas foi o nitrogênio, além de influenciar sua morfologia, especialmente na formação da austenita Widmanstätten [3].

A dureza tanto do metal de solda quanto da ZTA não se mostraram sensíveis às proporções entre ferrita e austenita, nem a adição de níquel e nitrogênio. Nos testes de impacto a tenacidade também se manteve próxima para todas as condições produzidas. Entretanto, os testes conduzidos a -40°C mostraram que o balanço de fases influencia a tenacidade em temperaturas baixas [3]. Perto da temperatura de transição dúctil-frágil o material possui menor tenacidade, e isto é fortemente influenciado pelo maior teor de ferrita presente. Nos metais de solda

onde houve adição de nitrogênio a fratura foi de forma dúctil, comprovando a maior tenacidade mesmo para baixa temperatura [3].

É importante ressaltar que a adição de nitrogênio no gás de proteção tem sido utilizada como uma alternativa ao níquel devido ao seu efeito superior como um elemento austenizante.

O nitrogênio eleva a resistência mecânica, além de ser benéfico para a resistência a corrosão por pites e por frestas em ambientes clorídricos. Porém, a solubilidade do elemento nos aços é um fator limitante a sua aplicação. Esta solubilidade pode ser aumentada pela adição de manganês e molibdênio, devendo ser observado, porém, que este último favorece o crescimento da ferrita e também da fase sigma, que podem deteriorar a tenacidade e resistência à corrosão.

As adições de cromo e nitrogênio durante a fabricação dos aços podem favorecer trincas à quente durante as operações de forjamento e fundição, além da possibilidade de macrosegregação dos elementos [57]. Devido a estas limitações, formas alternativas de adição dos elementos de liga devem ser priorizadas.

3 Materiais e Métodos

O objetivo desta dissertação de mestrado foi estudar os efeitos da presença do nitrogênio no gás de proteção na soldagem de aços lean duplex (SAF 2304) e superduplex (SAF 2507). Estes efeitos foram estudados para dois tipos soldagem TIG, com metal de adição e autógena, com um e dois passes, e com dois tipos de gás de proteção, Ar e Ar + N₂, mantendo constante o aporte de calor para todas as soldagens realizadas. Foi avaliado também o efeito da presença de níquel do metal de adição, em soldagens com e sem a presença do nitrogênio no gás de proteção. Foram observadas as transformações de fase ocorridas no metal de solda (MS) e na zona termicamente afetada (ZTA), assim como influências na resistência mecânica e à corrosão em meio contendo cloreto.

3.1. Materiais e amostragem

Os aços utilizados para este estudo foram os aços inoxidáveis lean duplex SAF 2304 e o superduplex SAF 2507, ambos fornecidos na forma de chapa com 9 e 10 mm de espessura, respectivamente. As chapas do aço inoxidável lean duplex foram cortadas com dimensões de 150 x 300 mm, e as chapas de superduplex 2507 com dimensões de 210 x 300 mm.. O material de adição foi o arame Sandvik 22.8.3.L, com 1,2 mm de diâmetro. As composições químicas obtidas com a análise química, de acordo com a norma ASTM A751-11 [58] para os dois aços na condição de como recebido e para o metal de adição estão na tabela 6.

Tabela 6 - Composição química do SAF 2304, SAF 2507 e 22.8.3L (%)

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N
SAF 2507	0,026	0,3	0,86	25,6	6,4	3,54	0,22
SAF 2304	0,027	0,338	1,38	23,09	4,96	0,182	0,12
22.8.3.L	<0.02	0.5	1.6	23	9	3.2	0.16

3.2. Metodologia Utilizada

3.2.1. Caracterização metalográfica e contagem de fases

A fração volumétrica de cada fase, ferrita e austenita, foi avaliada na condição de como recebido (CR) e após soldagem. Amostras na condição de CR foram retiradas da seção longitudinal das chapas para ambos os aços e preparadas metalograficamente utilizando o método convencional de lixamento (100-1200 grit) e polimento (6 μ m, 3 μ m e 1 μ m) usando etanol 98% como fluido lubrificante. Tanto as amostras de material na condição de CR quanto após soldagem foram atacadas superficialmente utilizando a solução de Behara (10 ml de HCl, 0,35 gr de K₂S₂O₅ em 70 ml de água destilada) durante 8 segundos a temperatura ambiente. Esse ataque revela os contornos de grão e diferencia a ferrita da austenita, onde a austenita aparece em um tom mais claro e destacado em um fundo escuro (matriz ferrítica) [59,60].

3.2.1.1. Caracterização e contagem de fases do metal de base

As micrografias foram adquiridas por microscopia ótica utilizando um microscópio marca ZEISS modelo Axioplan2 imaging, usando a câmera marca ZEISS modelo AxioCam HRc e o software AxioVision 4.8.2. As imagens foram processadas utilizando o software *Fiji* para correções de brilho, contraste e ruídos, e posteriormente para a segmentação (divisão da imagem em duas regiões diferentes de acordo com o tom de cinza) das áreas de interesse, com a identificação dos contornos de grão. Após o processamento, foram calculadas as frações de áreas claras (austenita) e escuras (ferrita), mostradas na figura 15.

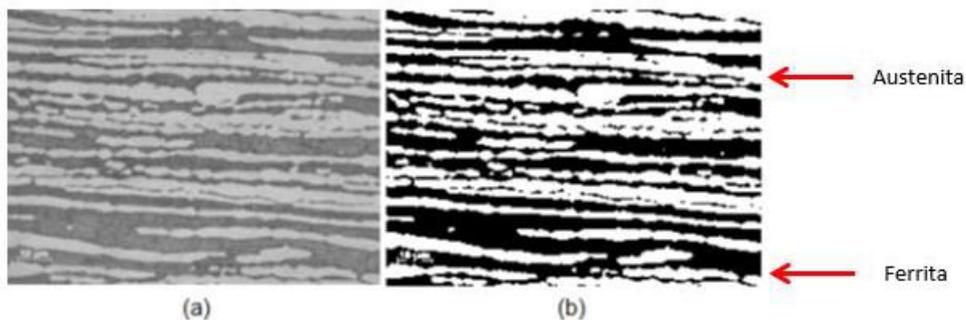


Figura 15 - Exemplo de micrografia do metal de base antes e após processamento utilizado para a contagem de fases

3.2.1.2. Caracterização e contagem de fases da ZTA

Para a contagem de fases presentes na região da ZTA a aquisição de imagens de cada região (inicial e final do cordão) foi realizada com o aumento de 500X em campo claro, e foram obtidas 20 imagens para cada região. As imagens foram processadas para correções de contraste entre as fases para que a segmentação fosse a mais exata possível, destacando apenas os grãos de austenita (fase mais clara), exemplificados na figura 16.

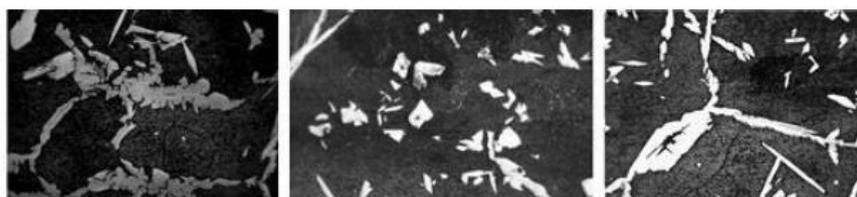


Figura 16 - Realce de contraste para contagem de fases na ZTA

Um segundo ataque foi utilizado nas amostras dos corpos de provas soldados para identificar a presença de precipitação de nitretos. A preparação metalográfica das amostras foi realizada de forma semelhante à anterior. O ataque foi executado com solução de 40% HNO_3 em água destilada, aplicando um potencial de 1,2 V por 2 minutos.

3.2.1.3. Quantificação de fases utilizando ferritoscópio

Outro procedimento rápido e não destrutivo na identificação da quantidade de ferrita presente é o ferritoscópio, o qual mede a porcentagem da fase ferromagnética no aço. O aparelho induz um campo magnético que oferece como resposta uma tensão elétrica ao interagir com o material, e esta é convertida em

um valor percentual onde a interação é mais forte. A limitação desta técnica está na região de interesse, já que é um método de análise superficial. Deste modo, apenas a região do metal de solda e metal de base foram analisadas, já que devido à profundidade, é difícil identificar apenas a região da ZTA para fazer a contagem.

Foi utilizado ferritoscópio o marca Fischer MP30 (figura 17), e foram feitas 10 medições para cada amostra, no topo do cordão de solda.



Figura 17 - Ferritoscópio

3.2.2.

Processo de soldagem

A soldagem foi realizada utilizando uma máquina TIG mecanizada, apresentada na figura 18, que opera de forma automática a partir de parâmetros configurados. O equipamento possui uma tocha com ponta de porcelana onde é fixado o eletrodo de tungstênio não consumível, posicionado ortogonalmente à chapa. Este eletrodo se movimenta na direção vertical por meio do movimento de servomotores para o controle do comprimento do arco elétrico e ajustes automáticos na tensão elétrica. Através de um sistema autônomo a tensão do arco é identificada e são feitas correções de distância entre o eletrodo e a peça, para manter a tensão desejada de acordo com os parâmetros informados. Assim, independente das possíveis diferenças de espessura, rugosidade e variações de altura presente na peça, a máquina mantém a todo instante a tensão constante.

Diferente do processo TIG tradicional onde a tocha se movimenta e as peças a serem unidas permanecem estacionárias, neste equipamento é utilizada uma

mesa que se movimenta num movimento de rotação, onde as peças são fixadas. Assim, a velocidade de soldagem é dada pela velocidade de rotação da mesa, proporcional ao seu raio de curvatura (distância do centro da mesa até a posição onde se dá o contato entre a peça e o eletrodo).

Ao configurar os parâmetros desejados e posicionar a peça na mesa, o equipamento inicia de forma automática o processo de soldagem, começando com o gás de purga para limpeza e purificação da atmosfera do processo, seguido da abertura do arco elétrico, do movimento da mesa e alimentação do arame. Para desligar e interromper a soldagem, esta mesma sequência ocorre de forma inversa. Durante o processo é possível ajustar os valores de tensão e corrente manualmente, para possíveis correções nos parâmetros, evitando vibrações.



Figura 18 - Partes principais da máquina TIG

Os principais parâmetros controlados durante o processo através do painel de controle da máquina (figura 19) são listados a seguir:

- Tensão elétrica;
- Corrente (subida, pico, média);
- Velocidade de soldagem (velocidade de rotação da mesa);
- Passo – distância para iniciar o próximo cordão de solda, ao finalizar o anterior.
- Velocidade de alimentação do arame;
- Tempo de purga do gás.



Figura 19 - Painel de controle da máquina TIG

A superfície do metal base foi lixada para limpeza de óxidos e impurezas. O processo de soldagem TIG foi executado com o equipamento descrito acima, depositando cordões de solda sobre chapas. As chapas foram posicionadas na parte mais externa da mesa, a fim de obter cordões mais retilíneos, com maior raio de curvatura, mostrados na figura 20. Foram utilizados dois tipos de gases comerciais, argônio puro e mistura contendo argônio e 2,25% de nitrogênio.



Figura 20 - Formato do cordão de solda na chapa

Utilizando os parâmetros acima descritos, as soldagens foram realizadas em um ou dois passes, autógena e com metal de adição, com Ar puro e com mistura de Ar e 2,25% de N_2 , produzindo ao todo 12 condições de soldagem, resumidas na tabela 7.

Observa-se que foram utilizados os mesmos parâmetros de soldagem (tabela 8), mantendo assim o aporte térmico constantes sendo 0,04 o desvio padrão do aporte, na obtenção de todas as condições estudadas.

Tabela 7 - Condições de soldagem testadas

Identificação (Condição de Soldagem)	Material	Consumível	Gás	Número de passes
A	Lean Duplex SAF 2304	Sandvik 22.8.3.L	Argônio	1
B				2
C			Argônio +N ₂	1
D				2
E		Autógena	Argônio	1
F				2
G			Argônio +N ₂	1
H				2
I	Superduplex SAF 2507	Autógena	Argônio	1
J				2
M			Argônio +N ₂	1
N				2

Tabela 8 - Parâmetros de soldagem

	V min. (V)	V max. (V)	I (A)	t (s)	Comprimento cordão (mm)	Velocidade (mm/s)	Aporte Térmico (kJ/mm)
A	11.2	11.3	211	133	325	2,4	0,98
B	10.4	10.6	211	131	320	2,4	0,92
	10.7	11.2	211	140	320	2,3	1,03
C	10.5	10.8	211	127	310	2,4	0,93
D	11.1	11.5	211	130	305	2,3	1,03
	10.7	10.8	211	140	305	2,2	1,05
E	10.6	10.8	211	134	320	2,4	0,96
F	10.8	11	211	128	320	2,5	0,93
	10.2	10.5	211	135	320	2,4	0,93
G	11.4	11.7	211	131	310	2,4	1,04
H	10.6	10.9	211	129	310	2,4	0,96
	10.7	10.8	211	135	310	2,3	0,99
I	10.5	10.9	211	124	290	2,3	0,99
J	10.5	10.9	211	125	290	2,3	0,99
	10.9	10.9	211	131	290	2,2	1,04
M	10.3	10.2	211	130	290	2,2	0,96
N	10.2	10.4	211	130	290	2,2	0,98
	10.4	10.6	211	136	290	2,1	1,05

Para realizar as análises e ensaios, foram retiradas amostras da região inicial e final do cordão de solda, como indicado na figura 21, a fim de observar possíveis variações nestas regiões. As amostras foram cortadas com dimensões de 10 x 30 mm para todas as análises, exceto para o ensaio de corrosão, que foi retirado do centro do cordão e seguiu as dimensões sugeridas pela norma de referência ASTM G48 [64].



Figura 21 - Desenho esquemático da retirada das amostras

3.2.3. Dureza e microdureza

O teste de microdureza Vickers utiliza diferentes cargas e tempos de indentação, de acordo com as regiões de interesse. Para regiões mais amplas foram utilizadas cargas mais altas para que a indentação possa atingir toda a região. Quando o objetivo é medir a dureza de apenas uma das fases constituintes, são utilizadas cargas mais baixas, de modo a garantir que a indentação não ultrapasse os limites dos grãos da fase que está sendo avaliada.

A dureza máxima (Tabela 9) dos aços estudados está disponível na norma ASTM A240-15 [62], nas escalas Brinell e Rockwell C. A norma ASTM E140-12 [63] faz a conversão dos valores de dureza nessas escalas para a escala Vickers [58].

Tabela 9 - Especificações da dureza máxima de acordo com as normas ASTM A240-15 e ASTM E140-12 [58]

Aço	Dureza (HB)	Dureza (HRC)	Microdureza (HV)
SAF 2304	290	32	305
SAF 2507	310	32	327

A microdureza da região da ZTA inclui as fases austenita e ferrita, assim como diferentes morfologias de austenita (intragranular e Widmanstätten), e também das regiões onde houve precipitação de nitretos. O microdurômetro modelo HMV-Microhardness Tester foi utilizado para obter as medidas da microdureza da ZTA e do metal de base, com carga de 9,807N (1000 gf) por 15 segundos (HV1). Para as medidas das fases individualmente foi utilizada uma carga menor, de 0,009807 N (1gf) por 15 segundos (HV0.01). Para cada região foram realizadas 5 indentações.

3.2.4. Análise química

Para a análise química do metal de solda foram retiradas amostras do centro do cordão de solda para a análise dos elementos químicos resultantes na região do metal de solda. A análise foi realizada por espectroscopia de emissão ótica por plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) utilizando um espectrômetro PerkinElmer modelo

Optima 7000 DV. A análise do teor de carbono e enxofre foi realizada separadamente através do analisador Eltra, modelo CS 800.

A análise do teor de nitrogênio foi realizada em amostras retiradas na região do início, meio e final do cordão de solda, levadas a um analisador Bruker modelo G8 GALILEO (figura 22), que utiliza o princípio de fusão de gás inerte, IGF (*Inert Gas Fusion*), envolvendo a fusão do material da amostra em um cadinho de grafite. Este método de análise de fusão de gás – GFA (*Gas Fusion Analysis*) também é chamado de extração de fusão – ME (*Melt Extraction*), já que a composição total de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio é extraída pela fusão da amostra [61].



Figura 22 - Analisador Bruker - G8 GALILEO

3.2.5. Ensaio de corrosão

Foi realizado o teste de corrosão ASTM G48, método A, teste que avalia a resistência e surgimento de pites nos aços inoxidáveis utilizando solução de cloreto férrico. As amostras, com dimensões de 20 x 50 mm, foram retiradas do centro do cordão de solda, e todas as superfícies, exceto a do cordão de solda, foram lixadas a úmido utilizando lixas com granulometria até 320. Em seguida foi feita a decapagem do material como especificado pela norma ASTM A923, utilizando uma solução contendo 75% H₂O + 20% HNO₃ + 5% HF, onde as amostras foram imersas por 5 minutos a 40°C. As amostras foram então pesadas e medidas, para que fossem feitas comparações entre o peso inicial e após o ensaio.

O ensaio consistiu na imersão dos corpos de prova em uma solução de cloreto férrico com água destilada, em determinadas temperaturas, durante 24

horas. De acordo com a norma ASTM G48 para cada cm^3 utiliza-se 135 ml de água e 15 g de cloreto férrico.

Para determinar a temperatura a ser utilizada no ensaio, foram realizados alguns pré-testes, para observar o comportamento dos aços lean duplex e superduplex em algumas temperaturas escolhidas. Os resultados mostraram que o lean duplex apresentou pites em temperatura ambiente, tanto no metal de base quanto no metal de solda, e assim, foi especificado que o ensaio de corrosão neste material seria feito na temperatura ambiente apenas para observar as perdas de massa de acordo com as diferentes condições soldadas. No superduplex as temperaturas especificadas foram 40, 45 e 50°C.

As amostras foram testadas durante 24 horas, e em seguida retiradas, lavadas com água e pesadas novamente. Para a análise microestrutural foi utilizado o ataque químico com NaOH, para observar a microestrutura bifásica e a presença de pites.

3.2.6. Identificação e contagem de pites na ZTA

A identificação e análise dos pites presentes foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM G46 [74]. A identificação de pites pode ser realizada através de inspeção visual, analisando a superfície corroída de forma macroscópica (figura 23).



Figura 23 - Aspecto da superfície após ensaio de corrosão

A análise microscópica também foi realizada, através de preparação das amostras do material, e então realizando a contagem dos pites utilizando a técnica indicada na norma ASTM G46. Para cada condição de soldagem foram retirados corpos de prova, que foram preparados metalograficamente utilizando os métodos já descritos anteriormente. Através de microscopia ótica foram capturadas

imagens utilizando um aumento de 200X (objetiva de 20X). Ao todo foram obtidas 15 imagens para cada condição, e em cada uma delas foi feita a identificação dos pites, quantificando o número total, e então foi calculado o valor total e médio de pites.

