



INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE  
CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S31803 E UNS S32304

Adolfo Kalergis do Nascimento Viana

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro

Maio de 2014

INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE  
CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S31803 E UNS S32304

Adolfo Kalergis do Nascimento Viana

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

---

Prof. Tarcisio Reis de Oliveira, D.Sc.

---

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

---

Prof. Ricardo Mario Carranza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2014

Viana, Adolfo Kalergis do Nascimento

Influência do molibdênio nas propriedades mecânicas e de corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e UNS S32304/ Adolfo Kalergis do Nascimento Viana – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

X, 120 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 115-120.

1. Molibdênio. 2. Aços inoxidáveis duplex. 3. Corrosão. I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho a três mulheres importantíssimas na minha vida: Cleide Fernandes do Nascimento, Carolina Cesconetto Silveira e Alice Cesconetto Kalergis.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha mãe, Cleide Fernandes do Nascimento, pelo apoio incondicional e pela dedicação em todo meu desenvolvimento desde o começo da minha vida.

Agradeço também a Carolina Cesconetto Silveira pelo apoio em todas as esferas da minha vida. Carolina, você sempre torna a minha vida muito melhor! A minha filha Alice, que ainda nem nasceu, mas já me enche de alegria e orgulho.

Agradeço a APERAM South America por esta oportunidade inestimável. Ao Ronaldo Claret pela confiança e pelo incentivo contínuo na formação de todos nós pesquisadores. Ao Tarcísio Reis de Oliveira por todo apoio dado a este trabalho. Seu apoio foi muito além das minhas expectativas, desde a escolha da universidade, do orientador, na obtenção das amostras, em todo o processo produtivo, ensaios e discussão e muitas vezes pelo apoio moral nos momentos mais críticos. Tarcísio, você foi fundamental em todo este processo. Agradeço ao Jacques Charles pela disponibilidade e grande contribuição dada na análise dos resultados. Agradeço ao meu amigo Cláudio Alcântara por todo seu apoio desde o primeiro dia da minha chegada ao centro de pesquisas. Nenhum dos meus trabalhos seria feito na velocidade exigida sem a sua participação. Agradeço ao Reginaldo Barbosa pela disponibilidade e pela ajuda todas as vezes que eu precisei. Agradeço meus amigos Anderson, Luciana e Michella pela agilidade todas as vezes que eu precisei preparar e analisar as amostras. Anderson, seu treinamento de microscopia ótica foi fundamental na análise de muitos resultados deste trabalho. Agradeço ao Hamlet, Rodrigo, Paulo e Geraldo Junior pela grande ajuda na laminação a quente e nos tratamentos térmicos das amostras. Agradeço ao Ricardo e ao Robson pelo apoio nos ensaios mecânicos.

Agradeço a toda equipe do LNDC em especial ao meu orientador Oscar Rosa Mattos pela qualidade da formação que me foi oferecida durante todo curso e claro, pela orientação. Ao Kioshy de Assis pela dedicação e grande ajuda nas discussões e na realização dos experimentos. Agradeço também a Didi pela grande ajuda no laboratório, sempre com sorriso no rosto. Aos meus amigos Pedro Leal e Elber Bendinelli pelo grande apoio durante todo este período. Vocês tiveram uma influência positiva enorme na minha formação. Discutimos muito e também nos divertimos muito.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S31803 E UNS S32304

Adolfo Kalergis do Nascimento Viana

Maio/2014

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A descoberta da camada pré-sal impulsionou a aplicação de aços inoxidáveis duplex em tubos flexíveis. Para esta aplicação resistência mecânica e à corrosão são fundamentais devidos respectivamente às altas pressões da coluna d'água e a presença dos contaminantes H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> dentre outros. Os principais aços duplex são os UNS S31803 com maior quantidade de Mo, Ni e N e o S32304. Este trabalho avaliou a influência do Mo nas propriedades mecânicas e de corrosão destes aços. Foram realizados ensaios mecânicos de dureza, tração, impacto Charpy e ensaios de corrosão DL-EPR, NACE TM 0177 e NACE TM 0284. Foram avaliadas amostras solubilizadas e com precipitação de nitretos. A presença de Mo no aço S31803 reduziu a cinética de precipitação dos nitretos à 700°C em função do tempo. As propriedades mecânicas destacaram o efeito endurecedor por solução sólida substitucional do Mo. Os ensaios mecânicos podem não detectar a precipitação dos nitretos. Além disso, a transformação martensítica induzida por deformação em  $\gamma$  do aço S32304 promove um aumento inesperado do alongamento total. Os resultados de corrosão explicitaram a influência positiva da presença do Mo na estabilidade do filme passivo e conseqüentemente nas melhores propriedades de resistência a corrosão em todos os ensaios realizados. A presença de nitretos ocasiona desestabilização significativa do filme passivo destes aços.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MOLYBDENUM INFLUENCE IN MECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES OF  
DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S31803 E UNS S32304

Adolfo Kalergis do Nascimento Viana

May/2014

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The pre-salt layer boosted the duplex stainless steels application as flexible pipes. In this application mechanical and corrosion resistance are fundamental due to respectively, high water column pressure and contaminants presence like H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> among others. The main duplex steels are the UNS S31803 with more Mo, Ni e N and the UNS S32304. This work has evaluated the Mo influence in mechanical and corrosion properties of these steels. Mechanical tests like hardness, tensile and impact Charpy were done as well as the corrosion tests DL-EPR, NACE TM 0177 e NACE TM 0284. The evaluations were done in solubilized samples and with nitrides precipitation. The Mo presence in S31803 steel has had a kinetic reduction effect in nitrides precipitation at 700°C against time. The mechanical properties have highlighted the hardening by substitutional solid solution effect of Mo. The mechanical test may not detect the nitrides precipitation. Furthermore, the transformation induced by plasticity in the  $\gamma$  phase of S32304 has promoted an unexpected increasing of total elongation. The corrosion results showed the positive influence due to Mo content in passive layer stability and consequently the improved corrosion resistance in all corrosion evaluation tests. The nitrides have promoted a significant destabilization of passive layer in these steels.

## SUMÁRIO

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Introdução.....   | 1  |
| 2     | Revisão Bibliográfica.....  | 3  |
| 2.1   | Aços Inoxidáveis.....   | 3  |
| 2.2   | Aços Inoxidáveis Duplex.....  | 4  |
| 2.2.1 | O papel dos principais elementos de liga nos aços inoxidáveis.....  | 5  |
| 2.2.2 | Diagrama de Schaeffler modificado.....  | 18 |
| 2.2.3 | Microestrutura.....   | 19 |
| 2.2.4 | Aço UNS S31803 (AISI 2205).....   | 23 |
| 2.2.5 | Aço UNS S32304 (AISI 2304).....   | 24 |
| 2.2.6 | Propriedades Mecânicas dos AID.....   | 25 |
| 2.3   | Fases deletérias.....   | 29 |
| 2.3.1 | Fases Sigma ( $\sigma$ ), Chi ( $\chi$ ) e Austenita Secundária ( $\gamma_2$ ).....   | 31 |
| 2.3.2 | Nitretos e Carbonetos.....  | 35 |
| 2.3.3 | Fragilização à 475°C, decomposição da ferrita em $\alpha'$ .....  | 37 |
| 2.4   | Resistência dos aços inoxidáveis duplex quanto à corrosão.....  | 37 |
| 2.4.1 | Aspectos gerais.....  | 37 |
| 2.4.2 | Reativação potenciocinética eletroquímica usando método de duplo looping ou <i>Eletrochemical Potentiokinetic Reactivation Double Loop (DL-EPR)</i> ..... | 41 |
| 2.4.3 | Corrosão sob tensão fraturante na presença de sulfetos (CSTS).....  | 45 |
| 2.4.4 | Fragilização por hidrogênio “ <i>Hydrogen Embrittlement</i> ” (HE).....   | 51 |
| 3     | Materiais e metodologia.....  | 53 |
| 3.1   | Materiais.....  | 53 |
| 3.2   | Metodologia.....  | 53 |
| 3.3   | Laminação a quente em laboratório.....  | 55 |
| 3.4   | Tratamentos térmicos.....   | 55 |
| 3.5   | Caracterização microestrutural.....   | 58 |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 3.5.1   | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD) acoplados. .... | 59 |
| 3.5.2   | Microscopia ótica .....   | 60 |
| 3.5.2.1 | Análise do percentual das fases .....   | 60 |
| 3.5.2.2 | Análise de fases deletérias .....   | 61 |
| 3.5.2.3 | Análise da transformação martensítica induzida por deformação .....   | 61 |
| 3.5.2.4 | Análise da superfície dos corpos de prova após ensaio NACE TM 0177.....   | 62 |
| 3.5.2.5 | Análise dos corpos de prova após ensaio NACE TM 0284 .....  | 62 |
| 3.6     | Ensaio mecânicos.....   | 63 |
| 3.6.1   | Ensaio de dureza.....   | 63 |
| 3.6.2   | Ensaio de microdureza.....  | 64 |
| 3.6.3   | Ensaio de tração.....   | 64 |
| 3.6.4   | Ensaio de impacto Charpy .....  | 64 |
| 3.7     | Ensaio de corrosão .....  | 65 |
| 3.7.1   | Avaliação da corrosão seletiva das fases dos aços inoxidáveis duplex e identificação de fases deletérias através da técnica de DL-EPR. ....             | 65 |
| 3.7.2   | Ensaio de resistência à corrosão sobtensão em ambientes contendo sulfetos (CSTS) NACE TM 0177.....  | 67 |
| 3.7.3   | Ensaio de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC) NACE TM 0284.....  | 68 |
| 4       | Resultados e discussão .....  | 70 |
| 4.1     | Simulações dos Diagramas de fases, PRE <sub>N</sub> e Md30 .....  | 70 |
| 4.1.1   | Diagramas de fases .....  | 70 |
| 4.1.2   | PRE <sub>N</sub> global e por fase .....  | 72 |
| 4.1.3   | Temperatura de Md30.....  | 75 |
| 4.2     | Caracterização microestrutural .....  | 77 |
| 4.2.1   | Análise de fases .....  | 77 |
| 4.3     | Ensaio mecânicos.....   | 88 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.3.1 | Dureza .....   | 88  |
| 4.3.2 | Microdureza.....   | 90  |
| 4.3.3 | Tração .....   | 91  |
| 4.3.4 | Ensaio Charpy .....  | 95  |
| 4.4   | Ensaio de corrosão .....   | 98  |
| 4.4.1 | DL-EPR.....  | 98  |
| 4.4.2 | Ensaio NACE TM 0284 – Avaliação da fragilização por hidrogênio .....                 | 107 |
| 4.4.3 | Ensaio NACE TM 0177 – Avaliação da corrosão sob tensão na presença de sulfetos... .. | 108 |
| 5     | Conclusões.....  | 113 |
| 6     | Referências bibliográficas .....   | 115 |

## 1 INTRODUÇÃO

Após a descoberta da camada pré-sal, o crescimento do setor de óleo e gás no Brasil tem impulsionado significativamente a utilização dos aços inoxidáveis duplex (AID). A principal aplicação dos AID no setor de óleo e gás se dá na forma de tubos flexíveis. A magnitude prevista dos investimentos da Petrobras, principal *player* deste setor, no período entre 2012 – 2016 é de USD 236,5 bilhões [1]. A pesquisa e o desenvolvimento tecnológico destes aços no Brasil serão de fundamental importância para garantir o avanço do país neste setor estratégico. Além disso, auxiliará para que as empresas petroleiras atendam as exigências do governo brasileiro, que adota a lei de conteúdo local. Esta lei se refere a um conjunto de regras que obriga as empresas petroleiras a contratar no país a maior parte dos equipamentos e serviços (entre 55% e 65% do total) [2].

Os AID contêm aproximadamente as mesmas quantidades de fase ferrita ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ). A composição química é caracterizada por quantidades significativas de percentagem mássica de cromo (Cr) enquanto que a quantidade de níquel (Ni) permanece em torno de 50% do que é usual para aços inoxidáveis austeníticos, apresentando excelentes propriedades de resistência à corrosão [3]. Estes aços oferecem uma combinação atrativa de resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas [4].

Os AID se subdividem em subclasses, duas destas, serão abordadas mais detalhadamente neste trabalho. São elas: os AID padrão, os mais fabricados, que possuem Molibdênio (Mo) em torno de 3% e os AID *lean duplex*, com baixos teores de Mo. A motivação para o desenvolvimento dos AID *lean duplex* é diretamente proporcional à volatilidade dos preços do Mo e Ni. Como referência, o preço do ferro-molibdênio (60% Mo) em janeiro de 2003 era da ordem de US\$ 10.000/t, em janeiro de 2005 em torno de US\$ 90.000/t. Já o Ni, chegou a US\$ 50.000/t em 2006 e em 2010 retornou aos patamares de US\$ 20.000/t [5].

O AID atua como a primeira de várias camadas de um tubo flexível, ou seja, é a camada de contato direto com o petróleo extraído. Há dois principais requisitos para a seleção destes aços. O primeiro é resistir à agressividade do meio corrosivo, composto pelo petróleo e seus contaminantes. Os principais contaminantes são a água, os halogenetos em geral, principalmente os cloretos, sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), ácidos orgânicos, dentre outros. A corrosão sob tensão em sulfetos foi identificada como um dos

pontos críticos a integridade dos AID nas indústrias do petróleo e petroquímicas. O segundo requisito é ser capaz de suportar a pressão referente à coluna d'água, que pode alcançar até 3.000m de profundidade, além das tensões cíclicas oriundas da movimentação das marés [6]. Falhas neste setor são absolutamente inaceitáveis, pois representam ameaça à segurança operacional e a todo o ambiente podendo, inclusive, ocasionar catástrofes irreversíveis, além dos altíssimos custos para a substituição de equipamentos [7].

Para suportar esta demanda tecnológica nacional este trabalho tem o objetivo de avaliar a influência do elemento de liga molibdênio (Mo), através da comparação de dois AID, o UNS S32304 (0,31% de Mo) e o UNS S31803 (3% de Mo), modificado, com menor teor de nitrogênio. A quantidade de nitrogênio (N) do UNS S31803 foi reduzida de 1.500 para 1.200 ppm para igualar a quantidade de (N) do aço UNS S32304. Portanto, a principal, mas não única diferença entre eles será o percentual em peso do Mo. Assim, serão testados os efeitos deste elemento na resistência a corrosão e no comportamento mecânico destes aços.

As amostras foram testadas na condição solubilizada, após tratamento térmico a 1000°C e após precipitação de nitretos, após tratamento térmico a 700°C. Para definição das temperaturas de trabalho foram utilizados diagramas de fases específicos para a composição química de cada aço simulados no software ThermoCalc.

Foram realizados ensaios mecânicos de dureza, tração, impacto Charpy e ensaios de corrosão DL-EPR, NACE TM 0177 e NACE TM 0284.

A presença de Mo no aço S31803 reduziu a cinética de precipitação dos nitretos à 700°C em função do tempo. As propriedades mecânicas destacaram o efeito endurecedor por solução sólida substitucional do Mo. Os ensaios mecânicos podem não detectar a precipitação dos nitretos. Além disso, a transformação martensítica induzida por deformação em  $\gamma$  do aço S32304 promove um aumento inesperado do alongamento total. Os resultados de corrosão explicitaram a influência positiva da presença do Mo na estabilidade do filme passivo e consequentemente nas melhores propriedades de resistência a corrosão em todos os ensaios realizados. A presença de nitretos ocasiona desestabilização significativa do filme passivo destes aços.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas contendo no mínimo 10,5% de cromo. Representam cerca de 2% do total de aços produzidos no mundo [3], entretanto são de elevadíssima importância, pois são alternativos a utilização de aço carbono, ou outros materiais, quando há necessidade de resistência à corrosão. Os segmentos industriais com maior demanda de aços inoxidáveis são: as indústrias químicas, do petróleo, de processo e geração de energia. A resistência à corrosão destes aços é fornecida por um filme superficial muito fino de óxido de cromo, chamado de filme passivo. O filme passivo atua como uma barreira contra a difusão iônica entre a liga metálica e o meio, além de ser auto regenerativo em uma ampla variedade de ambientes, desde que haja uma pequena quantidade de oxigênio dissolvido na solução para reparar possíveis fraturas no mesmo [8], [9], [10].

Os aços inoxidáveis possuem, além do cromo (Cr), outros elementos de liga, por exemplo, níquel (Ni), nitrogênio (N) e molibdênio (Mo) que são adicionados para aumentar a resistência à corrosão. Carbono (C), molibdênio (Mo), nitrogênio (N), titânio (Ti), alumínio (Al) e cobre (Cu) que conferem resistência mecânica. Adições de níquel (Ni) que também melhoram a conformação e a tenacidade [8].

Os aços inoxidáveis costumam ser divididos em grupos, de acordo com sua microestrutura metalúrgica em: (i) aços austeníticos, os quais apresentam microestrutura cúbica de face centrada (CFC). (ii) aços ferríticos que apresentam microestrutura cúbica de corpo centrado (CCC). (iii) aços martensíticos que apresentam microestrutura de corpo centrado que pode ser cúbica ou tetragonal. (iv) Aços austeno-ferríticos, ou duplex que apresentam tanto a microestrutura ferrítica quanto a austenítica, normalmente em proporções aproximadamente iguais. A microestrutura dos aços inoxidáveis é função da sua composição química.

## 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são balanceados com duas fases: ferrita ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ) [10]. Representam em torno de 1% do total de aços inoxidáveis produzidos [3]. Estes aços são mais comumente considerados como aqueles que apresentam uma microestrutura mista de  $\delta$  e  $\gamma$ , na proporção de aproximadamente 50% [11]. O percentual de fases é função da composição química e do histórico termomecânico. O correto balanceamento da composição química, ou seja, dos elementos ferritizantes e austenitizantes é fundamental para que a estrutura duplex seja alcançada.

Além do balanço de fases, há outro ponto de alta relevância referente à sua composição química: a formação de fases intermetálicas deletérias em determinados intervalos de temperaturas. Em altas temperaturas, entre 500 – 1000°C precipitam as fases Sigma ( $\sigma$ ) e Chi ( $\chi$ ), as quais são significativamente atrasadas pela adição de N. Além destas fases, também em altas temperaturas precipitam os carbonitretos ( $M_{23}C_6$ ,  $Cr_2N$ ,  $CrN$ ) e a austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Estas precipitações ocorrem principalmente em aços com elevados percentuais em massa de Cr e Mo. Em baixas temperaturas, abaixo de 500°C, ocorre a transformação da fase  $\delta$  em  $\alpha'$ , também conhecida como fragilização a 475°C [12], [13].

Os AID estão em crescente produção porque muitas de suas propriedades são superiores as dos aços mais usuais. Suas propriedades mecânicas são superiores devidos tanto a sua proporção de fases  $\delta$  e  $\gamma$  assim como sua alta quantidade de nitrogênio intersticial (normalmente entre 1000 – 2000 ppm) em solução sólida. Sua alta resistência às corrosões generalizada e localizada é atribuída principalmente aos elementos de liga Cr, Mo e N. Além disso, sua alta resistência à corrosão por pite e por crêvice (fresta) em meios contendo cloretos aumenta ainda mais suas possibilidades de aplicações. Seu limite de escoamento (LE) é em torno de duas vezes maior que dos aços inoxidáveis austeníticos. Isto permite que os AID sejam aplicados em espessuras reduzidas, possibilitando a redução de peso e tornando-os mais competitivos em custos do que os aços AISI 316L e AISI 317L [10]. Ressalta-se ainda, a boa tenacidade devido à proporção de fase  $\gamma$  presente.

### 2.2.1 O papel dos principais elementos de liga nos aços inoxidáveis

A abordagem aos elementos de liga será mais geral para os elementos Cr, C, Si, S, P e O e com maior detalhamento para o Mo, Ni e nitrogênio (N).

#### **Cromo (Cr)**

É o elemento que confere aos aços inoxidáveis sua principal característica: a maior resistência à corrosão. Em atmosfera oxidante, o Cr possui, de forma geral, maior cinética de oxidação em comparação aos outros elementos formando um filme de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) conhecido como filme passivo. O Cr é um elemento estabilizador de  $\delta$ , ou seja, promove a formação da estrutura CCC no ferro. A maior quantidade de Cr também favorece a formação de fases intermetálicas [12].

De modo geral, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis aumenta com o incremento do percentual de Cr. Este elemento atua de forma combinada com o Mo melhorando a resistência a corrosão localizada e uniforme. Além disso, o Cr atua na resistência a nucleação e crescimento de pites, tanto na fase  $\gamma$  quanto na  $\delta$  [14]. O Cr também aumenta a resistência à oxidação em temperaturas elevadas [12].

#### **Carbono (C)**

É um elemento estabilizador de  $\gamma$ . Aumenta a temperatura de início da transformação de  $\delta$  em  $\gamma$  reduzindo o teor de  $\delta$ , bem como seu tamanho de grão. Em teores mais elevados, pode ter um efeito indesejado ao remover outros elementos de solução. Por exemplo, a precipitação de carbonetos e carbonitreto de cromo, os quais originam regiões vizinhas empobrecidas de cromo (sensitização). Por esta razão, o carbono deve ser mantido em baixos teores (0,015 – 0,020%) [14].

**Silício (Si)**

É um elemento estabilizador de  $\delta$ . Aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas. Existem algumas propostas de mecanismos que podem explicar este fato, entre elas, que a formação de uma camada fina de óxido de silício entre o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e o metal atuaria como uma barreira à difusão [8]. Eleva a susceptibilidade a formação de fase  $\sigma$ . Objetivam-se teores de silício na faixa de 0,5 a 0,6% [14].

**Enxofre (S), fósforo (P) e oxigênio (O)**

São impurezas que afetam a ductilidade a quente, o que pode ser minimizado com adições de cálcio, alumínio ou terras raras. O efeito mais prejudicial é conferido pelo S, recomendam-se teores não superiores a 0,004% (40ppm) para este elemento [14].

**Molibdênio (Mo)**

O Mo é um elemento estabilizante da  $\delta$ . Quando a quantidade de cromo nos aços inoxidáveis é de pelo menos 18%, adições de Mo tornam-se três vezes mais efetivas do que adições de Cr em relação à corrosão por pites e por crêvice (frestas) em meios contendo cloretos [12].

Adições de Mo aos aços inoxidáveis decrescem a densidade de corrente na região ativa por duas ou três ordens de grandeza em soluções ácidas [15].