A classificação dos pites em termos de densidade foi feita com base nas diferentes classes possíveis, com base em quadros padrão indicados na norma G46 (figura 24). Estes quadros classificam os pites em termos de densidade e dimensões dos pites, de acordo com a quantidade de pites numa determinada área (área do campo da imagem onde os pites foram observados).

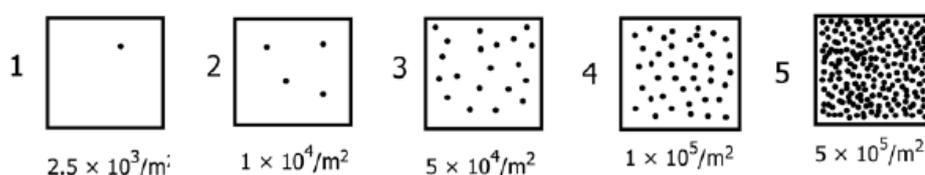


Figura 24 - Quadros padrão para classificação dos pites [74]

3.2.7.

Medições da extensão do cordão de solda e da ZTA

Através das imagens obtidas por microscopia ótica, foram medidos os valores da extensão total do cordão de solda (compreendendo toda a área fundida e ZTA), e da largura apenas da ZTA, para cada condição de soldagem. O critério utilizado para identificar a região de início e término da ZTA foi a mudança na morfologia e contraste de cores, uma vez que, ocorre o crescimento de grão o que pode causar uma mudança de coloração. O software utilizado para fazer as medições foi o *Fiji*, utilizando a conversão correta de escala de acordo com a ampliação das imagens escolhidas. Algumas imagens estão exemplificadas na figura 25:

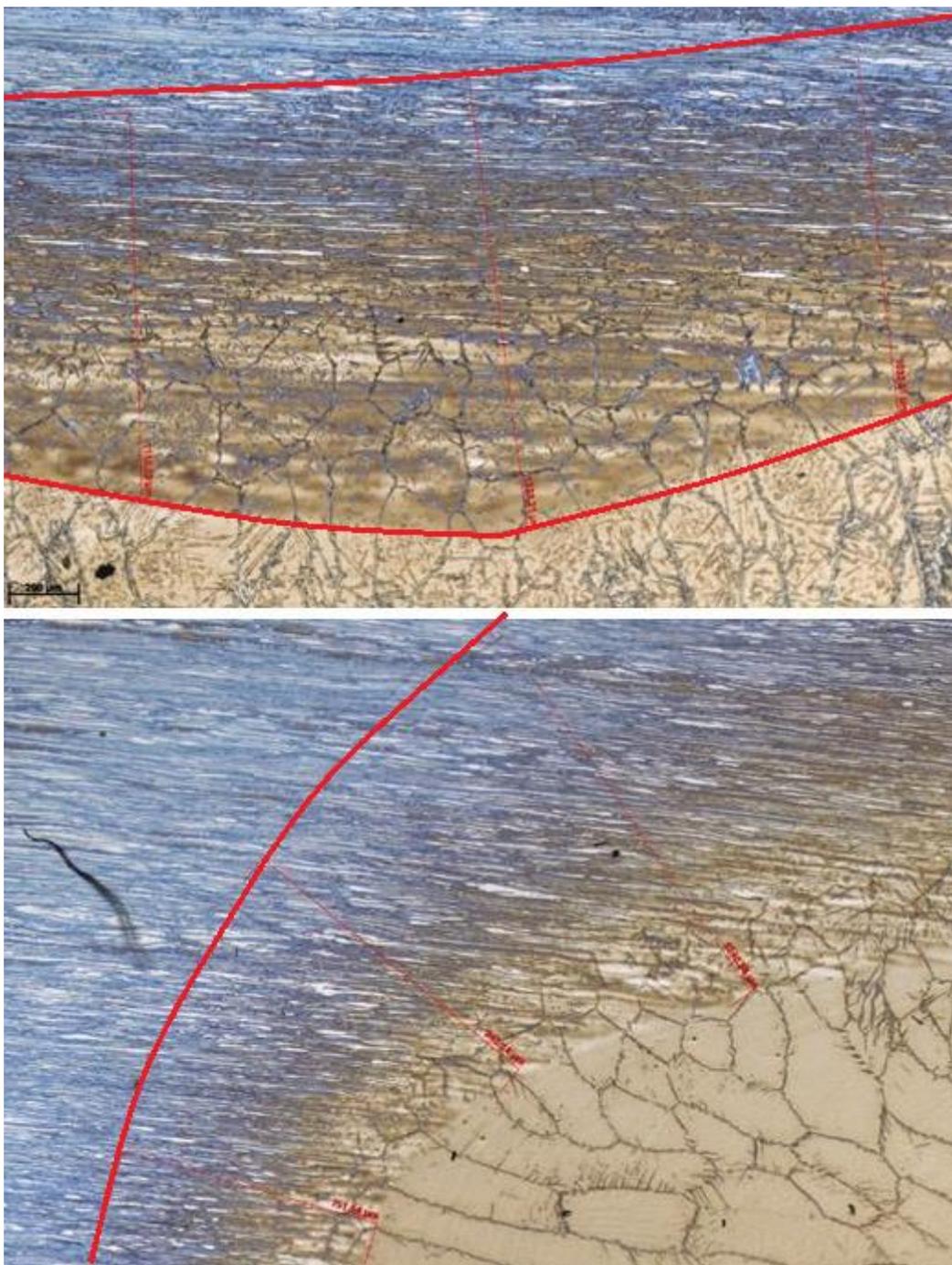


Figura 25 - Medição da extensão da ZTA

4 Resultados

4.1.

Caracterização metalográfica

A aquisição de imagens com aumento de 200 X foi feita por microscopia ótica, onde 20 imagens para cada região foram processadas. O ataque químico Behara foi satisfatório para ampliar o contraste entre as fases presentes, auxiliando no processamento digital das imagens feito posteriormente.

4.1.1.

Contagem das fases iniciais

O metal de base possuía austenita com a morfologia de grãos alongados, na direção de laminação na qual o aço foi fabricado. Com o ataque químico foi possível distinguir a austenita (fase clara) imersa num fundo mais escuro (ferrita), ampliando o contraste entre as duas fases em imagens obtidas semelhantes a figura 26.

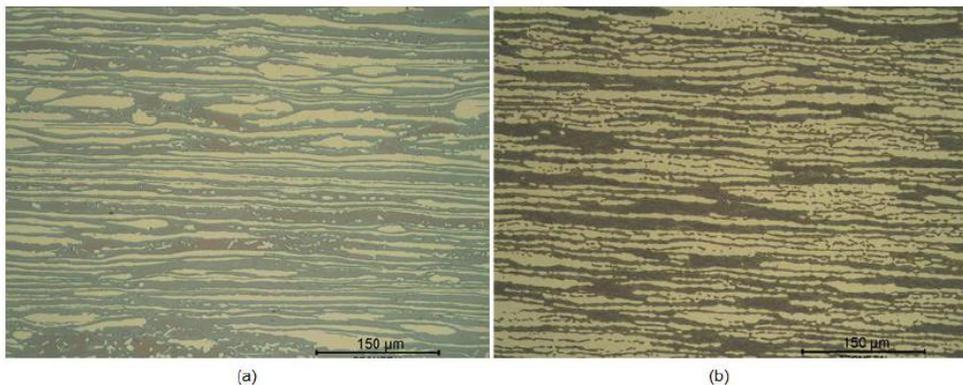


Figura 26 - Micrografia dos materiais SAF 2304 (a) e SAF 2507 (b) como recebido

Após as alterações no contraste e ruídos das imagens foi feito o cálculo das frações de área de cada fase, mostrados nas figuras 27 e 28, com suas respectivas barras de erro, considerando o desvio padrão dos valores encontrados.

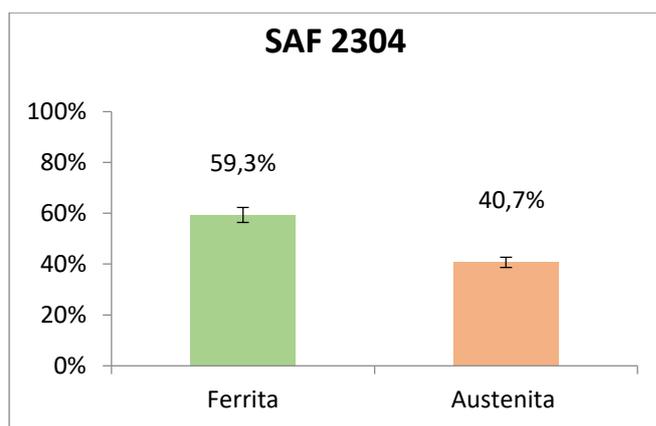


Figura 27 - Fração volumétrica das fases do aço lean duplex SAF 2304

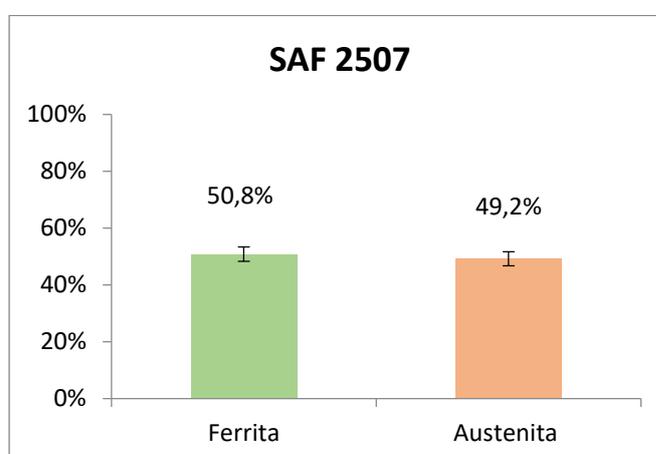


Figura 28 - Fração volumétrica das fases do aço super duplex SAF 2507

4.1.2. Contagem das fases na ZTA

O mesmo procedimento descrito no item 4.1.1. foi aplicado para a contagem de cada fase presente na zona termicamente afetada, onde as imagens foram capturadas com ampliação de 200X (figura 29).

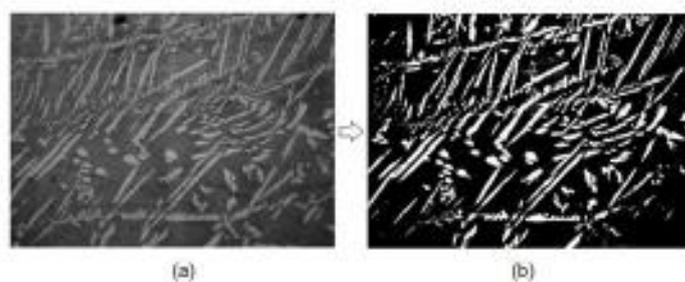


Figura 29 - Micrografia da ZTA capturada originalmente (a) e processada digitalmente (b) – ataque Behara; aumento 200 X

Em cada região (região 1 e região 2 conforme especificado na figura 21), 20 imagens foram processadas e quantificadas, e os resultados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Fração de Fases em cada Fase - ZTA

Condição de Soldagem	Aço	Região 1		Região 2	
		Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)
A	SAF 2304	22,77	77,23	20,69	79,31
B		15,79	84,21	17,57	82,43
C		14,7	85,3	13,8	86,2
D		13,22	86,78	16,95	83,05
E		15,81	84,19	17,25	82,75
F		18,87	81,13	23,3	76,7
G		19,11	80,89	18,69	81,31
H		17,06	82,94	20,6	79,4
I	SAF 2507	27,55	72,45	30,69	69,31
J		33,67	66,33	31,85	68,15
M		35,52	64,48	33,6	66,4
N		30,41	69,59	35,26	64,74

As figuras 30 e 31 mostram de forma gráfica o percentual médio, entre as regiões 1 e 2, de cada fase na composição global da ZTA dos aços estudados.

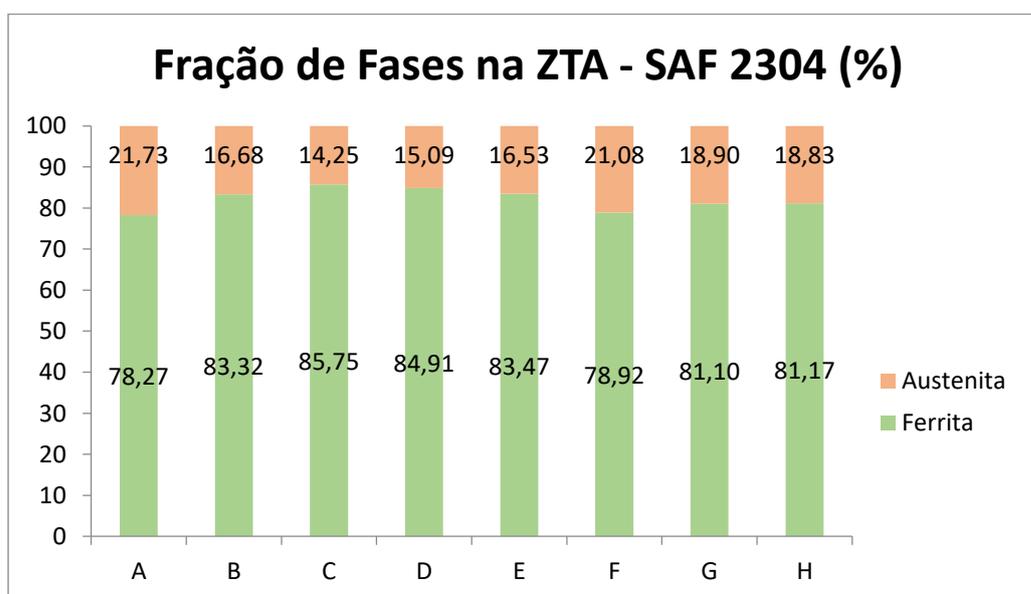


Figura 30 - Comparação entre a fração volumétrica das fases austenita e ferrita para cada condição estudada - SAF 2304

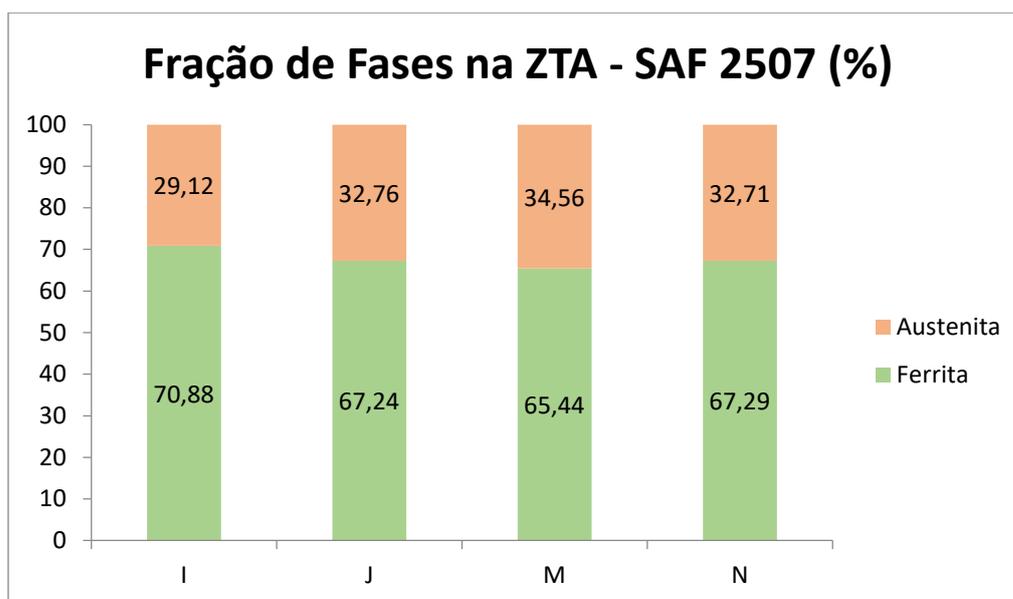


Figura 31 - Comparação entre a fração volumétrica das fases austenita e ferrita para cada condição estudada - SAF 2507

4.1.3. Morfologia das fases na ZTA

O material na condição como recebido possuía microestrutura uniforme, com grãos alongados na direção de laminação. Na região da ZTA, porém, microestruturas de maior complexidade com diferentes morfologias e dimensões foram encontradas, especialmente para a fase austenítica, que apresentou grãos em formatos de agulhas (austenita Widmanstätten), além de grãos irregulares presentes nos contornos de grão e em precipitados dentro da matriz ferrítica, como já previsto em referências anteriores [3]. A microestrutura da ZTA também deixou de ter a direção de orientação semelhante aos grãos presentes no metal base, e os grãos deixaram de seguir um padrão único de orientação.

As figuras 32 a 37 mostram exemplos das principais morfologias da fase austenita encontradas na ZTA dos aços SAF 2304 E SAF 2507. Agulhas de Austenita Widmanstätten (Figuras 32 e 33), Austenita intergranular (Figuras 34 e 35), Austenita intragranular (Figuras 36 e 37).

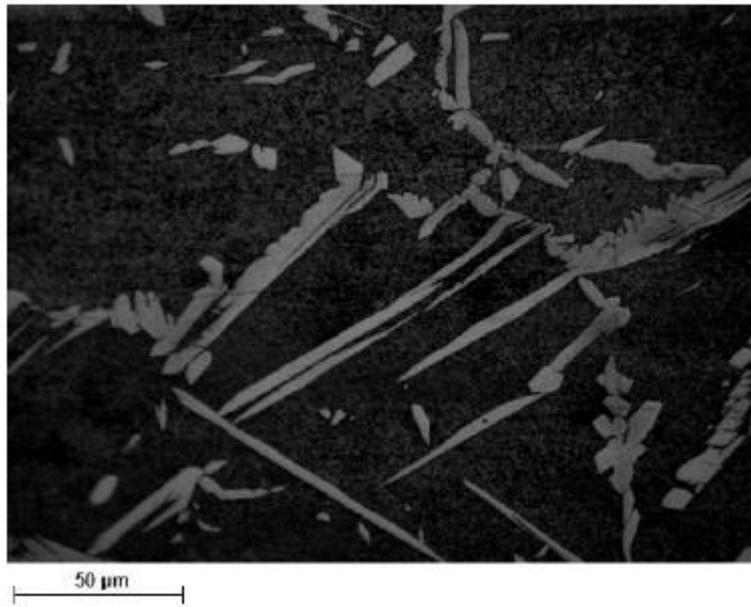


Figura 32 - Austenita Widmanstätten na ZTA – SAF 2304 (500x)

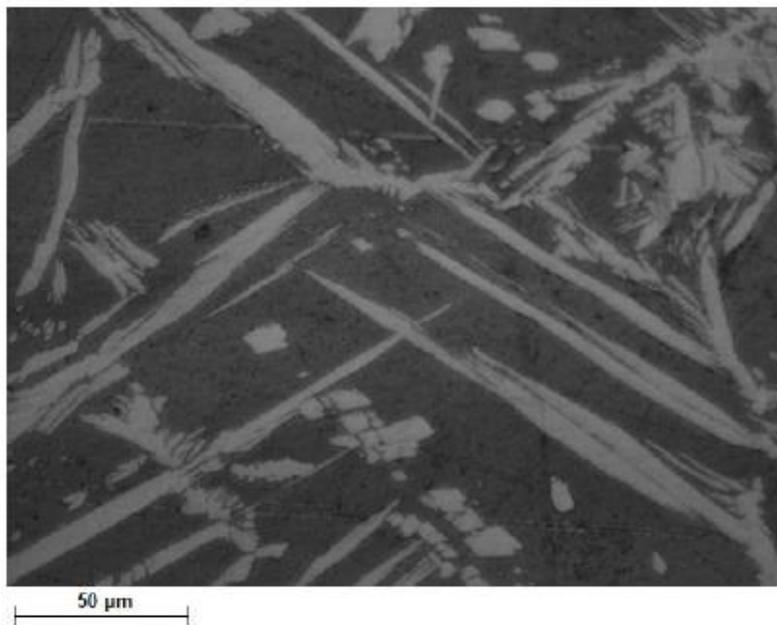


Figura 33 - Austenita Widmanstätten na ZTA – SAF 2507 (500x)

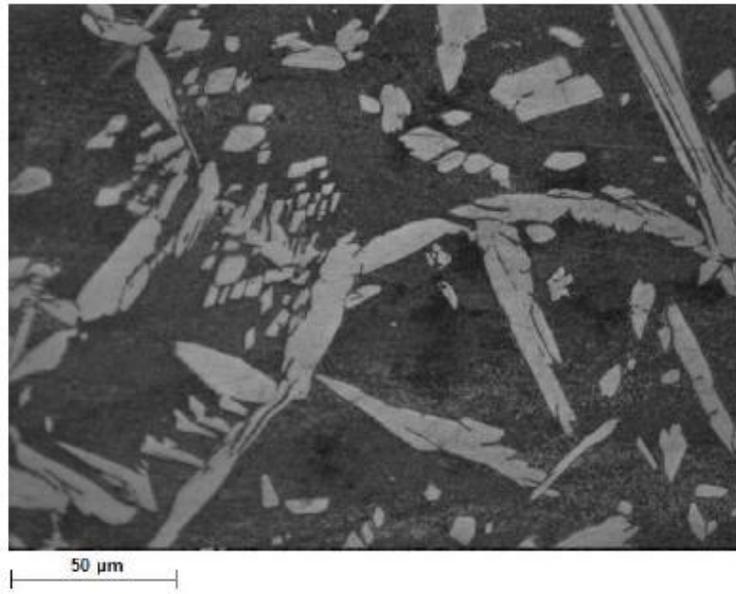


Figura 34 - Austenita intergranular na ZTA – SAF 2304 (500x)

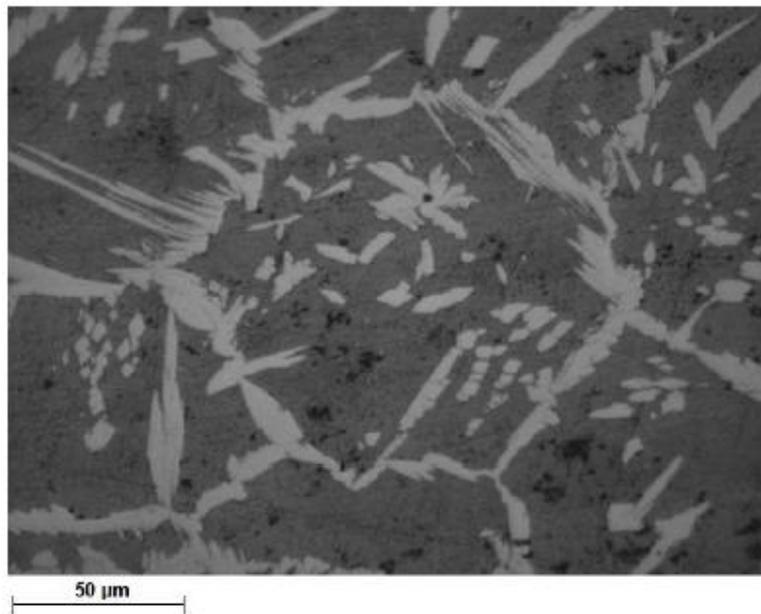


Figura 35 - Austenita intergranular na ZTA – SAF 2507 (500x)

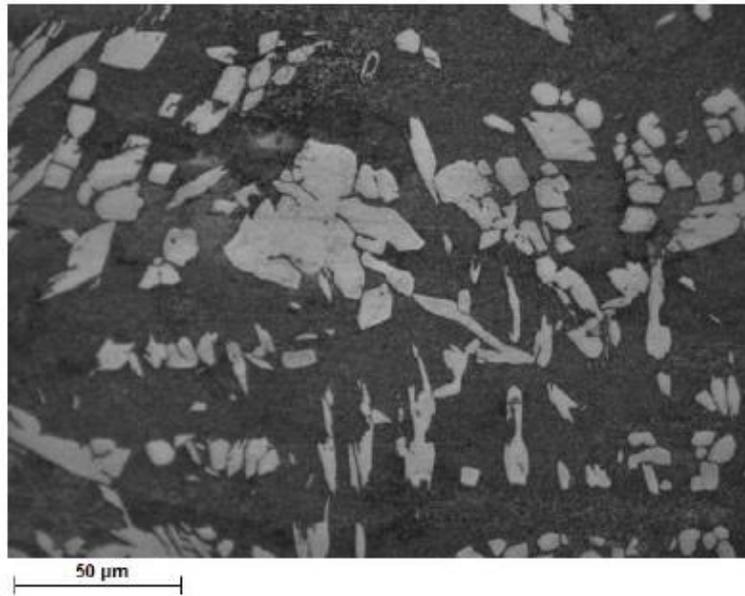


Figura 36 - Austenita intragranular na ZTA – SAF 2304 (500x)

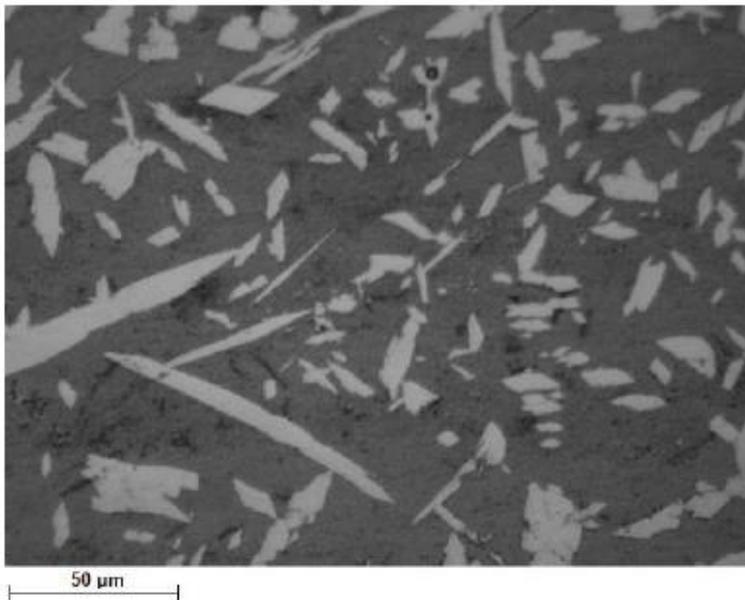


Figura 37 - Austenita intragranular na ZTA – SAF 2507 (500x)

4.1.4. Identificação de nitretos na ZTA

O ataque eletrolítico com HNO_3 utilizado para identificar a precipitação de nitretos revelou a presença de nitretos na microestrutura como pequenos pontos mais escuros que as fases ferrita e austenita. Estes nitretos estão concentrados na

ferrita, como mostra as figuras 38 e 39, porém é aparente a presença destes nos contornos de grãos (figura 40).

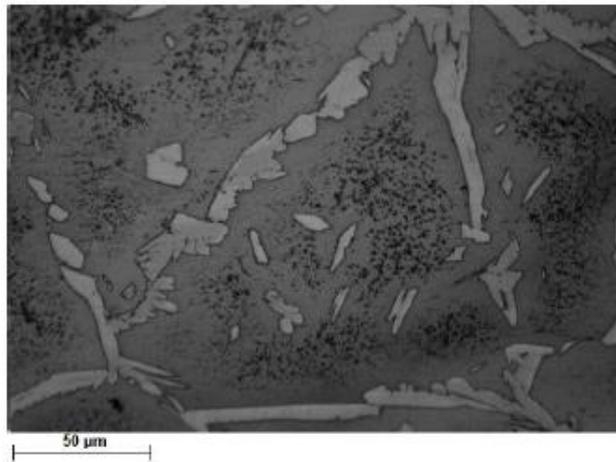


Figura 38 - Ferrita + precipitados - condição de soldagem C (500x)

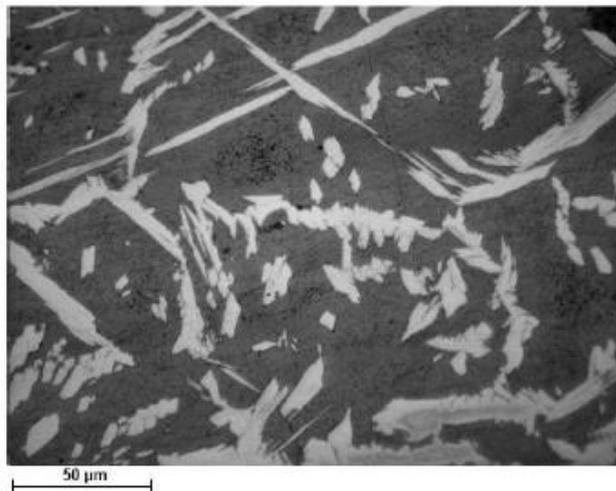


Figura 39 - Ferrita + precipitados – condição de soldagem I (500x)

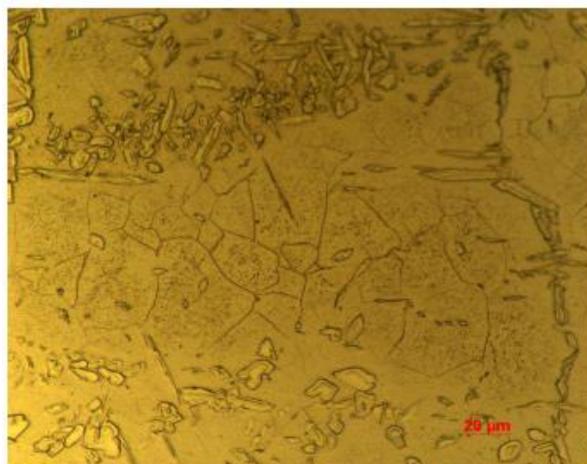


Figura 40 - Ferrita + precipitados – lean duplex condição de soldagem E (500x)

4.2. Contagem de fases do metal de solda utilizando ferritoscópio

As medições utilizando o ferritoscópio foram feitas na superfície do metal de solda. Dez medições foram realizadas em cada condição de soldagem, e a tabela 11 mostra os valores médios para cada condição de soldagem estudada.

Um fator a ser considerado é a precisão do instrumento utilizado. A calibração do ferritoscópio utilizado foi aferida em blocos padrão contendo até 40% de ferrita, porém, como previsto, as frações volumétricas da fase estão em um intervalo maior que este valor de referência. Sugere-se assim, a realização da calibração utilizando padrões de calibração com diferentes teores de ferrita de modo a se obter uma maior precisão nos resultados, que podem estar mostrando valores abaixo do esperado, devido à falta de referência de blocos padrão para maiores frações volumétricas de ferrita.

Tabela 11 - Teor de ferrita médio (%) - cordão de solda

Condição de Soldagem	Material	Consumível	Gás	Número de passes	% Ferrita
A	SAF 2304	Sandvik 22.8.3.L	Argônio	1	62,7
B				2	60,3
C			Argônio +N ₂	1	54,6
D				2	47,55
E		Autógena	Argônio	1	84,25
F				2	82,95
G			Argônio +N ₂	1	60,8
H				2	61,15
I	SAF 2507	Autógena	Argônio	1	54,15
J				2	50,9
M			Argônio +N ₂	1	50,55
N				2	52,6

4.3. Dureza e microdureza

A dureza do metal de base e da ZTA foram medidas no ensaio HV1 (carga de 1000 gf por 15s), que produz uma indentação relativamente grande, cobrindo todas as fases presentes, como exemplificado na figura 41.

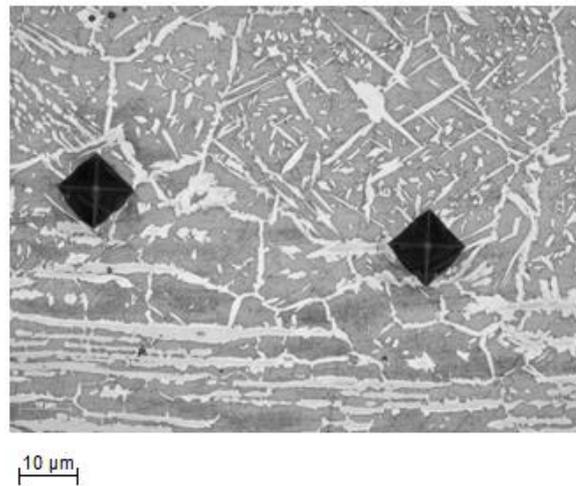


Figura 41 - Exemplo de indentação obtida no teste HV1 – ZTA

Para as fases separadas foi utilizada uma carga menor, 1gf por 15s (HV 0.01) para que a indentação fosse feita apenas no interior da fase de interesse (figura 42).

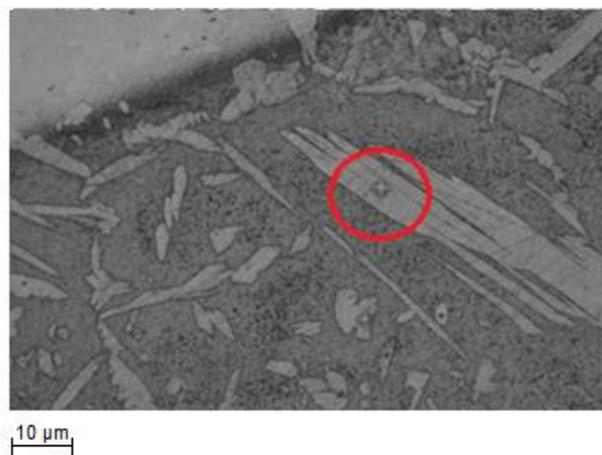


Figura 42 - Exemplo de indentação obtida no teste HV 0.01 – Fase Austenita

A tabela 12 mostra os valores médios das microdurezas do metal de base, da ZTA, e de cada fase.

Tabela 12 - Microdureza (HV) das diferentes fases

Condição de Soldagem	Metal Base	Austenita MB	Ferrita MB	ZTA	Austenita Intragranular	Austenita Widmanstätten	Ferrita	Ferrita com Precipitados
A	245,33	288	221,4	229,4	300	323,6	203	279,4
B		263,2	231	233,2	311,2	298,2	233,6	276,2
C		294,6	217,4	245,6	276,6	258	193,2	211,2
D		257,8	208,8	244,8	295,6	262,8	243	308,5
E		315,2	273,4	244,2	351,4	366,4	307,4	317
F		289,2	282,2	244,4	295,8	328,8	259	346
G		305,6	244	244,2	321,6	339,8	237,8	298,4
H		232,4	248	244	332,2	335,6	229,6	296,2
I	295,4	319,2	291,6	325	319,32	326,68	255,36	313,22
J		323	282,8	323,8	324,1	339,5	257,8	314,2
M		314,8	293	335,6	305,7	282,6	222,4	277,6
N		321,4	288,2	322	299,7	303,6	263	348,2

4.4. Análise química

A tabela 13 mostra os teores dos principais elementos químicos presentes no metal de solda, através de limalhas retiradas por usinagem, 2 mm abaixo do centro do cordão, e analisadas por ICP-OES.

Tabela 13 - Análise química – metal de solda

Condição	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%O
A	0,026	0,39	1,18	0,019	0,0012	20,99	6,01	1,73	0,24	0,25
B	0,016	0,42	1,25	0,021	0,0014	21,63	6,65	2,06	0,21	0,024
C	0,019	0,39	1,19	0,021	0,0014	21,52	5,81	1,53	0,26	0,021
D	0,017	0,39	1,22	0,019	0,0011	20,84	6,04	1,75	0,22	0,018
E	0,021	0,33	1,12	0,026	0,022	21,27	3,26	0,23	0,43	0,013
F	0,023	0,42	1,12	0,025	0,0021	22,37	3,42	0,25	0,45	0,015
G	0,02	0,43	1,16	0,025	0,002	22,71	3,39	0,23	0,45	0,021
H	0,02	0,42	1,14	0,028	0,003	22,04	3,3	0,23	0,44	0,017
I	0,04	0,49	0,62	0,026	0,002	23,2	5,67	3,44	0,88	0,018
J	0,017	0,46	0,87	0,023	0,002	22,59	5,55	3,29	0,87	0,02
M	0,021	0,5	0,91	0,02	0,0016	24,19	5,83	3,52	1,53	0,027
N	0,02	0,5	0,92	0,026	0,0003	23,68	5,89	3,34	1,5	0,025

4.4.1. Análise do teor de nitrogênio

A seguir estão os valores medidos para os teores de nitrogênio em cada condição de soldagem. Não houve variação significativa entre o teores de nitrogênio das regiões centrais, região 1 e região 2 de cada condição de soldagem, como mostra a figura 43, e assim foi calculado o valor médio para cada condição para realizar as análises (tabela 14).