A Figura 1 mostra o efeito benéfico do aumento do percentual mássico de Mo, em uma liga Fe-15%Cr-13%Ni em solução de 0,1N NaCl. Quanto maior o Mo maior será o potencial de pite ( $E_p$ ) [8].

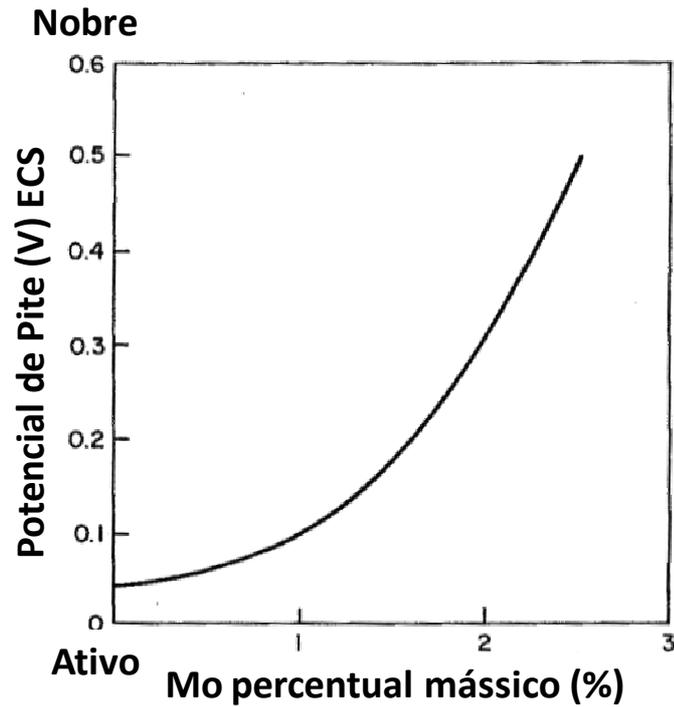


Figura 1 - Efeito das adições de Mo no Ep da liga Fe-15%Cr-13%Ni em solução 0,1N de NaCl a 25°C, adaptado de [8].

A Figura 2 mostra a relação diretamente proporcional, benéfica, do aumento do percentual mássico de Mo e o aumento na temperatura crítica de pite (TCP), em várias ligas.

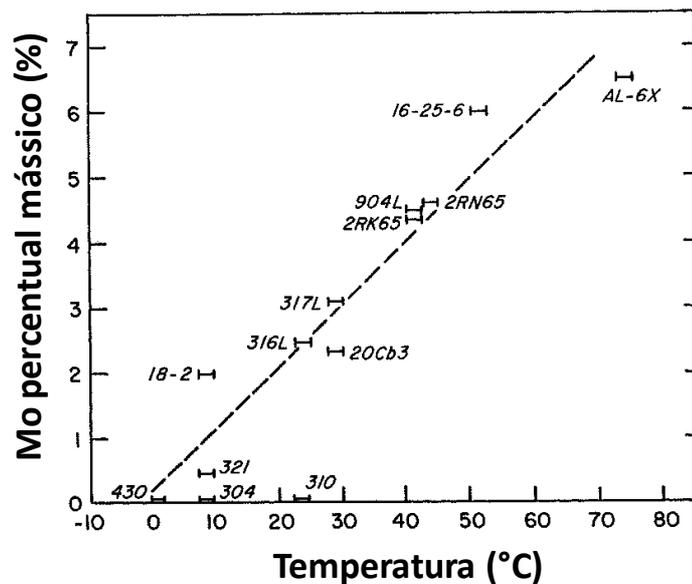


Figura 2 - Temperatura crítica de pite (TCP) em solução de 10% FeCl<sub>3</sub> em função da quantidade de Mo de várias ligas comerciais, adaptado de [8].

A Figura 3 mostra a importância do Mo no comportamento da resistência a corrosão por pites em vários AID e suas subclasses, em solução de NaCl 3,5% a 50°C. Os AID foram categorizados. O grupo Duplex padrão refere-se aos aços S32304 e S31803. Todos os outros AID, de baixo Ni e alto Mn, foram divididos em: Grupo I ( $< 1\%$  de Mo), II ( $2 < \text{Mo} < 3$ ) e III ( $3 < \text{Mo} < 4$ ) [16]. Para o Grupo I, com Mo  $< 1\%$ , o aumento do  $\text{PRE}_N$ , do inglês *Pitting Resistant Equivalent*, ou número de resistência equivalente ao pite, que será detalhado na seção 2.4, não necessariamente aumentou o potencial de pite ( $E_p$ ). Deste modo, para o desenvolvimento de ligas baixo Ni e alto Mn e N quantidades de Mo acima de 1% (massa) são necessárias [16].

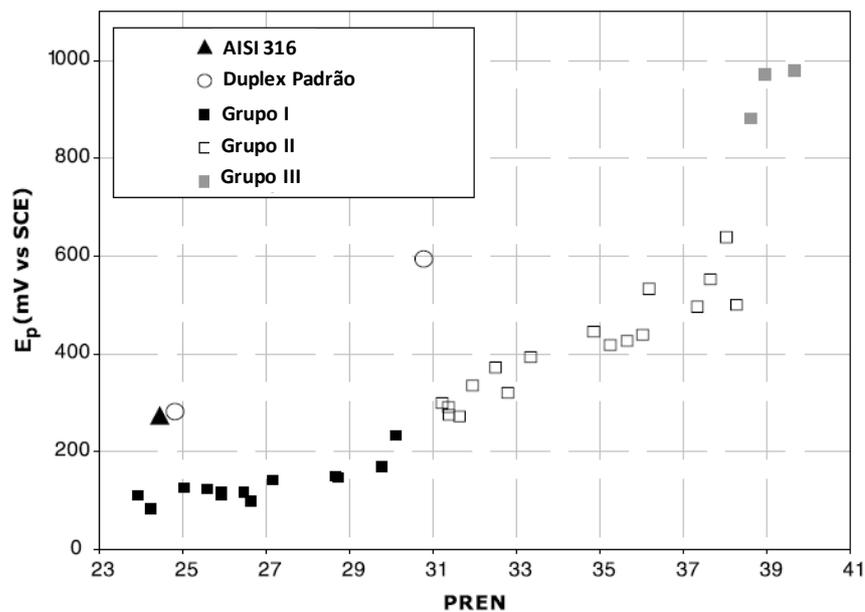


Figura 3 - Comparativo da relação  $E_p$  contra  $\text{PRE}_N$  de varias ligas. Duplex padrão refere-se aos aços S32304 e S31803 e os grupos I ( $< 1\%$  de Mo), II ( $2 < \text{Mo} < 3$ ) e III ( $3 < \text{Mo} < 4$ ) referem-se aos aços duplex com baixo Ni e alto Mn-N, adaptado de [16].

O Mo tornou-se um elemento de liga importantíssimo quando há a presença de ácidos orgânicos no meio corrosivo, incluindo o ácido naftênico. A Figura 4 mostra em duas situações a dissolução de aços Cr-Ni, em polegada por mês, em função do percentual de Mo na liga. Observa-se decréscimo abrupto da dissolução quando o percentual de Mo atinge 1,5% [17].

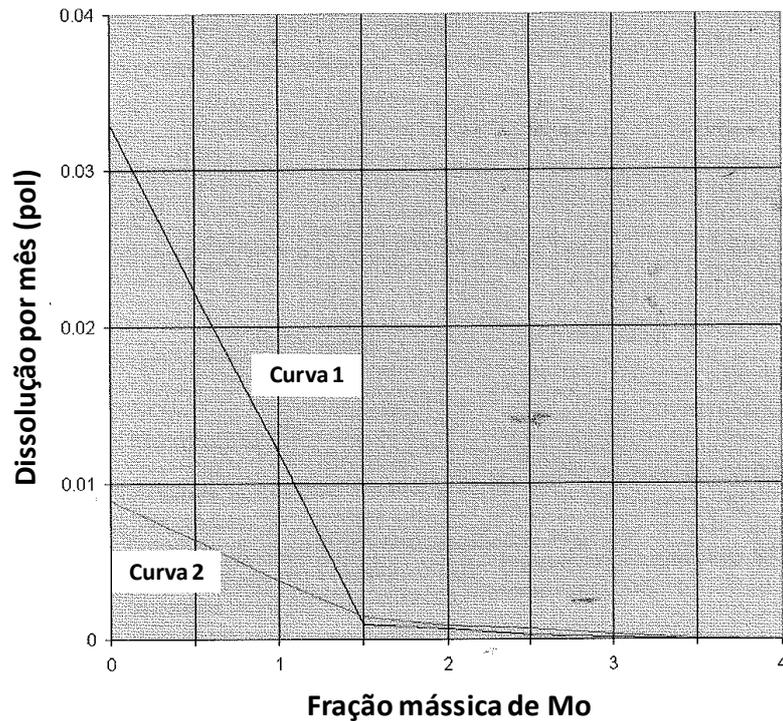


Figura 4 - Curva mostrando o efeito do Mo na resistência a corrosão em condensado de ácido acético em ebulição. Amostras tratadas termicamente 1100°C - 1150°C e resfriadas ao ar. Curva 1 utilizou ácido acético à 80%. Curva 2 utilizou ácido acético à 96%, adaptado de [17].

Da Figura 1 a Figura 4 é mostrado o efeito benéfico do Mo em diversas situações, seja aumentando o  $E_p$  ou a temperatura crítica de pite (TCP), seja diminuindo a taxa de dissolução na presença de ácidos orgânicos. Muitos trabalhos relatam os efeitos benéficos do Mo, geralmente apresentando resultados de diversos ensaios de corrosão, comparando ligas que apresentam teores distintos deste elemento. Pouco se fala sobre o mecanismo de atuação do Mo.

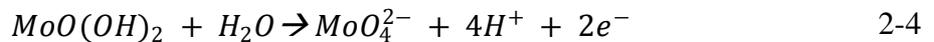
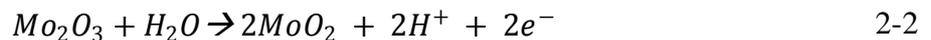
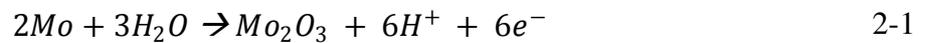
O efeito positivo do Mo tem sido atribuído à presença de  $Mo^{6+}$  no filme passivo, tornando-o mais estável contra a quebra local causada pelo ataque dos íons  $Cl^-$ , assim como pela precipitação de compostos insolúveis a base de Mo dentro do pite, em ambientes agressivos, auxiliando sua repassivação [18].

Como o Mo aumenta a estabilidade do filme passivo? E como se dá a precipitação destes compostos insolúveis que também auxiliam na manutenção da estabilidade do filme passivo?

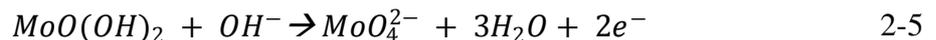
Uma proposta para responder a estes questionamentos está no modelo que indica o estado bipolar do filme passivo quando há a presença de Mo em solução sólida.

A bipolaridade do filme passivo consiste em uma camada externa, cátion seletiva, contendo os anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  e uma camada mais interna, anion seletiva composta por óxidos e hidróxidos de Cr. É proposto que os anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  são formados, através da oxidação do Mo no estado sólido, de acordo com as equações 2-1 a 2-5 [19], [20].

A formação do molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) se dá de acordo com as reações abaixo [15]:



Outra reação possível seria:



Se não houver cátions metálicos para combinar com o molibdato, este anion irá se dissolver em uma solução ácida. No aço, o fornecimento dos cátions ocorre através da oxidação dos metais conforme reação abaixo:

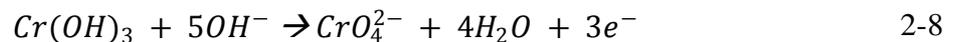
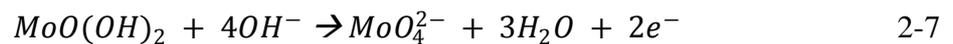


Na presença dos cátions de Fe, Cr ou Ni, um precipitado insolúvel de molibdato se formará [15]. Ou seja, na ocorrência de uma falha do filme passivo, seguida por uma reação de oxidação, cátions dos metais serão formados. Por diferença de cargas o molibdato será atraído em direção ao cátion e formará um precipitado insolúvel de molibdato que bloqueará o ponto falho do filme restringindo a oxidação posterior. Desta forma já se tem a resposta de como se forma o precipitado insolúvel na base do pite.

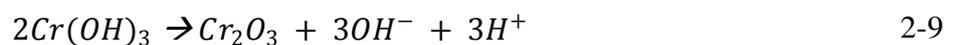
Clayton *apud* Ogawa et al. [15] sugere que em ligas que contém Mo, este elemento primeiro se dissolve na solução e então se oxida para Molibdato. Os molibdatos então inibem a dissolução localizada por adsorção em regiões ativas expostas por destruição parcial do filme passivo.

Em aços inoxidáveis ferríticos 30Cr-2Mo  $\text{Mo}^{6+}$  oxi-hidróxido ou molibdatos de cromo ou ferro são formados durante a polarização na região ativa da superfície dos aços, incluindo a superfície de regiões ativas com consequente inibição da dissolução ativa [21].

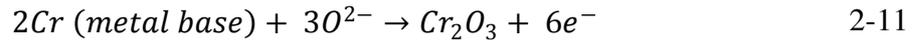
A presença dos anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  reforçam a ação dos anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  no aumento da bipolaridade do filme passivo [19], [20].



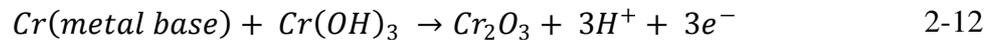
Nesta condição, bipolar, cátions univalentes ficam aptos a escapar através da camada mais externa do filme passivo permitindo a deprotonação do filme interno por remoção dos prótons do  $\text{OH}^-$ . Como o filme externo cátion seletivo repele  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$  a possibilidade de rehidratação fica mais remota [20]. A análise das reações de deprotonação sugere que este fenômeno causa a redução do filme já formado. Estas reações seguem três estágios, nos dois primeiros, a migração induzida pelo campo magnético do filme promove a migração dos prótons, através da região cátion seletiva para fora do filme [20].



Influenciados pelo campo elétrico do metal base, o  $\text{O}^{2-}$  migra através da membrana anion seletiva onde reage com o Cr do metal base para formar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



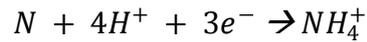
A reação de deprotonação global torna-se então:



Da equação 2-12 o  $Cr(OH)_3$  deprotona na mesma quantidade de moles de  $Cr_2O_3$ . Como as densidades dessas moléculas são diferentes, 2,9 e 5,1 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, é evidente que a deprotonação resulta em uma redução de volume de 16%. Contudo, somente parte do filme é composto por  $Cr(OH)_3$  e somente parte desses  $Cr(OH)_3$  deprotona, logo a redução global de espessura é menor que 16% mas ainda sim, relevante [20].

Na configuração de filme bipolar, a migração de cátions do metal para o óxido é dificultada pela camada de óxido mais interna, anion seletiva, ocorre então o desenvolvimento de uma região carregada positivamente [20]. Conseqüentemente, há a migração dos íons  $O^{2-}$  formados pela deprotonação do  $OH^-$  na direção do metal base dando origem à camada de óxido desidratada. Os óxidos  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  hidratados, presentes na superfície mais externa dos aços inoxidáveis, são anion seletivos em soluções monovalentes, mas cátion seletivos na presença de anions multivalentes como o  $MoO_4^{2-}$  [20]. Como a camada mais externa é cátion seletiva não ocorre reentrada dos íons  $Cl^-$  e  $OH^-$ . Além disso, a presença de um bipolo onde a camada mais externa é cátion seletiva e a camada interna é anion seletiva promovem a configuração de um diodo de carga reversa que dificulta o processo de dissolução [22]. Ambas as propriedades promovem uma grande resistência à quebra da passividade em meios contendo cloretos. Quando não havia o Mo nem como inibidor de corrosão em solução, nem em solução sólida a característica bipolar do filme passivo era perdida [22].

Em resumo, ao Mo são atribuídas múltiplas propriedades no modelo bipolar. Além da deprotonação dos hidróxidos de Cr que promovem o óxido protetor estável  $Cr_2O_3/CrO_3$ , e da repulsão dos íons  $Cl^-$  e  $OH^-$ , outro efeito seria a atração de prótons da solução devido às propriedades cátion seletivas da camada mais externa. Isto aumenta a quantidade de prótons na superfície e favorece a formação de íons amônio de acordo com a equação 2-13. Este é um dos mecanismos sugerido de sinergia entre Mo e N [22].



2-13

Em outras palavras o nitrogênio tampona o pH nas proximidades do filme passivo tornando-o mais estável para o  $MoO_4^{2-}$  [22]. O aumento do pH aumenta a proteção contra Cl<sup>-</sup> por redução da adsorção e penetração no filme passivo. Isso se dá por aumento da competição entre OH<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> por sites de adsorção [20].

Diante do efeito benéfico da sinergia entre Mo e N, pode-se, em primeira análise, questionar se ambas as fases do AID terão essa sinergia, haja vista que as composições e, portanto os percentuais mássicos de Cr, Mo, N e outros, são diferentes em cada fase. Alguns trabalhos mostram que a resistência à corrosão dos AID é superior a de aços ferríticos e austeníticos de composições similares as fases isoladas dos AID. Este, portanto, é um indício de que, de fato, há sinergia entre as fases.

Análises da superfície dos AID mostra que os íons de alta mobilidade se movem e formam uma região externa ao filme passivo que é independente da fase abaixo (mesmo tendo uma estrutura ferrítica ou austenítica), melhorando as propriedades protetivas pelos mecanismos já explicados anteriormente. A Figura 5 mostra enriquecimento de N na interface óxido/ metal e também no topo das fases  $\gamma$  e  $\delta$  [22].

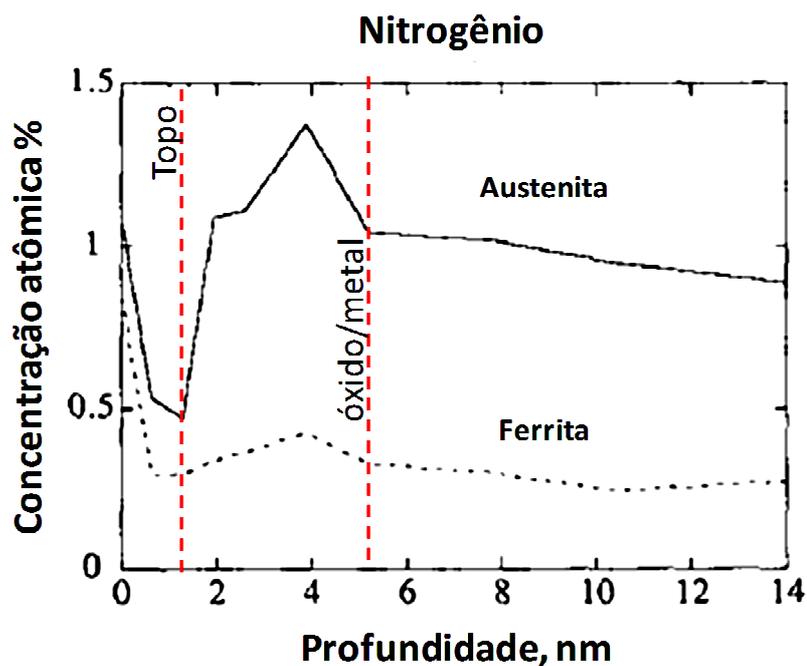


Figura 5 - Perfil de profundidade Auger típico das fases ferrita e austenita vizinhas. O nitrogênio está presente no topo da camada passiva e na interface metal/óxido de ambas as fases adaptado de [22].

Apesar dos inúmeros trabalhos que mostram o efeito benéfico do Mo, há também outros que mostram que nem sempre, ter um incremento de Mo é sinônimo de incremento da resistência à corrosão. O processo de corrosão engloba um sistema no qual estão contidos um metal e um eletrólito. Variações no eletrólito podem alterar significativamente a atuação de um determinado elemento, por exemplo, o Mo. É sabido que no caso da oxidação em altas temperaturas o óxido de Mo é extremamente volátil e, portanto, prejudica a resistência a oxidação em altas temperaturas. Não sendo assim, indicada utilização de aços com elevado Mo nestas condições. No caso dos AID esta não deve ser uma preocupação haja vista que esta liga deve ser utilizada em aplicações cujas temperaturas não excedam os 300°C, temperaturas nas quais o aço fica susceptível a precipitação de fases deletérias.

Outro exemplo de efeito maléfico do Mo pode ser observado na Figura 6.

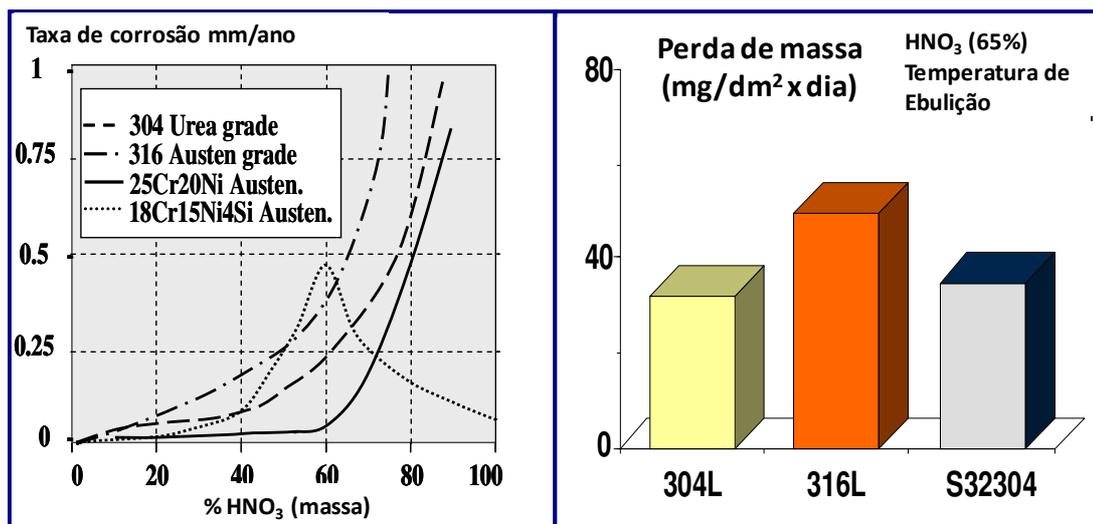


Figura 6 - Resistência a corrosão dos aços inoxidáveis em solução de HNO<sub>3</sub>. O aço 316L, com maior Mo em comparação ao aço 304L apresenta resultado inferior adaptado de [3].