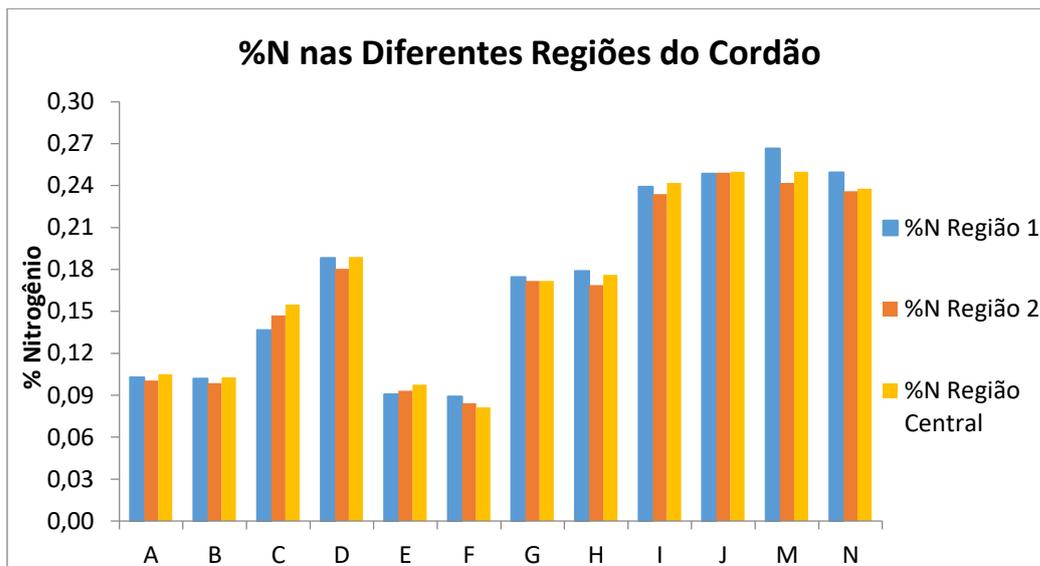


Figura 43 - Teor de nitrogênio nas diferentes regiões do cordão

Tabela 14 - Teor de nitrogênio - metal de solda

Condição	%N central	%N RG1	%N RG2	%N Médio
A	0,105	0,103	0,1	0,103
B	0,1027	0,102	0,099	0,101
C	0,1548	0,137	0,147	0,146
D	0,1889	0,188	0,181	0,186
E	0,0976	0,091	0,093	0,094
F	0,0813	0,089	0,084	0,085
G	0,1717	0,174	0,172	0,173
H	0,176	0,179	0,169	0,175
I	0,2418	0,239	0,234	0,238
J	0,2498	0,248	0,249	0,249
M	0,2499	0,267	0,242	0,253
N	0,2378	0,249	0,236	0,241

4.5. Perda de massa após ensaio de corrosão

Foram realizadas medições, utilizando uma balança de precisão, para verificar a perda de massa em cada amostra após o ensaio de corrosão, os resultados estão mostrados na tabela 15.

Tabela 15 - Perda de massa após ensaio de corrosão

Condição de Soldagem	Temperatura (°C)	Perda de Massa (g/m ²)
A	23	150,57
B	23	113,06
C	23	140,51
D	23	98,65
E	23	281,44
F	23	176,08
G	23	275
H	23	311,17
I	40	0
I	45	160,38
J	40	0
J	45	86,31
M	40	0
M	45	0
M	50	18,22
N	40	0
N	45	0
N	50	0
N	50	58,2

4.6. Presença de pites após ensaio de corrosão

Foram capturadas imagens abrangendo a região do metal de solda e da ZTA (figura 44) após o ensaio de corrosão, para observar onde os pites surgiram nos corpos de prova. Nas figuras 45 e 46 são mostrados os aspectos dos pites na ZTA e metal de solda.

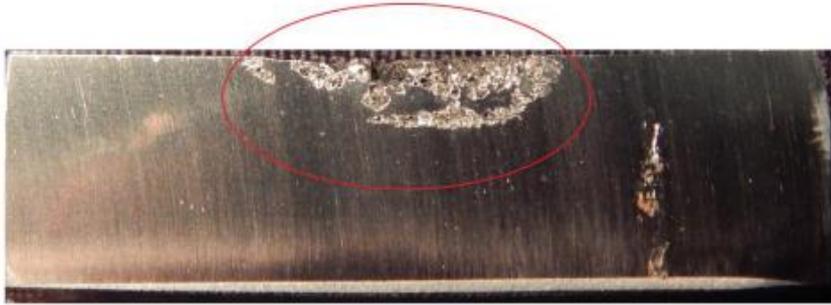


Figura 44 - Região analisada após ensaio de corrosão

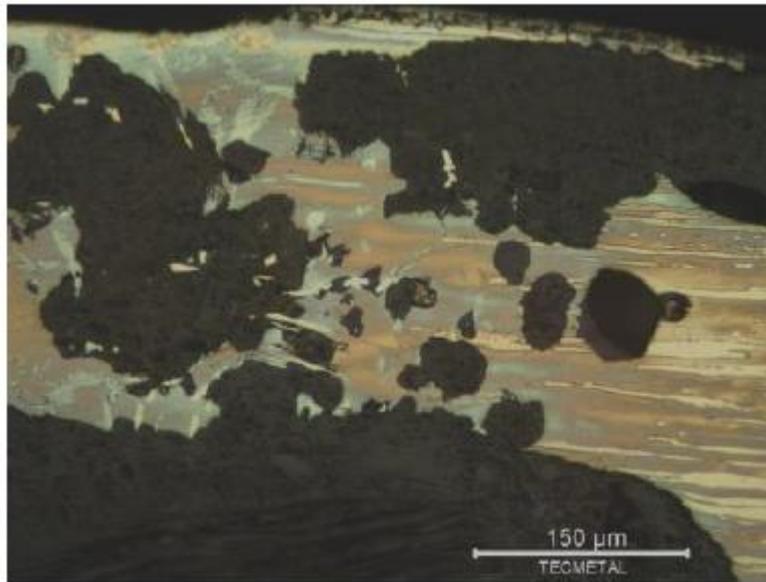


Figura 45 - Aspecto micrográfico dos pites – ZTA

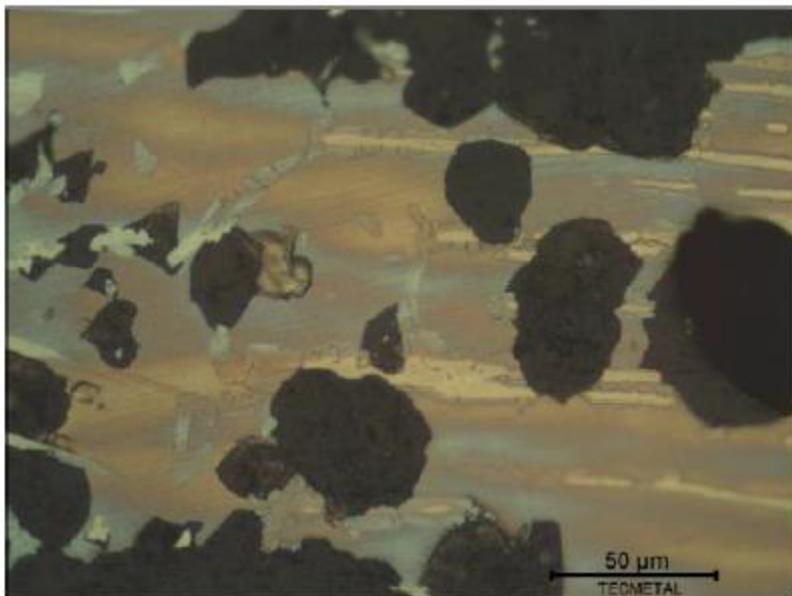


Figura 46 - Aspecto micrográfico dos pites – metal de solda

4.6.1. Densidade de pites na ZTA

Foram contados os pites em 15 imagens para cada amostra, para determinar o número médio de pites em cada imagem, e também determinar a densidade de pites. A densidade foi calculada dividindo o número total de pites encontrados nas 15 imagens pela área do campo destas imagens (área de 1 campo = $3,642861896 \times 10^{-7} \text{ m}^2$, utilizando aumento de 200X). Os resultados são apresentados na tabela 16. Todas as imagens foram classificadas na classe A5 para densidade de pites.

$$\text{Densidade de Pites} = \frac{\text{Número total de pites}}{5 \times 3,642861896 \times 10^{-7}}$$

Tabela 16 - Quantidade de pites após ensaio de corrosão

Condição de Soldagem	Número total de Pites	Número Médio de Pites	Densidade (pites/m ²)
A	107	7,13	$1,96 \times 10^7$
B	297	19,8	$5,44 \times 10^7$
C	67	4,47	$1,23 \times 10^7$
D	47	3,13	$8,60 \times 10^6$
E	57	3,8	$1,04 \times 10^7$
F	22	1,47	$4,03 \times 10^6$
G	88	5,87	$1,61 \times 10^7$
H	128	5,93	$2,34 \times 10^7$
I	229	15,27	$4,19 \times 10^7$
J	13	0,87	$2,38 \times 10^6$
M	77	9,93	$1,41 \times 10^7$
N	49	3,27	$8,97 \times 10^6$

4.7. Extensão do cordão de solda

A extensão do cordão de solda foi medida na seção transversal, com o software *Fiji*, onde as macrografias foram processadas para adição de escala apropriada, e as medições realizadas através da conversão entre o número de pixels equivalente ao tamanho do cordão. As imagens utilizadas e os valores obtidos (em mm) estão mostrados na figura 47 e tabela 17, a seguir.

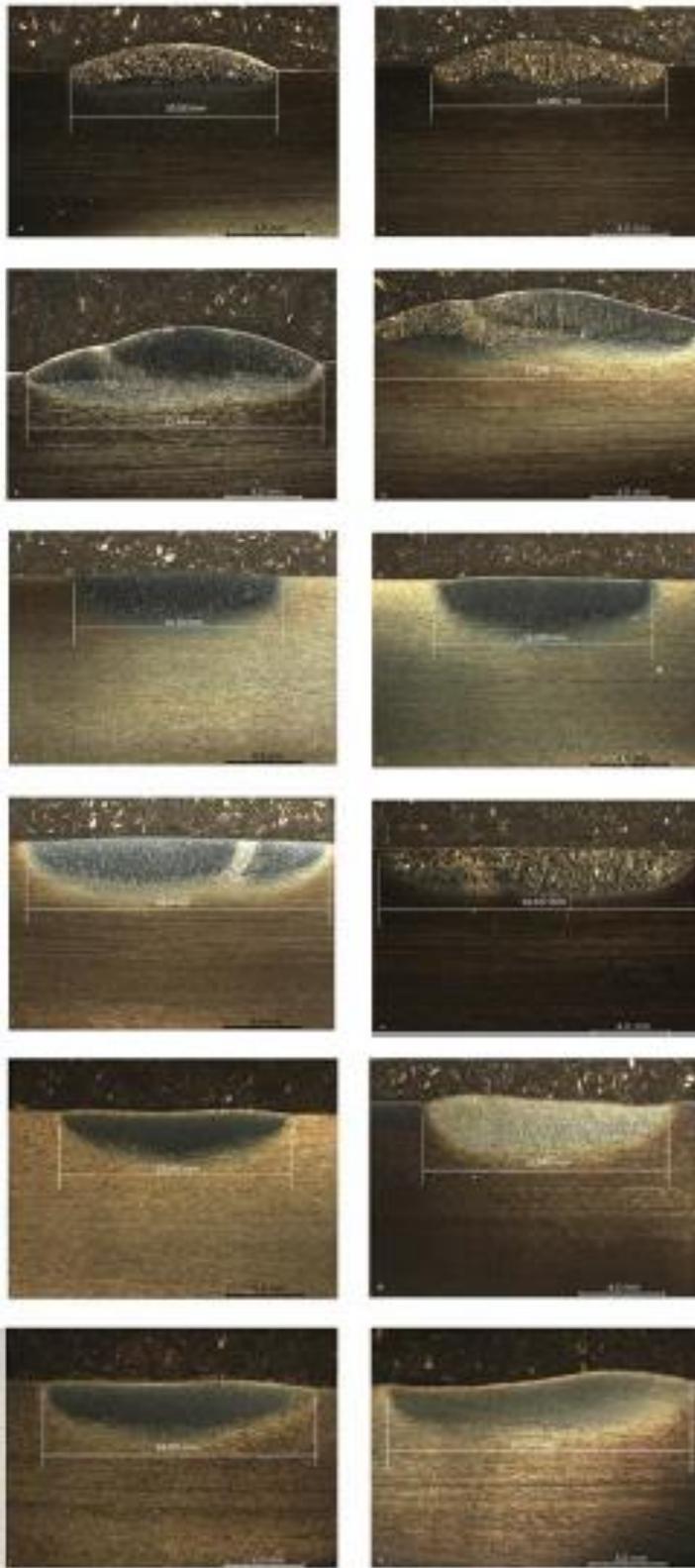


Figura 47 - Macrografias do cordão de solda

Tabela 17 – Extensão do cordão de solda

Condição de Soldagem	Material	Consumível	Gás	Número de passes	Extensão da Região Fundida (mm)
A	SAF 2304	Sandvik 22.8.3.L	Argônio	1	10,951
B				2	15,474
C			Argônio +N ₂	1	12,602
D				2	17,038
E		Autógena	Argônio	1	10,74
F				2	16
G			Argônio +N ₂	1	11,109
H				2	16,527
I	SAF 2507	Autógena	Argônio	1	12,001
J				2	14,003
M			Argônio +N ₂	1	11,846
N				2	15,931

4.7.1. Extensão da ZTA

Para cada amostra das condições de soldagem aplicadas foram realizadas 6 medições da extensão ao longo de toda a extensão da ZTA, e o resultado está mostrado na tabela 18:

Tabela 18 - Extensão da ZTA

Condição de Soldagem	Extensão Média (mm)
A	0,997
B	0,908
C	0,917
D	0,858
E	0,99
F	0,968
G	0,851
H	1,017
I	0,75
J	0,825
M	0,715
N	1,035

5 Discussão

5.1.

Caracterização metalográfica

Em todas as condições de soldagem utilizadas observou-se a redução da fração volumétrica de austenita em relação à fração inicial da fase (40,7 e 49,2% para o SAF 2304 e SAF 2507, respectivamente). A porcentagem de ferrita encontrada na ZTA nos corpos de prova esteve entre 65 e 84%, fração muito acima daquela inicial, afetando, portanto, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. De um modo geral, o aumento no teor de ferrita se deve a ferritização que ocorre durante a fusão, e está associado às rápidas taxas de resfriamento devido ao baixo aporte térmico, que impossibilitam a transformação da austenita [49]. Para cada condição de soldagem aplicada, este aumento está relacionado com os parâmetros e variáveis utilizados. Portanto, os resultados obtidos serão analisados para os principais grupos de condições utilizadas.

A fração volumétrica da fase austenítica na ZTA foi reduzida e apresentou diferentes morfologias, no formato de agulhas e precipitando tanto em sítios intragranulares como intergranulares. A austenita Widmanstätten foi encontrada principalmente próxima à linha de fusão (região de início da ZTA), onde as temperaturas de pico devido ao aporte de calor são mais altas, assim como também a austenita intergranular (Figura 48). Ambas as transformações necessitam de menor energia, e por isso podem ocorrer em temperaturas maiores [3].

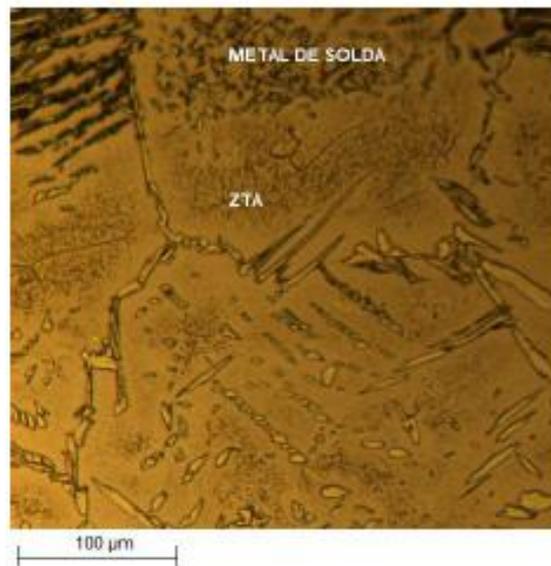


Figura 48 – Morfologias na região da ZTA e metal de solda

Na fase ferrítica foram encontrados nitretos de cromo, identificados no o SAF 2304 utilizando uma solução de ácido nítrico e visualizados como pontos escuros (figura 49), e que podem estar na forma de Cr_2N e CrN .

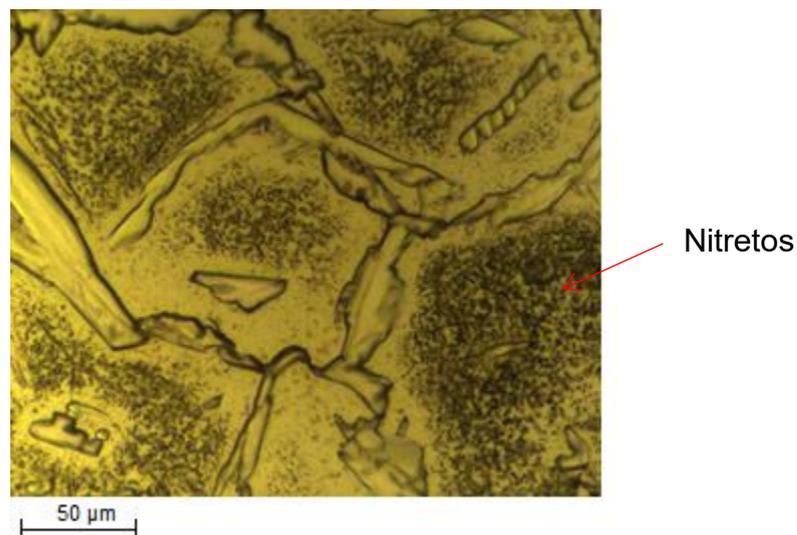


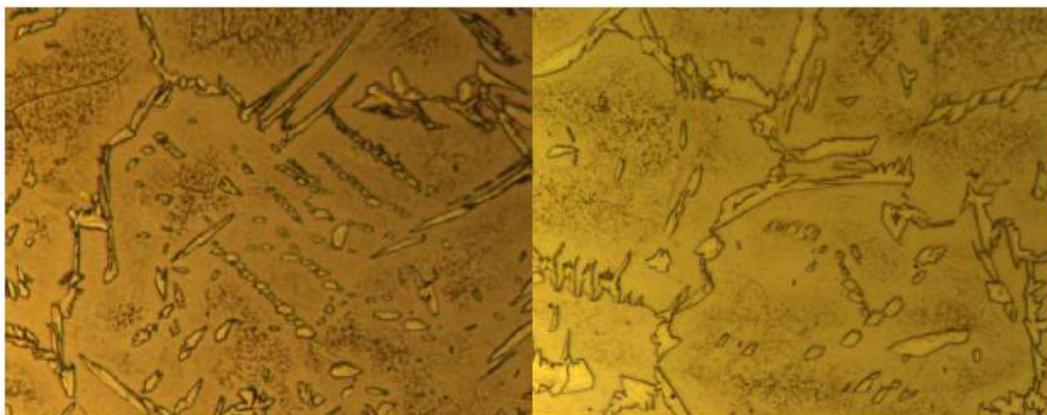
Figura 49 - Nitretos imersos na matriz ferrítica - Condição C

Os nitretos CrN se formam na interface austenita/ferrita e o Cr_2N tende a se formar no centro dos grãos de ferrita [3,59]. Uma explicação para a precipitação dos nitretos está na alta velocidade de resfriamento devido ao baixo aporte. Como não há tempo suficiente para a formação da austenita, e conseqüentemente não há como o nitrogênio e cromo se dissolverem nesta fase, a ferrita em excesso fica saturada com estes elementos, e por possuir baixa solubilidade na ferrita, eles

tendem a precipitar. Para as condições de soldagem com arame referente ao SAF 2304 (A, B C e D), os nitretos se precipitaram em toda a região da ZTA de forma concentrada e massiva, independente do número de passes e gás de proteção utilizado. Porém na soldagem autógena com proteção de Ar e 1 passe, tanto o aço lean duplex SAF 2304 como no superduplex SAF 2507 a precipitação foi pontual, com menor intensidade e concentrada no grão ferrítico (figura 50).