A influência do Mo na cinética de precipitação de fases deletérias também pode ser observada na Figura 7. Por esta razão é normalmente restrito a 4% nos aços inoxidáveis [12]. Neste caso, verifica-se aumento significativo da cinética de formação de fase  $\sigma$ , no aço S31803 tratado isotermicamente a 850°C, em comparação a um aço de composição química similar em que os 3% de Mo foram substituídos por 3% de W [23].

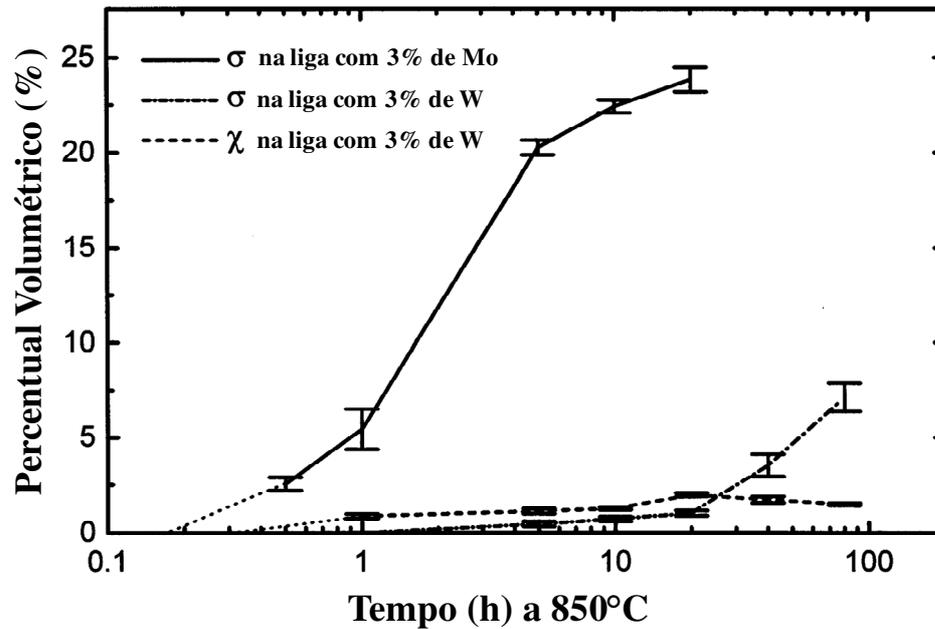


Figura 7 - Variação na fração volumétrica de fase intermetálica no aço S31803 com 3% de Mo e em aço com a mesma composição química do S31803 exceto pela substituição de 3% de Mo por 3% de W adaptado de [23].

### Nitrogênio (N)

É um elemento estabilizador da fase  $\gamma$ . Aumenta a resistência a corrosão por pites e por crévice (frestas). Também aumenta substancialmente a resistência mecânica. Este é o elemento endurecedor por solução sólida mais efetivo. Nos aços inoxidáveis duplex, em geral, o N é comumente adicionado e a quantidade de Ni é ajustada para se alcançar o balanço de fases desejado. Para o desenvolvimento da estrutura duplex, por exemplo, os elementos estabilizadores de  $\delta$  como Cr e Mo, são balanceados pelos elementos estabilizadores de  $\gamma$  Ni e N [12].

Assim como o C, o N acelera a transformação da fase  $\delta$  em  $\gamma$ , em temperaturas abaixo de 1.300°C, devido sua maior difusividade na estrutura cristalina do que outros elementos [14]. Este fenômeno pode ser observado na Figura 8. Assim, há um aumento na taxa da transformação de  $\delta$  para  $\gamma$ . Dessa forma, mesmo com taxas de resfriamento relativamente rápidas o nível de equilíbrio da austenita pode ser alcançado. Nos AID de segunda geração, com adição de N, este efeito reduz o problema de excesso de ferrita na zona afetada pelo calor (ZAC) após soldagem.

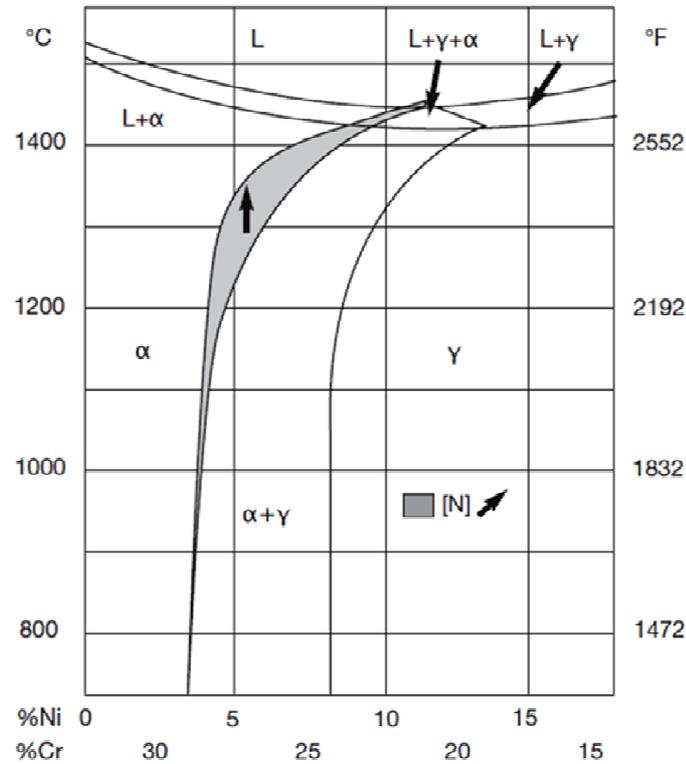


Figura 8 - Corte do diagrama ternário Fe-Cr-Ni com 68% de Fe (pequenas alterações na quantidade de níquel e cromo equivalentes tem uma grande influência na quantidade de austenita e ferrita nos aços inoxidáveis duplex) adaptado de [11].

Em temperaturas superiores a 1.300°C o N é solúvel em  $\delta$ . Caso o aço seja resfriado rapidamente a partir desta temperatura o N pode ficar retido em solução sólida e em seguida precipitar como nitreto de cromo devido à baixa solubilidade a temperatura ambiente nesta fase [14]. O N não previne a precipitação de fases intermetálicas, mas atrasa as mesmas pelo tempo suficiente para o processamento industrial destes aços [11], [12], [16].

A adição de N tem dificuldades práticas devido sua baixa solubilidade em  $\gamma$  e quase nula solubilidade em  $\delta$ . Este elemento também aumenta a probabilidade da precipitação de nitretos, tais como os nitretos de cromo. Para aumentar a solubilidade do nitrogênio, a quantidade de Cr é aumentada e especialmente a quantidade de Mn, elemento de liga de baixo custo. O decréscimo da quantidade de um elemento como o Ni, essencialmente estabilizador da austenita, é compensado com um incremento na quantidade de N [3], [16].

Assim como no caso do Mo, alguns mecanismos para explicar como o N atua no aumento da resistência a corrosão são propostos. Um destes mecanismos propõe que durante a polarização anódica de aços inoxidáveis, com alto nitrogênio, o nitrogênio é segregado na superfície da liga. Isso pode ser observado na Figura 5. Desta forma, originam-se fases nitreto estáveis enriquecida em Cr e Mo, pois os nítretos de Fe e Ni, que não apresentaram passividade, são dissolvidos e conseqüentemente promovem o enriquecimento do filme passivo em Cr e Mo [24].

### Níquel (Ni)

É estabilizante de  $\gamma$  e promove a modificação da estrutura cristalina dos aços inoxidáveis de cúbica de corpo centrada (CCC) para cúbica de face centrada (CFC) [12]. A Figura 9 mostra esta modificação.

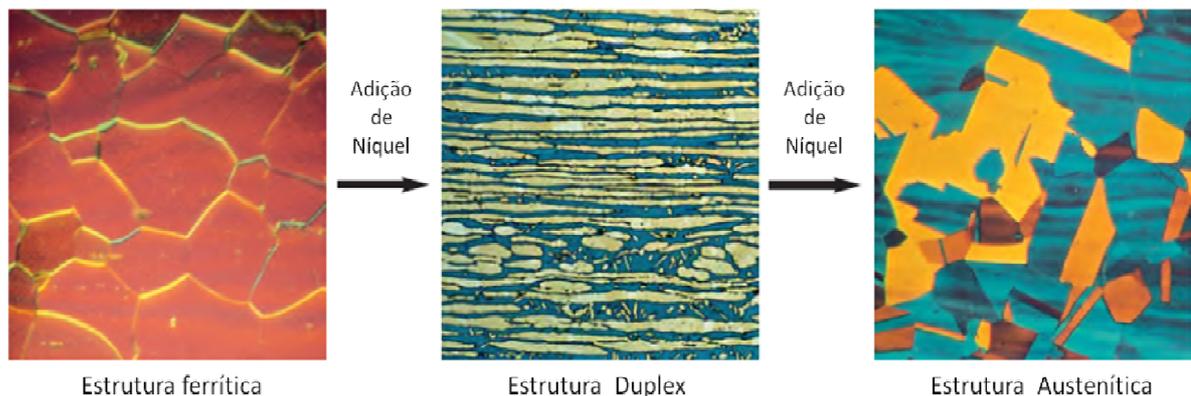


Figura 9 - Aumento da quantidade de níquel e as variações de estrutura. A esquerda um aço ferrítico, no centro um aço duplex e a direita um aço austenítico adaptado de [12].

A função do Ni é contrabalançar o efeito dos elementos estabilizadores da ferrita [14]. Este elemento atua aumentando a temperatura de início da transformação da fase ferrita em austenita no resfriamento. Além disso, o níquel diminui a velocidade da precipitação de fase  $\alpha'$  (fragilização à 475°C). A adição de Ni também retarda a formação de fases intermetálicas deletérias apesar de ser muito menos efetiva do que a adição do N. Sua presença nos aços inoxidáveis duplex e austeníticos aumenta significativamente a tenacidade em comparação aos aços ferríticos [12].

A Figura 10 mostra o incremento do potencial de pite com o aumento do percentual mássico de Ni. A comparação com a Figura 1 mostra que o impacto percentual da adição do Mo é significativamente superior.