Este comportamento pode ser explicado pela afinidade que o níquel também possui com a austenita, e é este elemento que tende a se combinar com a fase austenítica por estar em maior teor, comparado ao nitrogênio, presente apenas na atmosfera gasosa e em menor quantidade, independente do mecanismo de difusão associado aos dois elementos, deixando assim os átomos de nitrogênio impossibilitados de solubilizar na austenita, e deste modo, precipitar na ferrita. Na soldagem autógena, por outro lado, não há esta competição entre os dois elementos, e por isso a precipitação dos nitretos não é tão acentuada. Para o aço SAF 2507, a precipitação dos nitretos de cromo também não é tão acentuada, devido a maior estabilidade conferida pelos elementos de liga presentes em maiores teores já no metal base [59].

A adição de níquel também é um fator determinante na fração volumétrica de austenita em aços duplex, através da elevação da temperatura de início da transformação da austenita, o que favorece sua formação [9]. Porém, outros estudos mostram que a adição de níquel não teve influência na fração volumétrica ou na morfologia da austenita no metal de solda [3].



(a)

(b)

Figura 50 - (a) Condição E, (b) condição I

5.2. Variação do teor de nitrogênio inicial e final

Os valores do teor de nitrogênio medido no metal de solda para todas as condições estudadas para o aço lean duplex (SAF 2304), mostrados graficamente nas figuras 51 e 52, mostram que quando o gás de proteção contendo N_2 foi utilizado, houve aumento expressivo do teor de nitrogênio final no metal de solda (cerca de 80% acima), enquanto que quando apenas argônio foi utilizado como gás de proteção o teor de nitrogênio ficou abaixo do inicial, indicando que houve perda de nitrogênio. Este comportamento foi observado na soldagem com metal de adição e autógena, não havendo, portanto, influência da presença de metal de adição na manutenção do teor inicial.

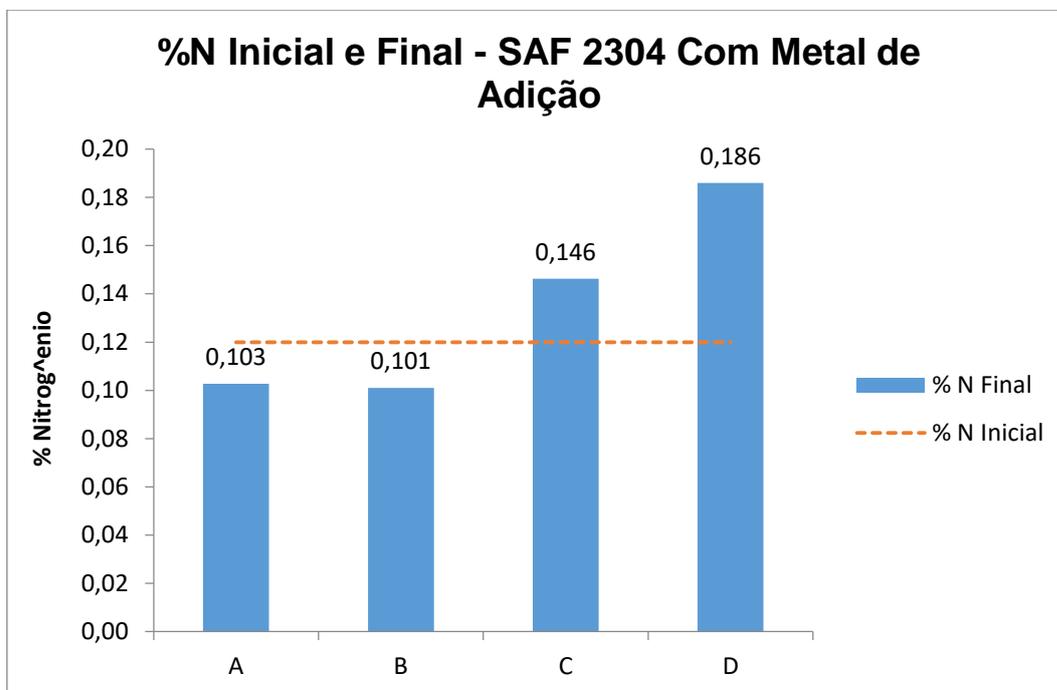


Figura 51 - Comparação entre o teor inicial e final de nitrogênio no metal de solda – soldagem com metal de adição – SAF 2304

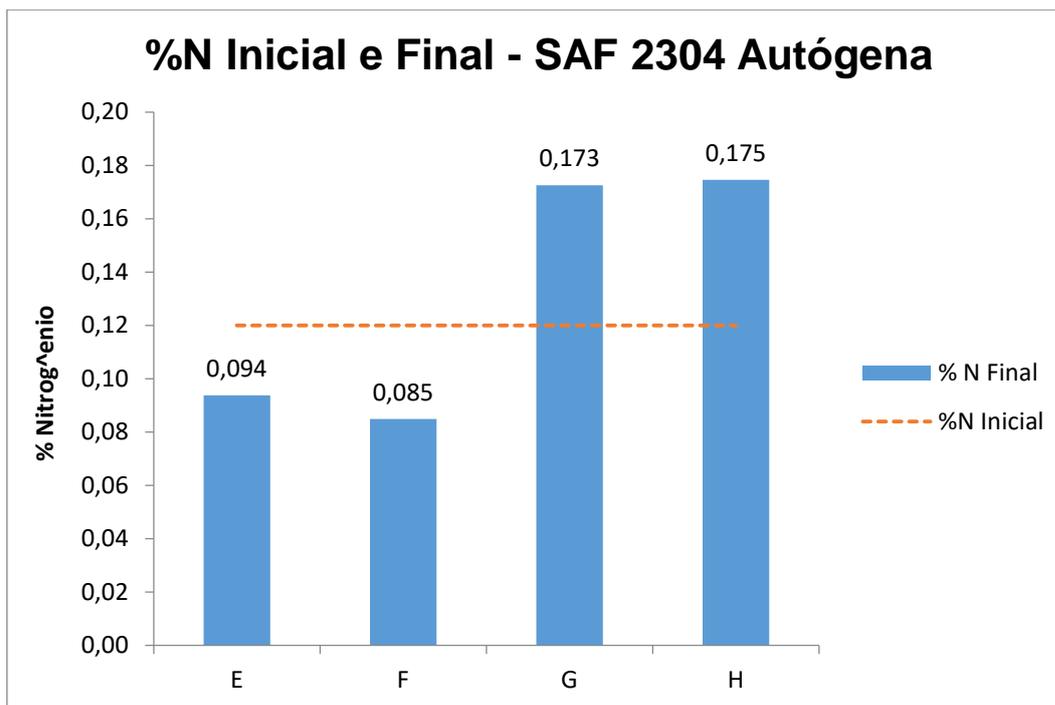


Figura 52 - Comparação entre o teor inicial e final de nitrogênio no metal de solda – soldagem autógena – SAF 2304

Para o SAF 2507, entretanto, o teor de nitrogênio se manteve constante em todas as condições aplicadas. E mesmo quando não houve adição de N_2 no gás de proteção, o teor de nitrogênio se manteve próximo ao teor inicial, sem perdas em relação a este teor. Para todas as condições estudadas o teor final se mostrou ligeiramente maior (figura 53), assim como foi mostrado em estudos anteriores, onde o nitrogênio presente na atmosfera pode ser absorvido durante a soldagem, mesmo com o uso de gases de proteção inertes, que deveriam prevenir por completo a interação da poça com o ar [4]. Mas esta contaminação só tende a ocorrer quando a vazão do gás de proteção é insuficiente, ou caso a geometria do bocal utilizado não é adequada. Estudos utilizando aços super e hiper duplex [13,47] com teores de 5% a 75% de nitrogênio no gás de proteção mostraram variações no teor final de nitrogênio, na manutenção da resistência à corrosão por pites e dissolução dos precipitados Cr_2N . No presente caso, uma razão para que o teor de nitrogênio final medido no metal de solda se mantivesse razoavelmente constante pode ser devido ao fato do teor de N_2 no gás de proteção ter sido apenas de 2,25%.

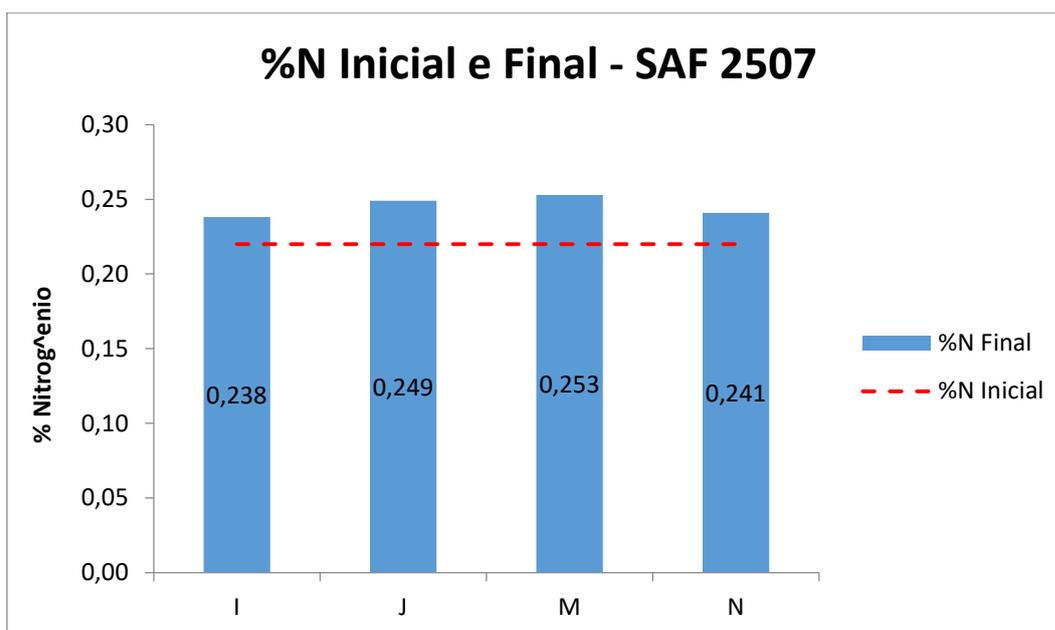


Figura 53 - Comparação entre o teor inicial e final de nitrogênio no metal de solda – SAF 2507

Apesar do teor de nitrogênio ter sido praticamente constante para todas as condições de soldagem aplicadas no SAF 2507, a fração volumétrica de ferrita foi maior onde se utilizou apenas argônio como gás de proteção, mostrando a influência do nitrogênio para a manutenção da ferrita em frações menores. A influência do gás de proteção se mostrou maior no SAF 2304, e uma causa para este efeito também pode ser a maior estabilidade do nitrogênio no SAF 2507, que já possuía um teor mais elevado inicialmente.

5.2.1.

Teor de nitrogênio e fração volumétrica de austenita na ZTA

A avaliação do teor de nitrogênio foi realizada utilizando limalhas apenas da região do metal de solda. Estas limalhas foram obtidas por meio de usinagem do topo do cordão, devido a limitações operacionais para retirar material apenas da região da ZTA sem contaminação por limalhas da região do metal de solda e do metal de base. Assim, a avaliação da ZTA considera o teor de nitrogênio analisado no metal de solda depositado quando foi utilizado metal de adição e da região fundida na soldagem autógena. Esta análise busca correlacionar de forma indireta, a partir do teor de nitrogênio presente na região do metal de solda, se

ocorreram variações nas frações volumétricas de austenita na região da ZTA, considerando que o nitrogênio se difunde com facilidade, mesmo com o rápido resfriamento devido ao baixo aporte térmico.

A partir da contagem de fases da ZTA, por meio do processamento digital das imagens, observou-se redução da fração volumétrica de austenita para todas as condições estudadas. A figura 54 mostra, por exemplo, que para o aço lean duplex (SAF 2304) a adição de N_2 no gás de proteção, tanto para as soldagens com metal de adição (C,D) quanto para as soldagens autógenas (G e H) o teor de nitrogênio no metal de solda aumentou em relação ao teor de nitrogênio no metal base, porém não houve aumento na fração volumétrica de austenita na ZTA, resultado oposto ao esperado e mostrado por diferentes autores [3,9,13,39,49,51,52], que realizaram estudos com a adição de nitrogênio durante a soldagem, ainda que com taxas de resfriamento ou processos distintos. A figura 55 apresenta os dados exibidos na figura 54, de modo a visualizar as frações de austenita com relação ao primeiro e segundo passe, assim como mostrar a fração volumétrica inicial de austenita para cada aço estudado. É interessante observar que a maior fração volumétrica de austenita no caso do aço SAF 2304 ocorre com proteção de Ar para a soldagem monopasse com metal de adição (A) e também na autógena com dois passes (E). Enquanto que nas soldagens com adição de N_2 ao gás de proteção (C,D,G,H) não houve mudanças, incluindo reduções, na fração de austenita em qualquer das condições estudadas. Estes resultados indicam que a utilização de N_2 no gás de proteção estabilizou a transformação de austenita.

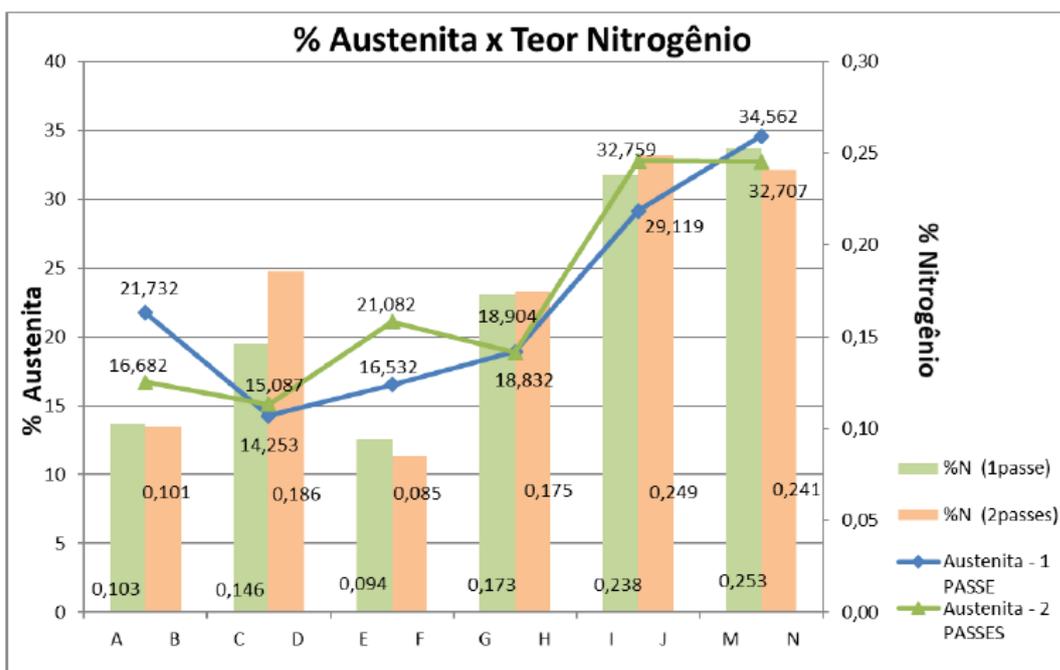


Figura 54 - fração de austenita na ZTA x teor de nitrogênio

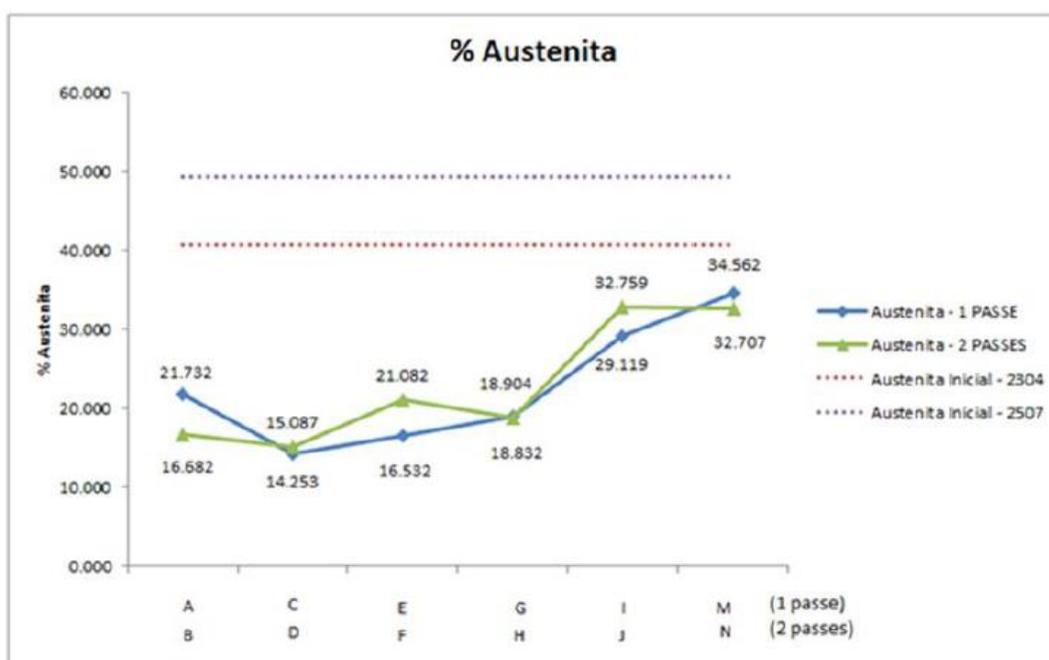


Figura 55 - fração de austenita na ZTA

Quando se utilizou apenas argônio houve variações (para mais e para menos) na fração de austenita durante o segundo passe. Ao utilizar N_2 , apesar do teor de austenita não aumentar como esperado [3, 12, 47, 13,39,49], o uso deste gás permitiu que se mantivessem constantes as frações de austenita ao realizar o segundo passe. No caso da soldagem com metal de adição e contendo N_2 o teor de nitrogênio aumenta no segundo passe (D), enquanto que na autógena permanece o

mesmo (H). Isso pode significar uma influência da presença de níquel no metal de solda e do volume de material depositado que irá influenciar na taxa de resfriamento. Deve ser mencionado que o segundo passe foi depositado após resfriamento até a temperatura ambiente, portanto, ocorreu a influência do aumento de massa no fluxo do calor após o segundo passe, o que não ocorre com a soldagem autógena.