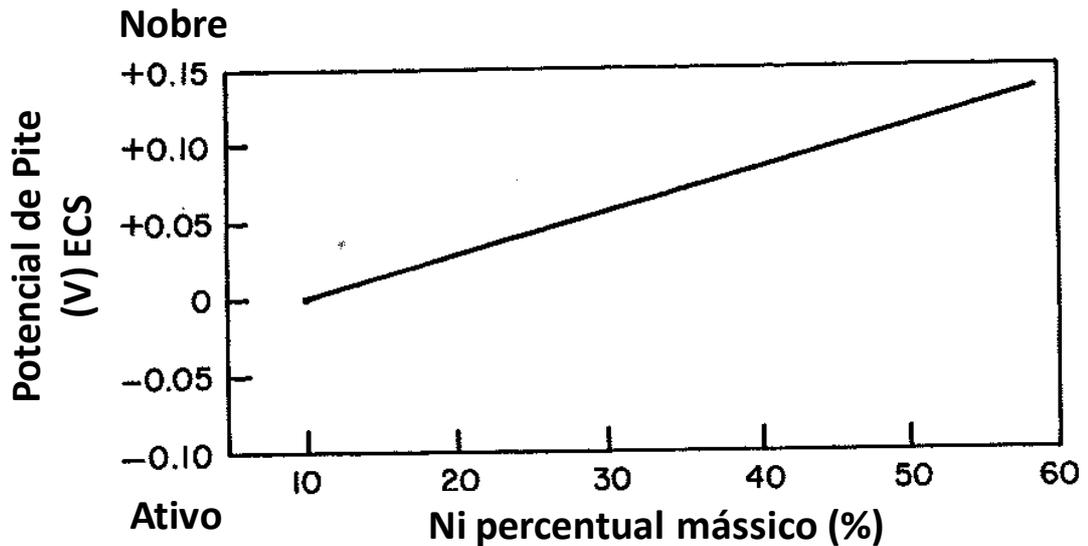


Figura 10 - Efeito das adições de Ni no potencial de pite da liga Fe-15%Cr em 0,1N de NaCl desaerado a 25°C, adaptado de [8]

O Ni é raramente observado nos filmes passivos de aços inoxidáveis. Entretanto há enriquecimento de Ni na interface metal/óxido. Nos AID há enriquecimento de Ni no metal mais próximo a interface óxido/metal. O nível absoluto do enriquecimento de Ni na ferrita é menor devido sua menor quantidade nesta fase [22].

Durante a análise do elemento N foi relatada formação de fases nitreto estáveis enriquecidas em Cr e Mo. Nitretos de metais mistos de Mo e Ni tais como  $Ni_2Mo_3N$  são altamente estáveis e exibem forte energia de ligação. Assim, apesar do Ni não causar um efeito relevante de redução da dissolução anódica, parece, por outro lado, no caso de ligas, que ocorre a formação de nitretos quaternários fortemente ligados que podem atuar como uma barreira cinética, além de suportar o filme passivo enriquecido com Cr e Mo [24].

### 2.2.2 Diagrama de Schaeffler modificado

A Figura 11 apresenta a posição das diferentes famílias de aços inoxidáveis em um diagrama de Schaeffler modificado, por considerar também a presença dos elementos N e Cobre (Cu) na fórmula de Ni equivalente (elementos estabilizadores da austenita) e Vanádio (V) e

Alumínio (Al) na fórmula de Cr equivalente (elementos estabilizadores da ferrita). Este diagrama é frequentemente utilizado para estruturas soldadas. A estabilização da fase austenítica requer altas adições de Ni. Aços inoxidáveis ferríticos quase não possuem níquel e a quantidade de cromo pode ser a partir de 12% [3]. Os três principais aços duplex comerciais são apresentados neste diagrama: O aço UNS S32304 (AISI 2304) lean duplex (sem molibdênio), o duplex padrão UNS S31803 (AISI 2205) e o aço super duplex UNS S32750 (AISI 2507).

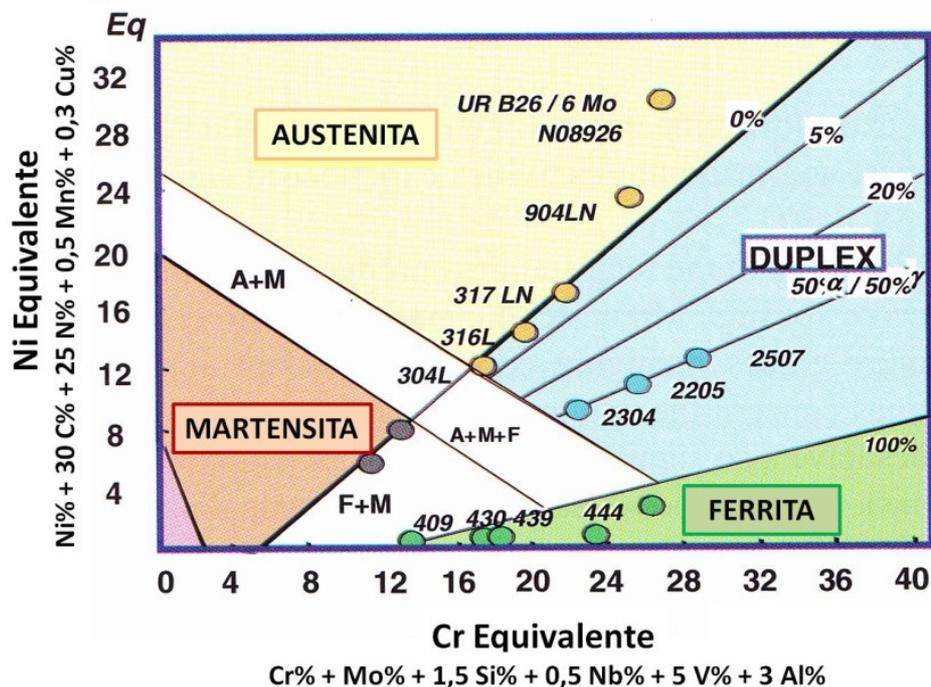


Figura 11 - Diagrama Schaeffler modificado ilustrando o posicionamento das famílias de aços inoxidáveis, adaptado de [28].

### 2.2.3 Microestrutura

Uma característica importante dos AID é que, no equilíbrio, após atingir a linha *solvus*, dentro do campo metaestável completamente  $\delta$ , durante o resfriamento ocorre uma partição entre os principais elementos de liga. Cr, Mo e W ficam concentrados na fase  $\delta$ , enquanto Ni, C, N e Cu, tendem a se concentrar na fase  $\gamma$ . O parâmetro que representa quantitativamente este fenômeno é o coeficiente de partição [13].

A Figura 12 apresenta de forma bastante concisa o que foi dito anteriormente. Durante o resfriamento, o coeficiente de partição do Ni na ferrita diminui, enquanto que o coeficiente de partição do Cr e do Mo aumentam [13].

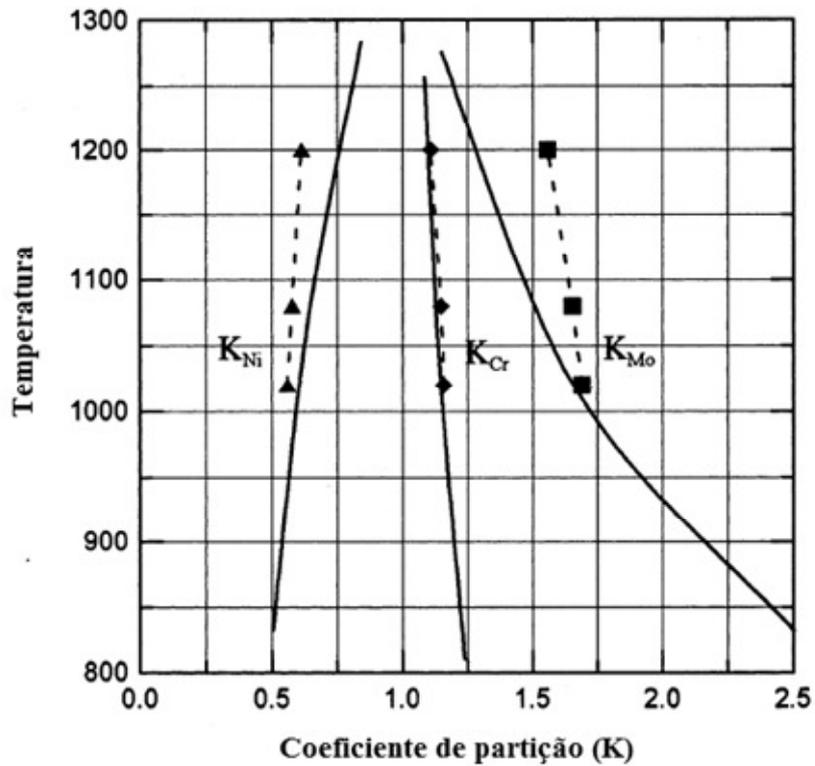


Figura 12 - Variação do coeficiente de partição na ferrita com o aumento de temperatura, para alguns dos principais elementos de liga na fase  $\delta$ , dos AID e AISD [13].

A maior parte dos AID industriais se solidifica na fase  $\delta$  e são submetidos a uma transformação parcial da fase  $\delta$  para a fase  $\gamma$  por resfriamento [3]. Conforme observado no diagrama de equilíbrio pseudobinário Fe-Cr-Ni, na Figura 13 a solidificação se inicia abaixo de 1450°C totalmente como  $\delta$  [9]. Continuando o resfriamento,  $\gamma$  se forma, em temperaturas por volta de 1300°C, conforme a composição do aço duplex [14].

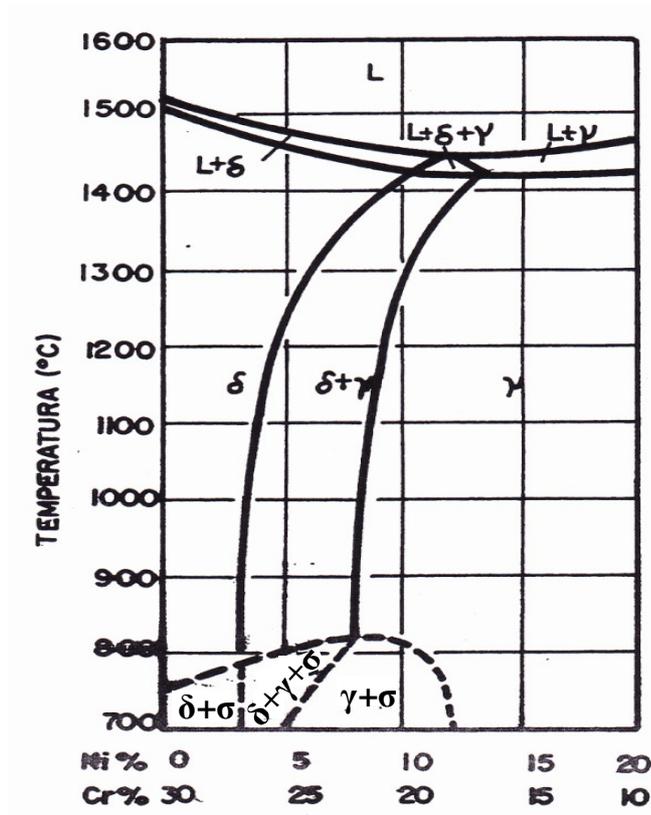


Figura 13 - Corte do diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni para 70% de Fe, adaptado de [34].

A precipitação de  $\gamma$  iniciará na linha de transformação  $\delta/\delta+\gamma$  e a quantidade de  $\gamma$  precipitada dependerá da taxa de resfriamento. Taxas de resfriamento muito baixas permitirão que mais  $\gamma$  seja formada até se chegar ao equilíbrio [8]. As frações de  $\delta/\gamma$  são claramente indexadas a composição química e a taxa de resfriamento. Além disso, a microestrutura e as propriedades são intimamente conectadas a temperatura de recozimento. Altas temperaturas de recozimento produzem altas quantidades de ferrita e piores propriedades em relação à tenacidade [3].

O resfriamento rápido favorece a retenção de  $\delta$ , portanto é possível ter mais do que a  $\delta$  prevista no equilíbrio. Por exemplo, uma solda com baixo aporte de calor pode resultar em ferrita excessiva na zona afetada pelo calor (ZAC) [12].