O segundo passe foi depositado de modo a sobrepor, quase por completo, o primeiro passe. Assim toda a ZTA formada inicialmente foi reaquecida durante o segundo passe, o que justifica a uniformidade da fração de austenita medida ao longo de toda a extensão da ZTA. Na região de sobreposição a tendência é o aumento da fração volumétrica de austenita, pois a ZTA reaquecida é resfriada a uma taxa menor [3,11]. Entretanto, no presente caso se observa que o segundo passe não foi depositado de forma consecutiva, e sim após o completo resfriamento da chapa. Portanto, a taxa de resfriamento foi influenciada apenas pelo volume de material depositado, influenciando na troca térmica para um ou dois passes. No caso do SAF 2507, a ZTA apresenta uma redução bastante semelhante na fração volumétrica de austenita quando comparado à fração volumétrica do metal de base, para todas as condições estudadas e independentemente do tipo de gás de proteção utilizado. Como mencionado anteriormente, o nitrogênio medido no metal de solda se manteve constante tendo como causa provável a baixa adição de N_2 , e devido a isso, há a linearidade na redução da fração volumétrica de austenita. Pode-se sugerir que teores maiores de nitrogênio influenciariam de forma mais significativa o aço SAF 2507, que já possui teor mais elevado de nitrogênio inicialmente.

5.2.2. Influência do metal de adição em conjunto com o nitrogênio na fração volumétrica de austenita na ZTA

O uso do metal de adição contendo níquel na soldagem no SAF 2304 influenciou no teor de níquel no metal de solda onde foi utilizado este consumível (tabela 13). Nas condições de soldagem onde foi utilizado metal de adição, o teor de níquel aumentou 23% em relação ao material como recebido. Nas condições autógenas, o teor médio de níquel no metal de solda no SAF 2304 e 2507 reduziu

35% e 13%, respectivamente. Ao comparar, por exemplo, as condições A e E (com proteção de Ar e 1 passe), onde a única diferença foi o uso do consumível, é possível perceber pela figura 56 que a fração de austenita onde foi utilizado o metal de adição foi maior que na soldagem autógena, indicando que o uso do consumível rico nos elementos de liga austenitizantes foi favorável para o balanço entre as fases. O segundo passe também favoreceu a manutenção da austenita, devido ao maior gradiente térmico na região, que pode promover menor velocidade de resfriamento, aumentando o tempo de permanência na temperatura onde há a formação da austenita [49]. Porém o nitrogênio pode escapar da zona fundida mesmo no estado sólido, e esta perda de nitrogênio na superfície pode levar a um maior teor de ferrita, como visto nos gráficos mostrados nas figuras 54 e 55 [4,11]. É importante ressaltar, contudo, que a análise acima é indireta, já que a fração volumétrica citada se refere apenas a ZTA, e o níquel, como elemento que difunde de forma substitucional, não se difunde na ZTA como o nitrogênio, tendo influência limitada à região do metal de solda. Assim sendo, como são mecanismos diferentes, não se pode comparar os efeitos dos dois elementos da mesma forma.

Na condição autógena o teor de austenita foi maior em relação à soldagem realizada com o uso do metal de adição, como observado comparando as condições B (com arame) e F (autógena), ambas com proteção de Ar e 2 passes (figura 57). A diferença entre as condições B e F, e A (com arame) e E (autógena) ambas com proteção de Ar e 1 passe, é a quantidade de passes realizados. Ao realizar o segundo passe nas condições B e F, o teor de austenita aumentou, indicando que a taxa de resfriamento induzida pelo reaquecimento na ZTA foi mais lenta, beneficiando a manutenção e transformação da austenita [3].

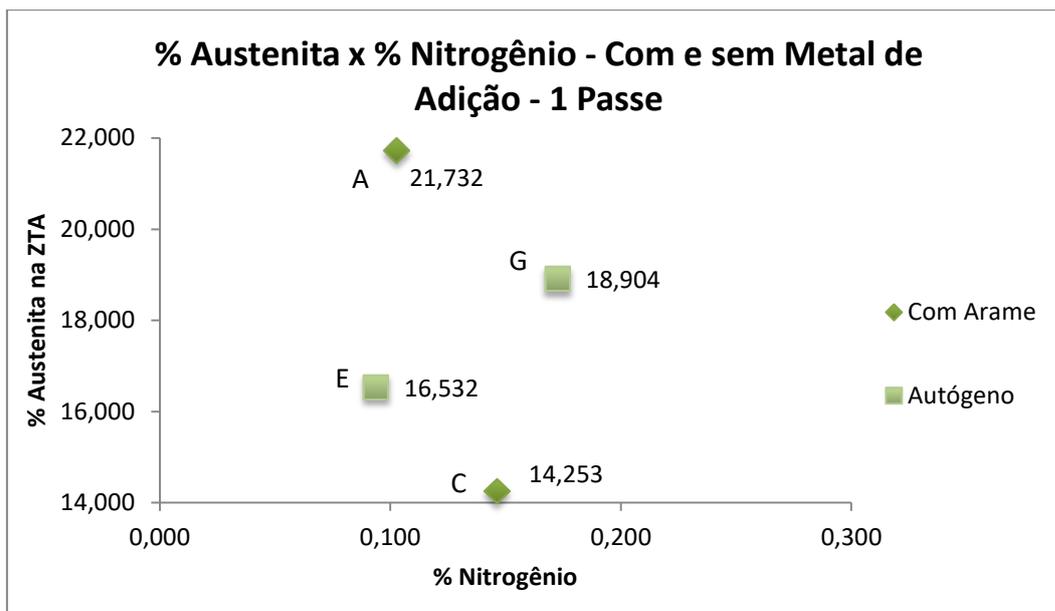


Figura 56 - Fração volumétrica de austenita na zta comparado ao teor de nitrogênio com e sem metal de adição – 1 passe

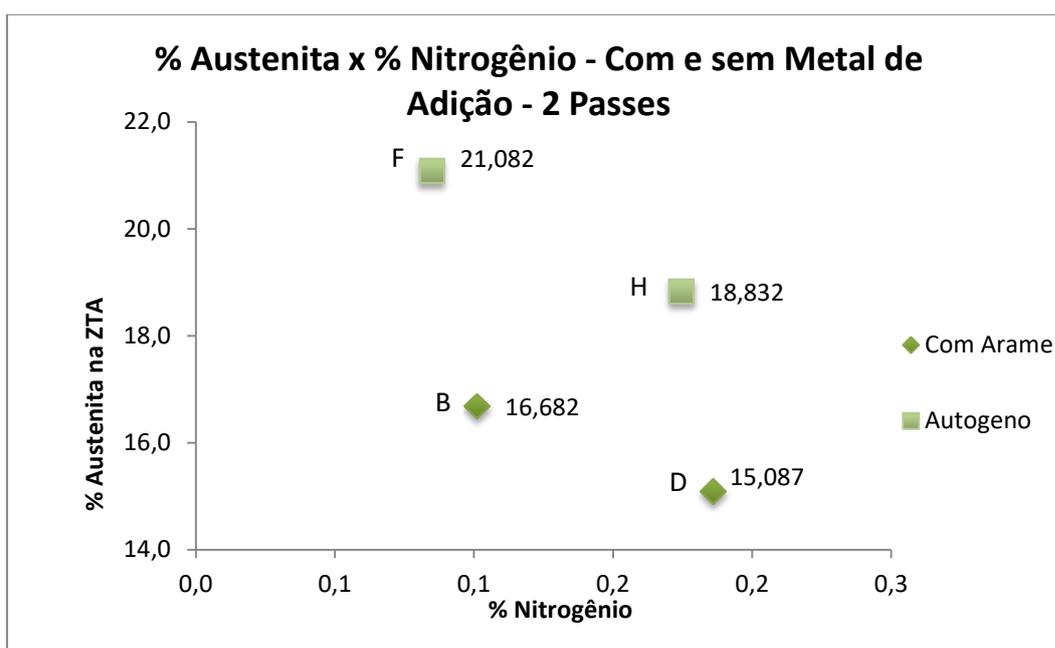


Figura 57 - Fração volumétrica de austenita na zta comparado ao teor de nitrogênio com e sem metal de adição – 2 passes

Nas condições com gás de proteção contendo N_2 e 1 com passe, C (com arame) e G (autógena), e com dois passes D (com arame) e H (autógena), o teor de nitrogênio no metal de solda e na região fundida foi mais alto. Porém, a fração volumétrica de austenita final foi maior nas soldagens autógenas G e H, comparadas as condições C e D. Assim, o níquel foi benéfico para a manutenção

da austenita apenas nos casos onde não esteve combinado com a adição de nitrogênio ao gás de proteção.

5.2.3.

Grau de ferritização no metal de solda em função do teor de nitrogênio

A avaliação do metal de solda através do ferritoscópio mostrou que a fração volumétrica de ferrita onde houve adição de nitrogênio ao gás de proteção foi menor, indicando que de fato o nitrogênio contribuiu para manter a fração volumétrica de austenita. Isto pode ser visto graficamente na figura 58, comparando para o SAF 2304 as condições A e C, B e D (ambas com metal de adição), ou E e G (autógena), por exemplo, que diferem entre si apenas na adição do nitrogênio à mistura do gás.

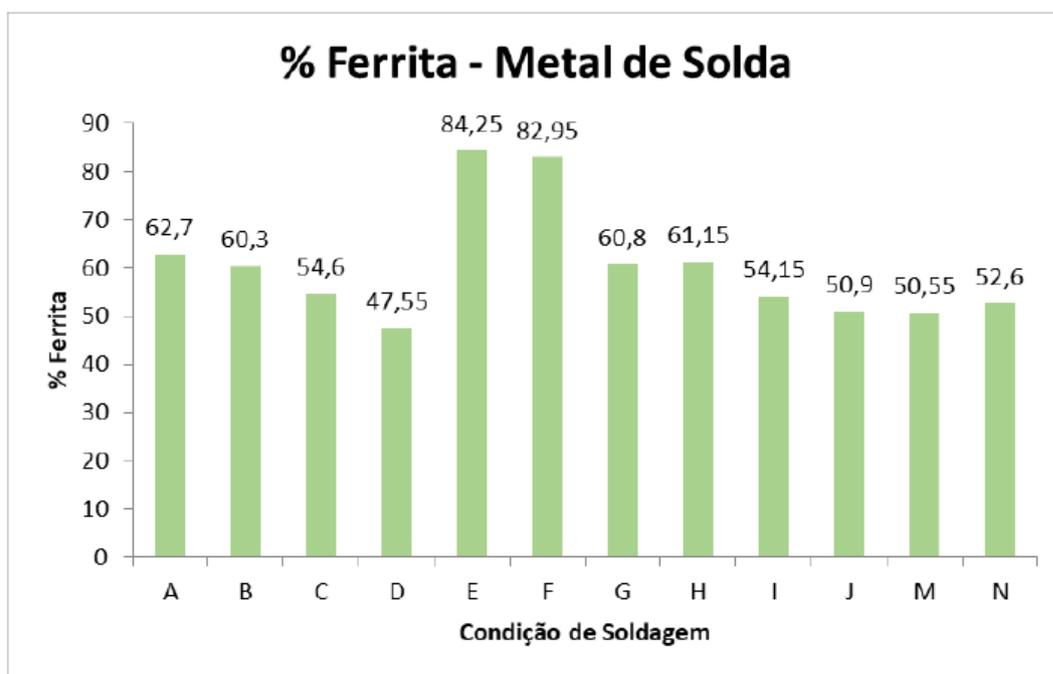


Figura 58 - Fração volumétrica de ferrita no metal de solda

É importante observar, contudo, que o método utilizado pelo ferritoscópio é uma medição magnética superficial, suscetível a desvios devidos à campos magnéticos de acordo com o estado de preparação da superfície ou interferências ambientais externas. A convexidade do cordão de solda e a orientação dos grãos também são importantes na medição, pois a área de ferrita exposta durante a medida pode possuir orientações preferenciais e resultar em variações nos valores obtidos. É possível que na seção transversal, em maiores profundidades do cordão

de solda e em direção ao centro, a fração de austenita seja diferente dos valores obtidos [73].

Comparando (figura 58) as condições de mesmo número de passes, A e C, B e D (ambas com metal de adição), E e G ou F e H (autógenas) para o SAF 2304, pode ser observado que a adição do nitrogênio à mistura do gás promove uma pequena alteração na fração volumétrica da ferrita. Mesmo que esta variação esteja dentro do erro da medida existe uma tendência à redução da fração de fase ferrítica e consequente aumento da fase austenítica.

5.3. Microdureza

5.3.1. Microdureza das fases

A microdureza foi medida em cada fase de forma separada, no metal de base e na ZTA, e alguns resultados estão apresentados de forma gráfica nas figuras 59 e 60, para exemplificação e comparação da austenita e ferrita no MB, e das diferentes morfologias na ZTA. A austenita se mostrou mais dura tanto no MB quanto na ZTA, onde se apresentou em suas diferentes morfologias. Na ZTA a austenita Widmanstätten apresentou dureza muito elevada em relação às outras fases presentes (315HV para o SAF 2304 e 377HV para o SAF 2507), o que pode causar fragilização da região. Já para a ferrita na ZTA, também houve diferença entre os valores de microdureza medidos nas regiões livres de nitretos (média de 238HV para o SAF 2304 e 322HV para o SAF 2507) e nas regiões onde os mesmos se concentraram (valor médio de 291 HV para o SAF 2304 e 368HV para o SAF 2507), elevando significativamente a dureza da matriz. Pode-se concluir, portanto, que a presença de diferentes morfologias de austenita, bem como a presença de precipitados contribui para o aumento da dureza do AID.

O aumento na dureza fornece maior resistência ao desgaste em ambientes abrasivos, porém é prejudicial à resistência à corrosão dos aços, além de fragilizá-los. O aumento da dureza também pode estar associado ao teor de molibdênio e cromo, que é alto nos AID. Na faixa de temperatura de 400°C os elementos aumentam a cinética de transformação da fase alfa', formando precipitados no

interior da matriz ferrítica e outros precipitados em formato de agulhas [8,12,25,31, 32].

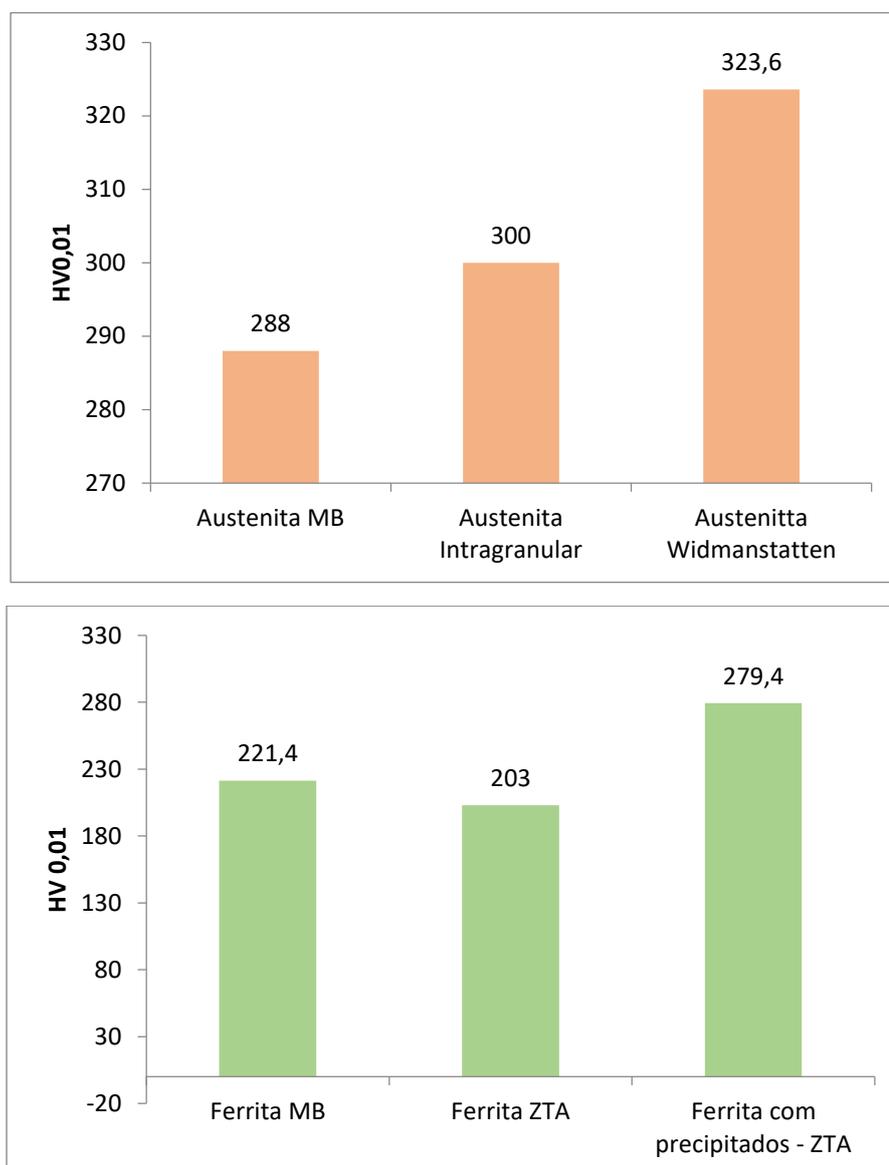


Figura 59 - Microdureza nas fases presentes – condição A – SAF 2304

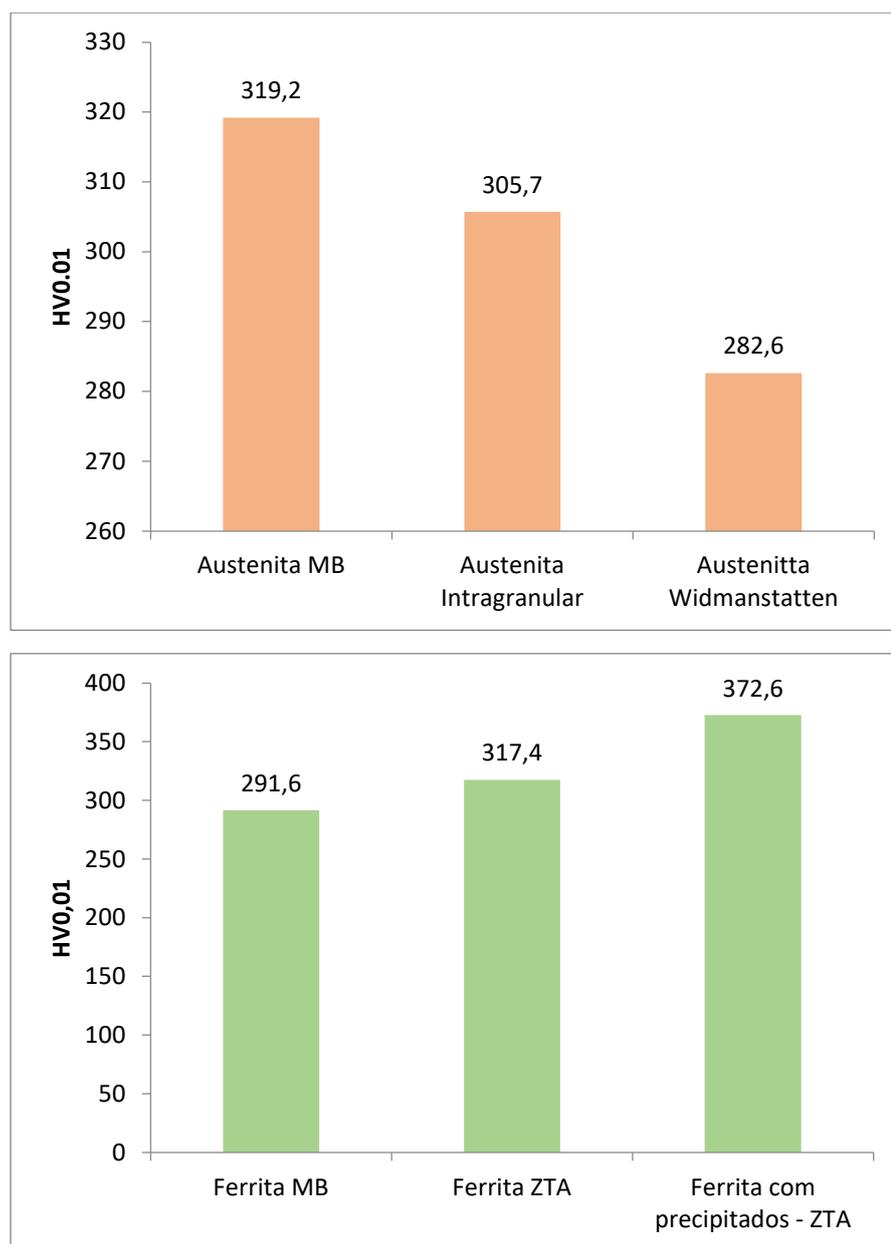


Figura 60 - Microdureza nas fases presentes – condição M – SAF 2507

5.3.2. Dureza da ZTA

A dureza da ZTA não diminuiu significativamente em relação a dureza inicial medida no MB para todos os casos, exceto nas condições A e B, onde houve uma redução maior (figuras 61 e 62), mas ainda assim, o percentual de redução não foi significativo e se encontra dentro do erro experimental das medições. Também não houveram alterações significativas devido ao número de passes.

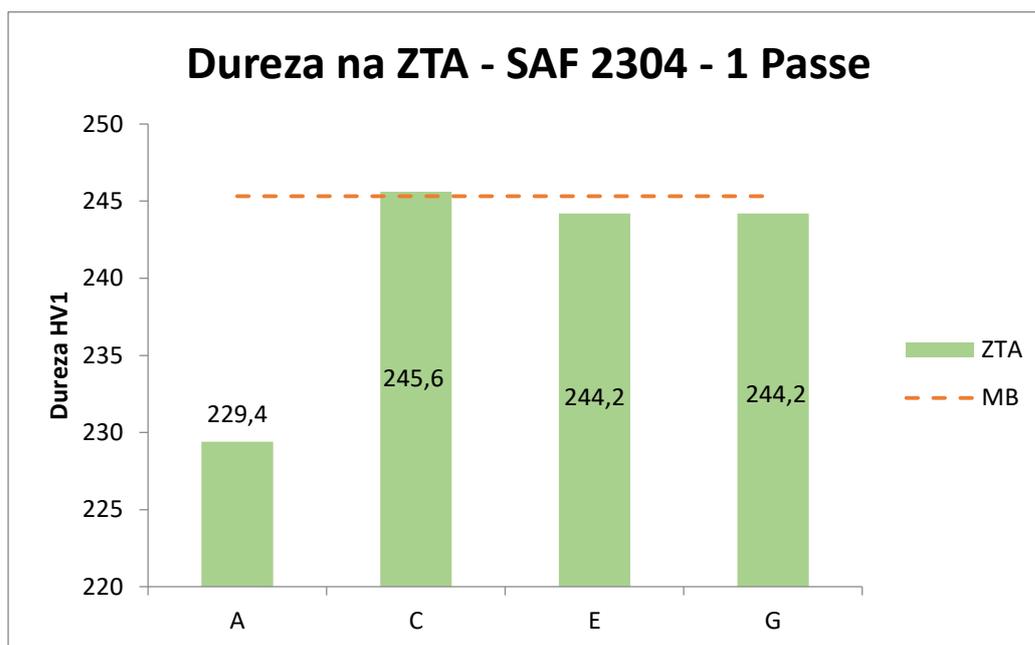


Figura 61 - Dureza HV1 x teor de nitrogênio para cada condição estudada – ZTA (1 passe)

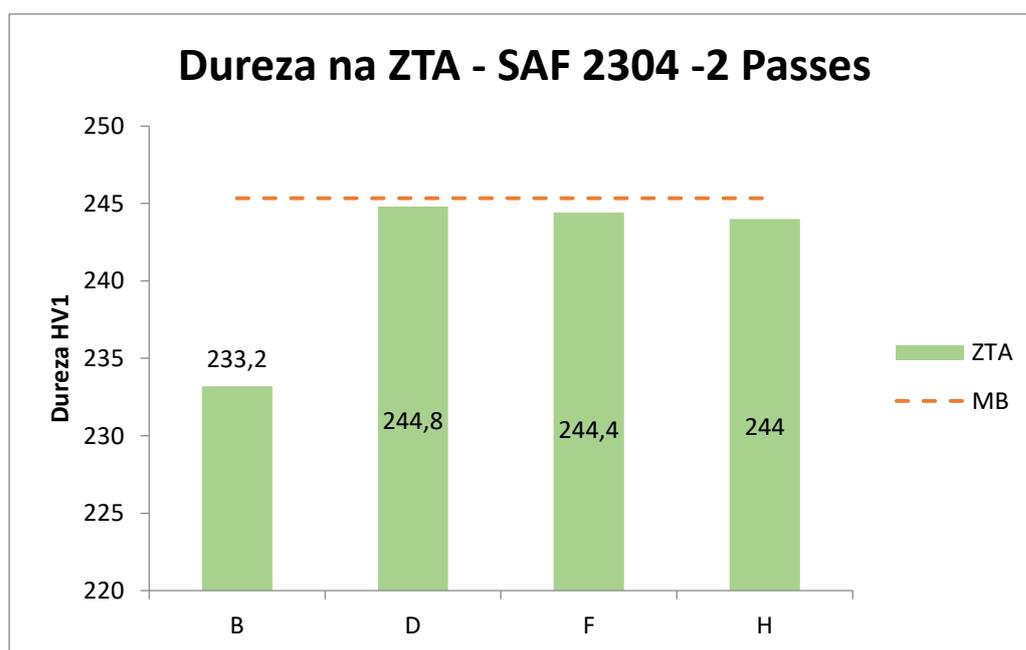


Figura 62 - Dureza HV1 x teor de nitrogênio – ZTA (2 passes)

No superduplex, no entanto, foi observado o comportamento oposto, onde a ZTA mostrou maior dureza que o material na condição CR (figura 63).

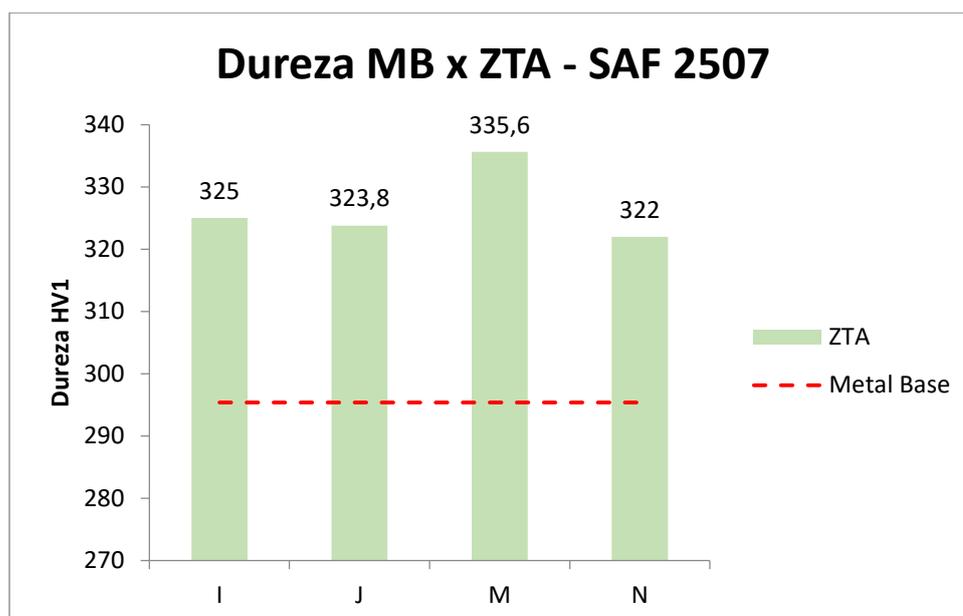


Figura 63 - Dureza HV1 MB x ZTA – para cada condição estudada - SAF 2507

Estes resultados estão diretamente relacionados à fração volumétrica da fase austenítica, que possui maior dureza que a ferrita. Como em todas as condições de soldagem do aço SAF 2507 a fração volumétrica de austenita esteve maior, os valores de dureza na ZTA também foram mais elevados. A dureza superior do aço superduplex pode ser atribuída a composição química e homogeneidade na matriz ferrítica, onde os elementos de liga estão distribuídos de maneira mais uniforme, além da precipitação de nitretos de cromo [59]. Esta dureza pode fragilizar o material de forma localizada, levando a propagação de trincas, nos casos de corrosão sob tensão.

5.4. Fração de austenita x perda de massa

Para o SAF 2304 nas condições onde a fração de austenita final na ZTA foi maior, houve menor perda de massa, como por exemplo, para a condição A (com arame) comparada a condição E (autógena), ambas de soldagens de 1 passe e proteção de Ar (figura 64). Na condição A a perda de massa foi cerca de três vezes menor que na condição de soldagem E. Isso mostra que a austenita contribui para a resistência a corrosão por pites do SAF 2304. As soldagens com metal de adição (A,B, C e D) apresentaram menor perda de massa, quando comparadas

com as soldagens autógenas (E,F,G,H), mostrando o efeito benéfico que o níquel também conferiu à resistência a corrosão [3,7,11]. O uso de nitrogênio adicionado ao gás de proteção não contribuiu para reduzir a perda de massa no caso do SAF 2304.

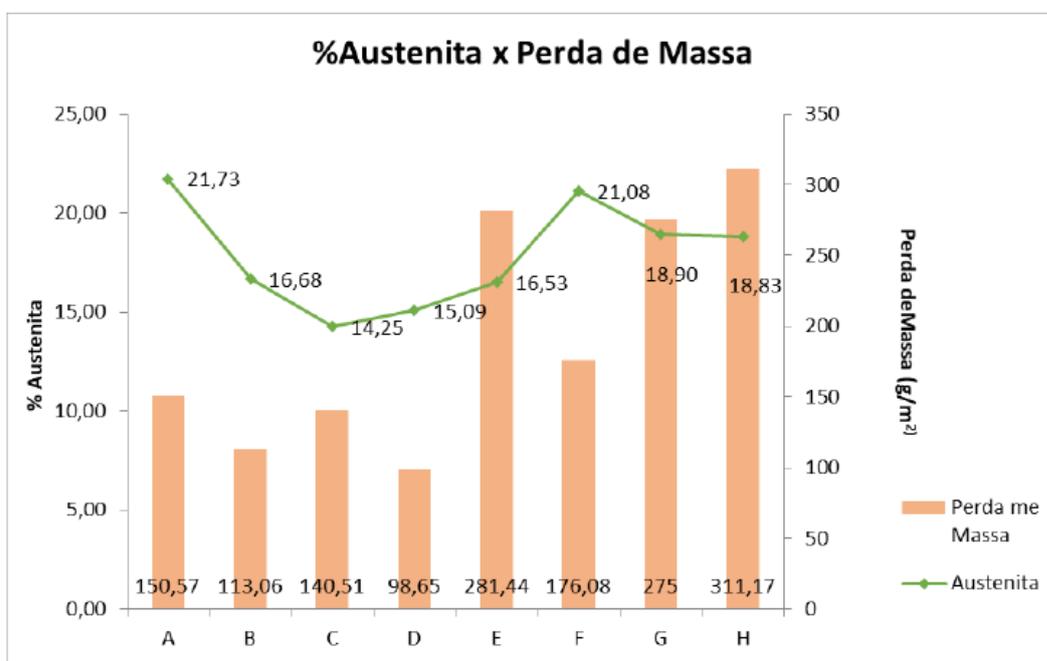


Figura 64 - %Austenita x perda de massa – SAF 2304

As soldagens autógenas para o aço SAF 2507, por outro lado, mostraram ter muita influência do gás de proteção na resistência à corrosão. As soldagens realizadas com proteção de argônio puro resistiram à perda de massa na temperatura de 40°C, mas a medida que a temperatura de ensaio foi aumentada (tabela 19) houve perda de massa, como mostra a tabela 19. A condição J, que foi soldada com 2 passes com proteção Ar apresentou menor perda de massa do que a condição I (autógena, 1 passe com proteção de Ar).

Tabela 19 - Perda de massa após ensaio de corrosão – SAF 2507

Condição de Soldagem	Temperatura (°C)	Perda de Massa (g/m ²)
I	45	160,38
J		86,31
M		0
N		0
M	50	18,22
N		0

As condições de soldagem com gás de proteção contendo Ar + N₂ não apresentaram nenhuma perda de massa, mostrando ter resistência à corrosão por pites superior mesmo apresentando diferenças pequenas entre o teor de nitrogênio e fração de austenita final. Esta resistência superior pode estar relacionada à distribuição dos elementos químicos, que podem segregar durante a solidificação da região fundida. A austenita Widmanstätten, que se transforma depois da austenita de contorno de grão, possui menor teor de nitrogênio, pois o elemento já foi consumido pelo primeiro tipo de austenita a se formar, assim como outros elementos de liga, que não se distribuem uniformemente nas fases [3, 23].

5.5. Presença de pites

5.5.1. Densidade de pites

Conforme dados apresentados na tabela 16, não foi observado um decréscimo na quantidade de pites por área nas condições onde se utilizou nitrogênio no gás de proteção, porém notou-se que as menores densidades de pites foram encontradas nas condições de soldagem onde foram aplicados dois passes. Ao utilizar dois passes o reaquecimento permite que a austenita se transforme novamente, aumentando a fração volumétrica desta fase e logo, a resistência á corrosão. Além disso, nitretos de cromo que se formaram podem se dissolver, pois o nitrogênio terá tempo para se difundir na austenita, o que também contribui para a resistência final [11,47].

5.6. Perfil de penetração x gás de proteção

Nos corpos de prova onde foi utilizada a mistura contendo N₂ as dimensões na largura do cordão de solda foram maiores, mostrando que houve diferença na transferência de calor de acordo com o gás utilizado, já que o aporte térmico em

todas as condições permaneceu constante. O Argônio possui menor potencial de ionização e condutividade térmica e por isso transfere pouco calor ao material [46].

Na soldagem com consumível, em todas as condições onde foram feitos dois passes, a extensão da ZTA foi menor que nas condições onde foi aplicado apenas um passe. Nos casos de soldagem autógena, onde utilizou N_2 no gás de proteção (destacados na figura 65) as zonas termicamente afetadas foram maiores (cerca de 10%) para as condições com dois passes, e menor para aquelas com apenas um passe. Novamente observa-se a influência do nitrogênio na geometria do cordão de solda devido a diferença na condutividade térmica que é mais elevada [39,46].

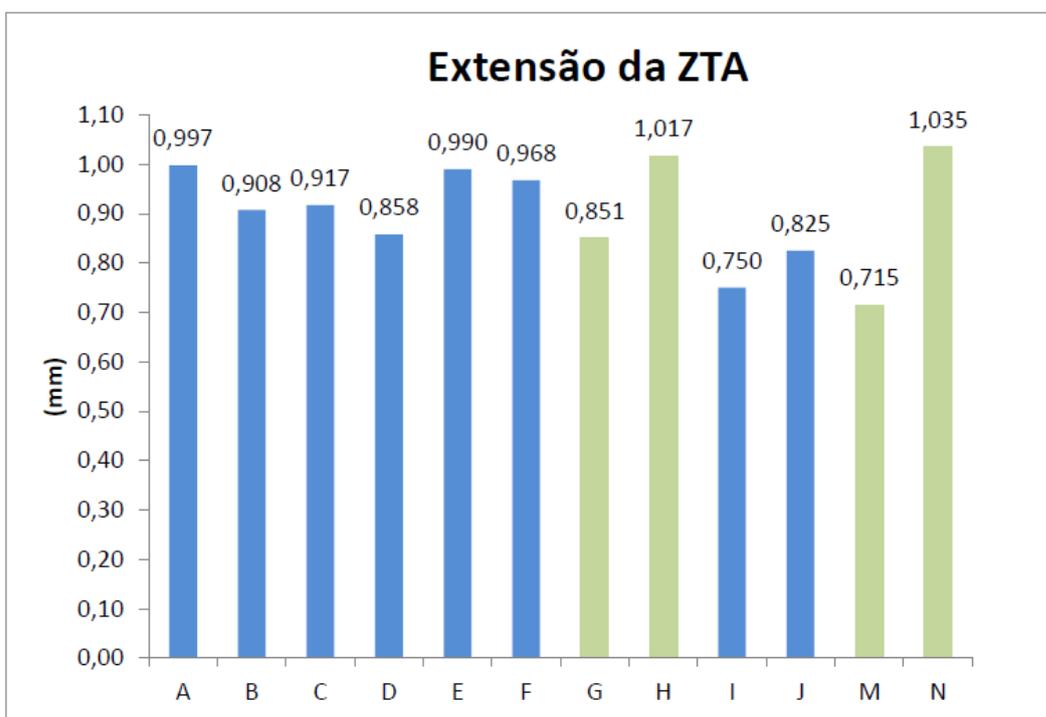


Figura 65 - Extensão da ZTA em cada condição de soldagem

6 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos do níquel presente no metal de adição e do nitrogênio presente no gás de proteção durante a soldagem TIG de aços inoxidáveis duplex (SAF 2304 e 2507), e avaliar como estes elementos influenciam na transformação de fases durante a soldagem autógena e com metal de adição contendo níquel, alternando diferentes condições de soldagem em relação à atmosfera protetora e número de passes. Com os resultados e dados obtidos pode-se concluir:

1. A fração volumétrica da fase austenita na ZTA reduziu em relação à fração inicial da fase do metal base para os dois aços SAF 2304 e SAF 2507, todas as condições estudadas. O aumento da fração volumétrica de ferrita se deve a ferritização que ocorre durante o aquecimento, e está associado às rápidas taxas de resfriamento devido ao baixo aporte térmico aplicado. Além da alteração no percentual da fase austenítica presente, houve mudanças na morfologia da fase, que se apresentou em sítios intragranulares, intergranulares e como agulhas Widmanstätten. Na fase ferrítica foram encontrados precipitados na forma de nitretos de cromo, em maior quantidade no SAF 2304.