Durante a laminação a quente (entre 1200 e 900°C), desenvolve-se uma microestrutura com regiões alternadas de  $\delta$  e  $\gamma$ . Isso pode ser observado na Figura 14.

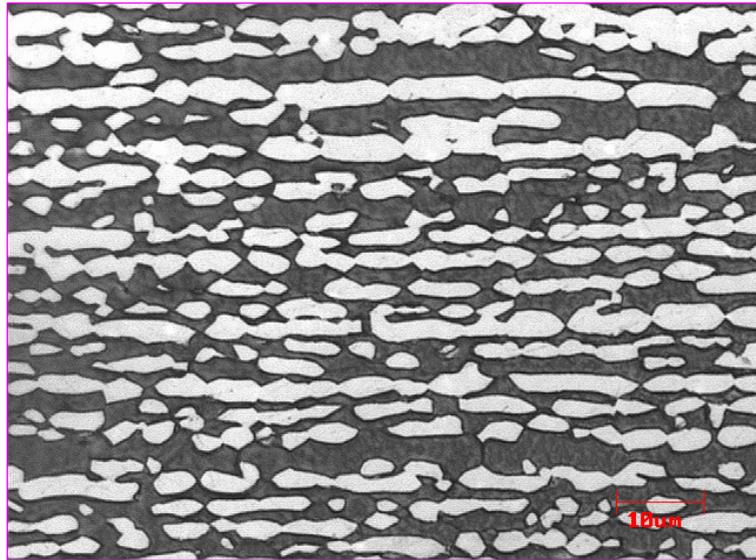


Figura 14 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S32205.

Devido esta ocorrência da fase  $\gamma$  alongada incorporada na fase  $\delta$  os AID são altamente anisotrópicos [25].

Pequenas alterações na composição podem ter grandes efeitos no volume relativo de frações destas duas fases, como indicam as equações empíricas 2-14, 2-15 e 2-16. A tendência de elementos individuais promoverem a formação de  $\gamma$  ou  $\delta$  se aplica razoavelmente bem aos AID. O balanço de fases  $\delta/\gamma$  na microestrutura pode ser previsto com uma regressão multivariável linear como se segue:

$$\text{Cr eq} = \% \text{Cr} + 1,73 \% \text{Si} + 0,88 \% \text{Mo} \quad 2-14$$

$$\text{Ni eq} = \% \text{Ni} + 24,55 \% \text{C} + 21,75 \% \text{N} + 0,4 \% \text{Cu} \quad 2-15$$

$$\% \text{ Ferrita} = - 20,93 + 4,01 \text{Cr eq} - 5,6 \text{Ni eq} + 0,016 \text{T} \quad 2-16$$

Onde  $T$  é a temperatura, em graus Celsius, de recozimento entre 1050 – 1150°C e as composições elementares estão em percentual mássico. O balanço de fases desejado em um AID é alcançado primeiramente por ajuste de Cr, Mo, Ni e N e também pelo controle do histórico termomecânico [12].

O desenvolvimento dos AID tem seguido dois caminhos distintos. Um destes caminhos busca o aumento na resistência a corrosão através do incremento de Cr, Mo e N, que deu origem aos aços inoxidáveis super duplex (AISD) e aços inoxidáveis hiper duplex (AIHD). O outro caminho restringe o Mo e Ni, principalmente buscando redução de custo, com garantia de uma boa resistência a corrosão com excelente propriedade mecânica, dando origem aos aços inoxidáveis *lean duplex* [26].

O  $PRE_N$ , para os AID, é uma relação empírica entre a composição química dos elementos Cr, Mo e Ni e a resistência à corrosão por pites. Esta relação é descrita na 2-18 e tornou-se o parâmetro utilizado para diferenciar os aços inoxidáveis duplex entre si, de tal forma que existem as seguintes subclasses [27]:

- **Lean duplex:** Com baixos teores de elementos de liga, principalmente molibdênio.  $PRE_N$  próximo de 30.
- **Padrão:** Correspondem aos mais fabricados, como o S31803, com teor de Cr na faixa de 20 a 23% e  $PRE_N$  entre 30 e 40.
- **25% Cr:** Apresentam um teor mais elevado de Cr, entre 24 e 27%, mas com um  $PRE_N$  abaixo de 40.
- **Super duplex:** Possuem teor de Mo e N superior ao das ligas 25% Cr, apresentando um  $PRE_N$  entre 40 e 45.
- **Hiper duplex:** Aços com um  $PRE_N$  superior a 45. São aços com elevados teores de elemento de liga, em especial Cr, Mo, Ni e N.

#### 2.2.4 Aço UNS S31803 (AISI 2205)

O aço UNS S31803 é caracterizado como um aço duplex padrão. Apresenta limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR), resistência à corrosão por pites e sob tensão

superiores aos dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos mais comuns. Essa superioridade de suas propriedades, principalmente a resistência à corrosão, é conferida, em grande parte, pela adição de Mo e N. Por isso estes aços são especialmente recomendados para meios contendo ácidos orgânicos e inorgânicos (oxidantes), assim como em sistemas de circulação de águas contendo cloretos [14]. A faixa de composição deste aço é evidenciada na Tabela 1.

Tabela 1 – Faixa de composição do aço UNS S31803 baseado na norma ASTM A-240 (% mássica) [62]

| ASTM A-240 | C<br>(% Max.) | Cr (%)  | Ni (%)    | Mo (%)    | N (ppm)    | Mn<br>(% Max.) | Cu (%) | Si<br>(% Max.) | S<br>(ppm<br>Max.) | P<br>(ppm Max.) |
|------------|---------------|---------|-----------|-----------|------------|----------------|--------|----------------|--------------------|-----------------|
| UNS S31803 | 0,03          | 21 - 23 | 4,5 - 6,5 | 2,5 - 3,5 | 800 - 2000 | 2              | -      | 1              | 200                | 300             |

### 2.2.5 Aço UNS S32304 (AISI 2304)

O aço UNS 32304 ganhou popularidade como sendo um aço livre de fase  $\sigma$  e de baixo custo devido à economia em relação ao Mo e Ni. Este aço vem sendo cada vez mais utilizado em substituição aos aços tradicionais da série 300 (304, 316) e também aos aços carbono em aplicações onde o custo de manutenção é significativo [3].

São caracterizados por resistência mecânica e tenacidade comparável aos aços duplex convencionais, mas com menor resistência a corrosão localizada. Esta subclasse de AID está ganhando cada vez mais interesse e novos desenvolvimentos consideram a aplicação desta família, em meios menos severos, onde a resistência à corrosão será equivalente aos 304/316L com significativa redução do custo referente aos elementos de liga, menos Ni e Mo, mas com melhores propriedades mecânicas [28].

Os aços lean duplex S32304 e S32202 são os únicos que se comportam melhor que o aço austenítico 316 em solução de NaCl [28].

A faixa de composição desta família de aços é evidenciada na Tabela 2.

Tabela 2 – Faixa de composição do aço UNS S32304 baseado na norma ASTM A-240(% mássica) [62]

| ASTM A-240 | C<br>(% Max.) | Cr (%)      | Ni (%)  | Mo (%)     | N (ppm)    | Mn<br>(% Max.) | Cu (%)     | Si<br>(% Max.) | S<br>(ppm<br>Max.) | P<br>(ppm Max.) |
|------------|---------------|-------------|---------|------------|------------|----------------|------------|----------------|--------------------|-----------------|
| UNS S32304 | 0,03          | 21,5 - 24,5 | 3 - 5,5 | 0,05 - 0,6 | 500 - 2000 | 2,5            | 0,05 - 0,6 | 1              | 300                | 400             |

## 2.2.6 Propriedades Mecânicas dos AID

As propriedades mecânicas dos AID têm sido, em alguns casos, até mais importantes do que sua resistência à corrosão. Alguns dos AID, mais especificamente os *lean duplex*, têm resistência à corrosão muito similar, às vezes até inferior, a ligas de ampla utilização como o AISI 304. Sua aplicação, portanto, é devida sua resistência mecânica superior.

Durante a aplicação dos tubos flexíveis, em águas profundas, onde a profundidade pode alcançar até 3.000m de coluna d'água, este fenômeno fica mais evidente. Mesmo em poços de petróleo caracterizados como sendo de baixa corrosividade, a aplicação dos AID é justificada devido a grande redução de peso da bobina de tubos flexíveis, tornando factível sua utilização em águas profundas. Isto porque, poucos navios no mundo suportam o peso da bobina de tubos flexíveis sendo lançada ao mar. Durante este processo o centro de massa do navio pode ser deslocado pelo peso do tubo flexível, ocasionando seu tombamento.

A Tabela 3 mostra os valores mínimos estabelecidos pela norma ASTM e os valores típicos dos AID laminados a frio em comparação com o aço 304 (S30400) e o aço 430 (S43000), os aços, respectivamente, austeníticos e ferríticos mais comuns.

Tabela 3- Propriedades Mecânicas Comparativas entre alguns AID, o aço austenítico 304 (S30400) e o aço ferrítico 430 (S43000) de acordo com a norma ASTM A240 e valores típicos de referência dos aços laminados a frio da empresa APERAM South America [62], [61].

|            | ASTM A-240            | Valores de Referência APERAM | ASTM A-240       | Valores de Referência APERAM | ASTM A-240    | Valores de Referência APERAM | ASTM A-240    | Valores de Referência APERAM |
|------------|-----------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|------------------------------|
|            | LE 0,2%, Mínimo (Mpa) | LE 0,2% (Mpa)                | LR, Mínimo (Mpa) | LR (Mpa)                     | AL Mínimo (%) | AL (%)                       | Dureza Máxima | Dureza                       |
| UNS S32304 | 400                   | 560                          | 600              | 740                          | 25            | 30                           | 32 HRC        | 96HRB                        |
| UNS S31803 | 450                   | 660                          | 655              | 840                          | 25            | 27                           | 32 HRC        | 98HRB                        |
| UNS S30400 | 205                   | 320                          | 515              | 720                          | 40            | 57                           | 92 HRB        | 84HRB                        |
| UNS S43000 | 205                   | 350                          | 450              | 520                          | 22            | 30                           | 89 HRB        | 81HRB                        |

A Tabela 3 mostra que o aço S31803 possui limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e dureza maiores que o S32304. A principal razão para isto é que no aço S31803 há mais Mo e N conforme mostrado na Tabela 1 e na Tabela 2.

Devido ao raio atômico de o Mo ser maior que o raio atômico do solvente, o Mo promove uma distorção na rede conforme a Figura 15, gerando tensões locais compressivas impostas

sobre os átomos hospedeiros e dificultando a movimentação das discordâncias, configurando um dos mecanismos de endurecimento por solução sólida substitucional [29] [30].

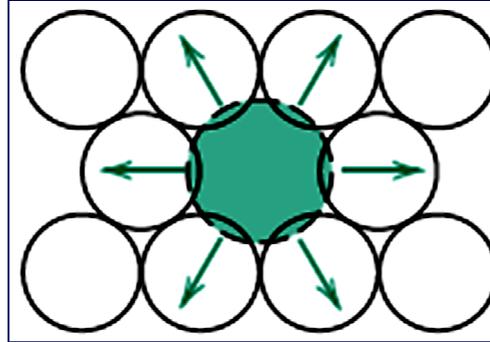


Figura 15 - Representação das deformações compressivas impostas sobre átomos do solvente por um átomo de soluto, substitucional de maior tamanho [29].