2. Os valores do teor de nitrogênio medidos no metal de solda para todas as condições estudadas para o aço lean duplex (SAF 2304) mostram que ao utilizar N_2 no gás de proteção, houve aumento expressivo do teor de nitrogênio final no metal de solda. Para o superduplex (SAF 2507), no entanto, o teor de nitrogênio se manteve constante em todas as condições aplicadas. Este comportamento se deve ao teor inicial de nitrogênio presente nos dois aços.

3. Com a adição de N_2 ao gás de proteção o teor de nitrogênio aumentou em relação ao teor de nitrogênio no metal base, porém não houve aumento na fração volumétrica de austenita na ZTA, tanto para as soldagens com metal de adição quanto para as soldagens autógenas nos dois materiais. Entretanto, também não houve reduções na fração de austenita nas condições estudadas, diferente dos casos onde apenas argônio foi utilizado. Estes resultados indicam que a utilização de N_2 no gás de proteção estabilizou a transformação de austenita.

4. O uso do metal de adição contendo níquel na soldagem no SAF 2304 influenciou no teor de níquel no metal de solda onde o mesmo foi utilizado, sendo responsável por um aumento na fração volumétrica de austenita, indicando que o uso do consumível foi favorável para o balanço entre as fases. Porém o níquel foi benéfico para a manutenção da austenita apenas nos casos onde não esteve combinado com a adição de nitrogênio ao gás de proteção.

5. A avaliação do metal de solda de todas as condições aplicadas para os dois aços através do ferritoscópio mostrou que a fração volumétrica de ferrita onde houve adição de nitrogênio ao gás de proteção foi menor, indicando que de fato o nitrogênio contribuiu para manter a fração volumétrica de austenita.

6. A dureza da ZTA não foi reduzida de maneira significativa em relação a dureza inicial medida no MB em nenhuma condição estudada para o SAF 2304, enquanto a dureza na ZTA do SAF 2507 se mostrou superior. Em relação a microdureza de cada fase individual, a austenita se mostrou mais dura tanto no MB quanto na ZTA, onde a austenita Widmanstätten apresentou dureza muito elevada em relação às outras fases presentes, assim como a ferrita com presença de nitretos. Ambas as fases podem fragilizar o aço e reduzir a resistência à corrosão.

7. A perda de massa após ensaio de corrosão foi relacionada a fração volumétrica de austenita. Onde a fração de austenita final na ZTA foi maior houve menor perda de massa, mostrando a contribuição da austenita para a resistência a corrosão por pites do SAF 2304. As condições de soldagem com metal de adição apresentaram menor perda de massa, quando comparadas com as soldagens autógenas, mostrando também o efeito benéfico que o níquel confere à resistência a corrosão. O aço superduplex SAF 2507 resistiu a maiores temperaturas (até 50°C) no ensaio de corrosão por imersão, porém a medida que a temperatura se elevou houve perda de massa, que esteve relacionada com o uso do argônio como gás de proteção, enquanto o aço lean duplex SAF 2304 se limitou a temperatura ambiente para o ensaio.

8. As condições de soldagem do aço superduplex SAF 2507 com gás de proteção contendo Ar + N₂ não apresentaram perda de massa a 40°C, mostrando ter resistência à corrosão por pites superior mesmo apresentando diferenças pequenas entre o teor de nitrogênio e fração de austenita final. Contudo, não foi observado redução na densidade de pites nas condições onde se utilizou

nitrogênio no gás de proteção, porém notou-se que as menores densidades de pites foram encontradas nas condições de soldagem onde foram aplicados dois passes, devido a maior fração volumétrica de austenita que foi promovida pelo reaquecimento da ZTA.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Devido à complexidade dos AID e do número de variáveis escolhidas para estudo, foram observados diferentes aspectos que ainda poderão ser analisados futuramente para uma investigação mais completa e para a validação da metodologia utilizada nesta dissertação. Assim, os seguintes tópicos são propostos para futuros trabalhos:

- Realizar a microcaracterização da morfologia dos nitretos de cromo encontradas;
- Realizar a análise química das diferentes fases presentes na ZTA, assim como observar a distribuição dos elementos químicos nas mesmas;
- Adicionar e comparar diferentes teores de nitrogênio ao gás de proteção;
- Variar o aporte térmico em função do gás de proteção utilizado para observar o comportamento da austenita;
- Quantificar as fases no metal de solda;
- Realizar medições das profundidades dos pites.
- Realizar diferentes ataques químicos para identificação de possíveis fases secundárias.

8

Referências bibliográficas

- [1] KARLSSON, L. Welding Duplex Stainless Steels - A Review of Current Recommendations. *Welding in the World*, v. 56, n. 5-6, p. 65-76, 2012.
- [2] LIMA, Daniela Bianchi Ponce Leon De. **Avaliação da Soldabilidade do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- [3] MUTHUPANDI, V.; BALA SRINIVASAN, P.; SHANKAR, V.; *et al.* Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals. **Materials Letters**, vol. 59, n. 18, p. 2305-2309, 2005.
- [4] DU TOIT, M; PISTORIUS, P C. Nitrogen Control During the Autogenous ARC Welding of Stainless Steel. **Welding in the World**, v. 47, n. 9, p. 30–43, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF03266398>>.
- [5] BRACARENSE, A. *et al.* Avaliação da Soldagem Multipasse de Chapas Espessas de Aços Inoxidáveis Lean Duplex UNS S32304 Soldadas pelos Processos SMAW, GMAW e FCAW – Parte II: Resistência à Corrosão. *Soldag. Insp.* São Paulo, vol. 18, n. 03, p.257-267, 2013
- [6] BHATT, R.B.; KAMAT, H.S.; GHOSAL, S.K.; *et al.* Influence of Nitrogen in the Shielding Gas on Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Welds. **Journal of Materials Engineering and Performance**, vol. 8, n. 5, p. 591–597, 1999.
- [7] C. LIPPOLD, John; KOTECKI, Damian. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, by John C. Lippold, Damian J. Kotecki, pp. 376. ISBN 0-471-47379-0. Wiley-VCH, March 2005., v. 1, 2005.

- [8] NUNES, E. B. **Propriedades mecânicas e caracterização microestrutural na soldagem do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205)**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- [9] APICELO, Patrícia; PEREIRA, Souza. “EFEITO DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX E SUPER DUPLEX”. [s.l.: s.n.], 2009.
- [10] GALLOWAY A. M., A M Galloway; MCPHERSON, N A; BAKER, T N. An evaluation of weld metal nitrogen retention and properties in 316LN austenitic stainless steel. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers**, v. 225, n. 2, p. 61–69, 2011.
- [11] HOSSEINI, V. A.; HURTIG, K.; KARLSSON, L. Effect of multipass TIG welding on the corrosion resistance and microstructure of a super duplex stainless steel. **Materials and Corrosion**, vol 64, n. 4, p. 405-415, 2017.
- [12] NILSSON, J.-O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, 1992.
- [13] KIM, Soon Tae; JANG, Seok Hwan; LEE, In Sung; *et al.* Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, vol. 53, n. 5, p. 1939-1947, 2011.
- [14] SILVA, A. L., MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2006, 512 p.
- [15] BARBOSA, A. D. Avaliação da sensitização em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados e não estabilizados usando-se a técnica reativação eletroquímica potencio cinética em meio sulfúrico. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.
- [16] MODENESI, P. J. Soldabilidade de algumas ligas metálicas. Tese. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Minas Gerais, 2011.
- [17] BRYTAN, Z; NIAGAJ, J. The lean duplex stainless steel welded joint after isothermal aging heat treatment. **Archives of Materials Science and Engineering**, v. 60, n. 1, p. 24-31, 2013.

[18] COSTA, Cintia G Fonseca; SILVEIRA, Dalila M; SOUZA, Carla S; *et al.* Corrosion resistance of welded joints of Lean Duplex 2304 stainless steel. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/org/emcr2012/CD/PDF/Poster/Th-06_Costa.pdf>.

[19] WESTIN, Elin M. **Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101**. Tese (Scientific thesis for the degree of Doctorate of Engineering), Royal Institute of Technology School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering, Division of Physical Metallurgy, 2010.

[20] MODENESI, Paulo J., MARQUES, Paulo V., SANTOS, Dagoberto B. **Introdução à metalurgia da soldagem**. Universidade Federal de Minas Gerais Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Belo Horizonte, MG, 2012.

[21] SMUK, O. *Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels*. [s.l.: s.n.], 2004.

[22] **Stainless Steel Passivation Process - Nitty-Gritty**. Disponível em: <<https://www.nitty-gritty.it/stainless-steel-passivation-process/?lang=en>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

[23] ZHANG, Zhiqiang; JING, Hongyang; XU, Lianyong; *et al.* Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 297–314, 2017.

[24] SILVA, Cruz da. **Mecanismos de Trinca de Aço de Microestrutura Audento-ferrítica em Meio Corrosivo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Metalúrgica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

[25] GUNN, Robert N. *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. [s.l.: s.n.], 1997.

[26] Folkhard, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. 2ed.; Springer: Wien, Austria, 1988, 289p.

[27] AHN, Y. S.; KIM, J. M.; JEONG, B. H. Effect of aging treatments and microstructural evolution on corrosion resistance of tungsten substituted 2205

duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 18, n. 4, p. 383–388, 2002.

[28] WESSMAN, S. **Application of Computational Thermodynamics and Kinetics on Transformation in Stainless Steels**. Thesis (Doctoral in Engineering Materials Science) -Stockholm, Sweden, 2013. 54p.

[29] C. H. Shek; K. W. Wong; J. K.L. Lai. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, vol. 19, n. 5-6, p. 153-200, 1997.

[30] DA ROCHA SANTOS, Andrea; ROCHA, Adriana; RIBEIRO PEREIRA, Gabriela. Caracterização de um aço lean duplex por técnicas analíticas. **Conference: 70º Congresso Anual da ABM**, p. 340–349, 2017.

[31] Barcik, J., The kinetics of γ -phase precipitation in AISI 310 and AISI 316 steels. **Metallurgical Transactions A**, vol. 14, n. 3, p.635–641, 1983.

[32] CALLIARI, I.; BASSANI, P.; BRUNELLI, K.; *et al.* Effect of continuous cooling on secondary phase precipitation in the super duplex stainless steel ZERON-100. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 12, 2013.

[33] VASCONCELLOS, Pedro Ivo Guimarães de; ROSENTHAL, Ruben; PARANHOS, Ronaldo Pinheiro da Rocha. Estudo da soldagem de tubos de aço inoxidável duplex e superduplex na posição 5G. **Soldagem & Inspeção**, v. 15, n. 3, p. 191–199, 2010.

[34] RAMIREZ, a J. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 34, n. 8, p. 1575–1597, 2003.

[35] ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; *et al.* Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1214–1219, 2009.

[36] HA, Heon Young; KWON, Hyuk Sang. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. **Electrochimica Acta**, vol. 52, n. 5, p. 2175-2180, 2007.

[37] RAMKUMAR, K Devendranath; BAJPAI, Ankur; RAGHUVANSHI, Shubham; *et al.* Investigations on structure–property relationships of activated flux TIG weldments of super-duplex/austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 638, p. 60–68, 2015.

[38] YANG, Yanze; WANG, Zhiyu; TAN, Hua; *et al.* Effect of a brief post-weld heat treatment on the microstructure evolution and pitting corrosion of laser beam welded UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, , vol. 65, p. 472-480, 2012.

[39] BAUER, Branko; TOPIĆ, Angela; KRALJ, Slobodan; *et al.* Influence of the gas composition on the geometry of laser-welded joints in duplex stainless steel. **Materiali in Tehnologije**, vol. 45, n. 5, p. 413-419, 2011.

[40] SALAZAR, José M.G. SORIA, Alicia, BARRENA, Maria I. The effect of N₂ addition upon the MIG welding process of duplex steels. **Journal of Materials Science** . vol. 42 n. 13, p4892-4898. 2007.

[41] KARLSSON, L. Welding Duplex Stainless Steels - A Review of Current Recommendations. *Welding in the World*, v. 56, n. 5-6, p. 65-76, 2012.

[42] WAINER, E.; BRANDI, S. D. e MELLO, F. D. H. de. *Soldagem: processos e metalurgia*. São Paulo: E. Blücher, 1992, 494 p.

[43] MARQUES, P.V., MODENESI, P.J., BRACARENSE, A.Q. **Soldagem – Fundamentos e Tecnologia**. Ed. UFMG, Belo Horizonte, 2005. p.181-203.

[44] SINDO KOU. **Welding Metallurgy-Second Edition**. [s.l.: s.n.], 2003. Disponível em: <<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=N8gICBzzgRwC&oi=fnd&pg=PR7&dq=WELDING+METALLURGY&ots=KbMCYOB2l&sig=bUKTMZRhqD6LE6kzQIivLITfJK4>>.

[45] DREHER, M.; FÜSSEL, U.; ROSE, S.; *et al.* Methods and results concerning the shielding gas flow in GMAW. **Welding in the World**, v. 57, n. 3, p. 391–410, 2013.

[46] VOLUME, T H E; WERE, Chairmen; LEROY, David; *et al.* Volume Handbook . the Volume Was Prepared Under the Direction of the Asm Handbook. **Welding Brazing and Soldering**, v. 6, p.2873, 1993. Disponível em:

<<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Welding,+brazing+and+soldering#0>>.

[47] PARK, Young-Hwan; LEE, Zin-Hyoung. The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr–7Ni–1.5Mo–3W–xN duplex stainless steel castings. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 297, n. 1-2, p. 78-84, 2001.

[48] LI, Jun; MA, Zhenghuan; XIAO, Xueshan; *et al.* On the behavior of nitrogen in a low-Ni high-Mn super duplex stainless steel. **Materials and Design**, vol. 32, n. 4, p. 2199-2205, 2011.

[49] MUTHUPANDI, V.; BALA SRINIVASAN, P.; SESHADRI, S. K.; *et al.* Effect of nitrogen addition on formation of secondary austenite in duplex stainless steel weld metals and resultant properties. **Science and Technology of Welding and Joining**, vol. 9, n. 1, p. 47-52, 2004.

[50] ALVAREZ-ARMAS, Iris. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 51–57, 2008.

[51] LAI, Rui; CAI, Yan; WU, Yue; *et al.* Influence of absorbed nitrogen on microstructure and corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel joint processed by fiber laser welding. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 231, p. 397-405, 2016.

[52] DE AVILLEZ, R R. **Termodinâmica dos Materiais e Processos**. 2015. (livro didático na internet).

[53] DU TOIT, Madeleine. **The Behaviour of Nitrogen During the Autogenous Arc Welding of Stainless Steel**. Thesis (Philosophiae Doctor) - Faculty of Engineering, the Built Environment and Information Technology, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, 2001. 79p.

[54] HERTZMAN, Staffan; PETTERSSON, Rachel Jargelius; BLOM, Roland; *et al.* High Nitrogen Steels. Influence of Shielding Gas Composition and Welding Parameters on the N-content and Corrosion Properties of Welds in N-alloyed Stainless Steel Grades. **ISIJ International**, 1996.

[55] MARIANO, N. A.; MUROLO, J. P. Efeito do tratamento térmico na microestrutura e resistência à corrosão da liga 12Cr1,8Ni0,1C. **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 138 – 145, 2006.

[56] CERVO, Riccardo. **Experimental and Numerical Analysis of Welding and Heat Treatment of Duplex Stainless Steels**. Tese (Cuola di Dottorato Di Ricerca In: Ingegneria Industriale Indirizzo: Meccatronica E Sistemi Industriali Xxii Ciclo) - Università degli Studi di Padova Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali, 2010.

[57] POTGIETER, J.H.; OLUBAMBI, P.A.; CORNISH, L.; *et al.* Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2572–2579, 2008.

[58] A751-11: Test Methods, Practices and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products 2011.

[59] OLAYA LUENGAS, Lilia. **Simulação física e caracterização microestrutural e mecânica da Zona Termicamente Afetada (ZTA) em aços inoxidáveis duplex**. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Rio de Janeiro, 2017. 176 p.

[60] **G8 GALILEO ON/H - Visão geral - G8 GALILEO ON/H | Bruker**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/csonh-analysis/g8-galileo-onh/overview.html>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

[61] **Itens de consumo CS-ONH - CS/ONH-Analysis - Elemental analysis, combustion analyzers, hydrogen analyzers | Bruker**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/csonh-analysis/consumables.html>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

[62] A240/A240M-15b: Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications 2015.

[63] ASTM. G140-12b: Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness,

Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness and Leeb Hardness 2012.

[64] ASTM. G48-11: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Resistance os Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution 2011.

[65] WELDING METALLURGY, SECOND EDITION, Sindo Kou

[66] FAST, J. D., **The dissociation of Nitrogen in the welding arc**. Philips Research Report, Vol. 2, 1947, pp. 382 - 398.

[67] NOWACKI J., ŁUKOJC A., Microstructural transformations of heat affected zones in duplex steel welded joints, *Materials Characterization* 56(4–5) (2006) 436-441.

[68] PALMER, T. A.; DEBROY, T. Enhanced dissolution of nitrogen during gas tungsten arc welding of steels. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 3, n. 4, p. 190–203, 1998.

[69] Ziyang Zhang, Hui Zhao, Huizhen Zhang, Zhishui Yu, Jun Hu, Liang He and Jing Li. (2015) Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. **Corrosion Science** 93, 120-125. Online publication date: 1-Apr-2015.

[70] X.Z. Liang, M.F. Dodge, W. Liang, H.B. Dong, Precipitation of chromium nitride nanorods on lamellar carbides along austenite-ferrite boundaries in super duplex stainless steel, *Scripta. Materialia* 127 (2017) 45-48.

[71] WASSERMAN, Francis Gabriel; TAVARES, Sergio Souto Maior; PARDAL, Juan Manuel; *et al.* Effects of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304. **Rem: Revista Escola de Minas**, 2013.

[72] TOPOLSKA, Santina; LABANOWSKI, Jerzy. Impact-toughness investigations of duplex: Stainless steels. **Materiali in Tehnologije**, v. 49, n. 4, p. 481–486, 2015.

[73] DE SOUZA, Guttemberg Chagas; PARDAL, Juan Manue; TAVARES, Sérgio Souto Maior; *et al.* Avaliação da Proporção de Fases em Juntas Soldadas de Tubulações de Aço Inoxidável Duplex Mediante Aplicação de Ensaio Não Destrutivos. *Soldagem e Inspeção*, v. 18, n. 2, p. 158–168, 2013.