A fim de analisar o fenômeno do endurecimento devido à presença de átomos de soluto, deve-se considerar o aumento na tensão necessária para mover uma discordância em seu plano de deslizamento na presença destas barreiras [31].

Se os átomos do soluto são muito menores que os átomos do solvente, eles ocupam as posições intersticiais na rede cristalina do solvente. C, N, O, H e B são os elementos que comumente formam as soluções sólidas intersticiais [29] [30]. O N é o elemento que possui o maior efeito endurecedor por solução sólida. Na posição intersticial os átomos de C, ou N, também exercem tensão na rede cristalina e dificultam a movimentação das discordâncias.

A Figura 16 mostra o impacto dos solutos no limite de escoamento convencional (LE 0,2%) de  $\gamma$ . Os solutos intersticiais C e N têm os maiores efeitos endurecedores por solução sólida, seguidos pelos elementos ferritizantes substitucionais, por exemplo, o Mo, e pelos elementos austenitizantes substitucionais que tem um efeito endurecedor por solução sólida muito pequeno, por exemplo, o Ni.

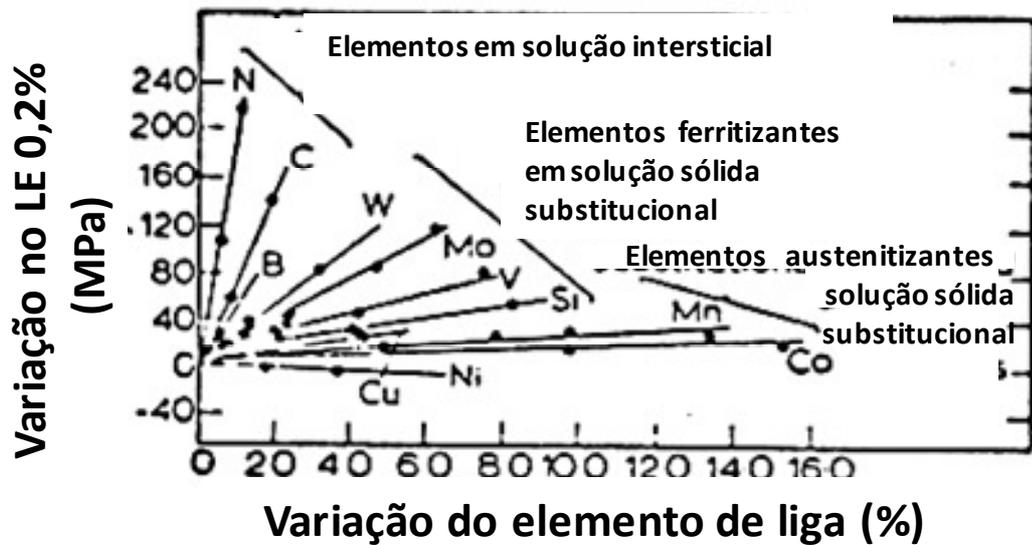


Figura 16 - Efeito do endurecimento por solução sólida em  $\gamma$  [36]

Como as fases  $\delta$  e  $\gamma$  tem diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, estas fases comportam-se diferentemente no nível microestrutural. Cada fase pode apresentar respostas diferentes aos meios, seja em um ambiente corrosivo, após um ciclo térmico e até mesmo sob a aplicação de algumas cargas. Por exemplo, a carga compartilhada entre as duas fases individualmente é diferente devido às diferenças nos módulos de elasticidade e ao encruamento de cada uma das fases. Fortes reações interfases resultarão na formação de micro tensões que mantêm seu equilíbrio entre os subconjuntos de grãos de diferentes orientações. Estas microtensões residuais podem ter grandes efeitos na corrosão sob tensão (CST), escoamento e danos no aço, afetando assim sua resistência, deformação e comportamento de fratura [32].

A anisotropia dos AID sempre deve ser considerada em qualquer análise de resistência mecânica e/ou de corrosão. A energia de impacto absorvida pelo aço S31803, em um corpo de prova padrão, orientado na direção longitudinal é de 143J enquanto que na direção transversal é de 90J [25]. A fase  $\gamma$ , assim como a fase  $\delta$  se apresentam alongadas na direção de laminação, como mostra a Figura 14. A microestrutura é a principal razão para esta diferença na absorção do impacto. As trincas se propagam muito mais facilmente em torno da interface entre fases ou na fase  $\delta$  em corpos de prova nos quais o entalhe fica no sentido longitudinal em relação à direção de laminação. Em corpos de provas em que o entalhe fica no sentido transversal à direção de laminação a propagação da trinca tem que cruzar a fase austenita. As

fases austenita alinhadas na direção de laminação possuem alta ductilidade e irão bloquear a propagação das trincas [33].

A influência da anisotropia também foi evidenciada por Oliveira, [34], nos ensaios de tração. Os alongamentos obtidos (AL) foram 42,0 % quando os corpos de prova foram tracionados na direção de laminação e 36,7 % quando tracionados no sentido transversal a direção de laminação.

Os AID, sobretudo os *lean duplex*, podem sofrer transformação martensítica induzida por deformação haja vista que cerca de 50% de sua massa é composta por fase  $\gamma$ . Em aços inoxidáveis austeníticos, a martensita induzida por deformação ocorre quando o aço é submetido a operações de conformação ou quando é usinado. A quantidade de martensita formada depende da temperatura de operação, da composição química dos aços, estabilidade de  $\gamma$ , e do grau e taxa de deformação [35]. Esta transformação martensítica ocorre em diminutas proporções na fase  $\gamma$  do aço *lean duplex* solubilizado, mas pode ocorrer em maiores proporções caso a fase  $\gamma$  seja desestabilizada, por exemplo, pela precipitação de uma fase deletéria.

A composição química exerce grande influência na quantidade de martensita formada nos aços inoxidáveis austeníticos: A fração de martensita é maior quanto menor for o valor da temperatura  $M_d$  (temperatura acima do qual não ocorre transformação martensítica induzida por deformação). Como a temperatura  $M_d$  é difícil de ser determinada com exatidão, adota-se então, a temperatura  $M_{d30}$  como parâmetro para avaliar a estabilidade de  $\gamma$  em relação à transformação martensítica, quando esta fase é submetida à deformação.  $M_{d30}$  é a temperatura na qual 50% de martensita é formada para uma deformação verdadeira de 0,3 [35].

A equação de Nohara, empírica, relaciona o efeito dos elementos de liga (% em peso) com a estabilidade da austenita [35].

$$M_{d30} = 551 - 462 (C\% + N\%) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7 (\%Cr) - 29(\%Ni) \\ + Cu) - 18,5(\%Mo) - 68,9(\%Nb) - 14,2(TG - 8) \quad 2-17$$

Esta equação mostra que tanto os elementos gamagêneos quanto os alfa-gêneos estabilizam a austenita em relação à martensita induzida por deformação. O tamanho de grão influencia no aço AISI 304, mas não tem influência alguma no aço AISI 316 [35].

A transformação martensítica induzida por deformação garante uma alta resistência aliada a uma boa ductilidade nos aços austeníticos. Quando a martensita é formada durante a deformação, a taxa de encruamento aumenta e isto aumenta consideravelmente a deformação uniforme antes da instabilidade plástica [36].

### 2.3 FASES DELETÉRIAS

Apesar dos benefícios dos AID em relação às propriedades mecânicas e sua notável resistência à corrosão os AID também têm as suas limitações. A fragilização a  $475^{\circ}\text{C}(\alpha')$ , oriunda da decomposição da  $\delta$  (entre  $280 - 475^{\circ}\text{C}$ ), atua como um limite superior de temperatura, ou seja, os AID não têm aplicação recomendada acima desta temperatura. De uma forma geral entre  $280 - 1000^{\circ}\text{C}$  várias outras fases deletérias também precipitam tais como as fases nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), Chi ( $\chi$ ), sigma ( $\sigma$ ), etc. Uma solda, ou mesmo um processo de produção inapropriado dos AID, pode ocasionar a precipitação destas fases deletérias que resultam em perdas significativas das propriedades mecânicas e de corrosão. O esforço para desenvolver AID cada vez mais resistentes à corrosão atua como uma força motriz para adições de Cr, Mo e N os quais podem desestabilizar a microestrutura promovendo a formação de fases deletérias. Este conflito entre a estabilidade microestrutural e por outro lado o incentivo a adição dos elementos de liga são o grande desafio para o desenvolvimento dos AID [32].

A integridade microestrutural dos AID só é garantida com a correta proporção ferrita ( $\delta$ )-austenita ( $\gamma$ ), a inexistência de fases intermetálicas deletérias. A exposição dos AID em faixas de temperaturas entre  $300$  e  $1050^{\circ}\text{C}$  poderá ocasionar alterações metalúrgicas importantes, que comprometem as propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Tais alterações metalúrgicas dizem respeito, principalmente, a decomposição eutetóide da  $\delta$  em fase  $\sigma$  e  $\gamma_2$ , decomposição espinodal da  $\delta$  em  $\alpha'$ , a presença de fase  $\chi$  e a precipitação de carbonitretos, dependendo dos percentuais de Cr, C, N, Mo e W na liga. Independente da fase e/ou microconstituente, essas alterações apresentam efeitos deletérios porque a precipitação de tais

fases e/ou microconstituintes ocorrerá à custa dos principais elementos de liga (Cr, Mo, Ni, N e Cu) [13].

As precipitações de fases estão claramente relacionadas às adições de Mo, Cr e W. Estes elementos de liga deixam os AID mais propensos à transformação da fase  $\delta$  em fases intermetálicas  $\chi$ ,  $\sigma$ , nitretos e carbonetos. Estas fases deletérias podem se formar em questão de minutos em certas temperaturas. Algumas fases intermetálicas mais complexas tais como R,  $\pi$  e G, também podem se formar, particularmente nos aços que contém Mo [3]. Consequentemente, o tratamento térmico necessário para processamento e fabricação, assim como os ciclos em serviço, devem levar em consideração as reações cinéticas de formação destas fases de modo a assegurar que as propriedades de resistência à corrosão e mecânicas sejam obtidas [12].

As fases deletérias, para os AID, dividem-se em dois grupos distintos: fases de alta e baixa temperatura de transformação. Fases e/ou microconstituintes de alta temperatura de transformação são aqueles resultantes de reações no estado sólido dentro uma faixa de temperaturas entre 500-1000°C e os de baixa temperatura àqueles cuja temperatura de transformação estiver abaixo de 500°C. Dentre os precipitados intermetálicos considerados de alta temperatura de transformação podemos ressaltar a fase  $\chi$ , os carbonitretos ( $M_{23}C_6$ ,  $Cr_2N$ ,  $CrN$ ), a mais importante, fase  $\sigma$  e a fase  $\gamma_2$ . Dentre os de baixa temperatura de transformação destaca-se a fase  $\alpha'$  [13].

O diagrama isotérmico de precipitação de fases deletérias para os aços UNS S32205, aço muito similar ao S31803, exceto pela maior quantidade de N, é apresentado na Figura 17. Os aços S32304 e S32507, respectivamente, com menos Mo e com mais elementos de liga são inseridos para mostrar o impacto da maior quantidade de elementos de liga no aumento da cinética de precipitação [12].

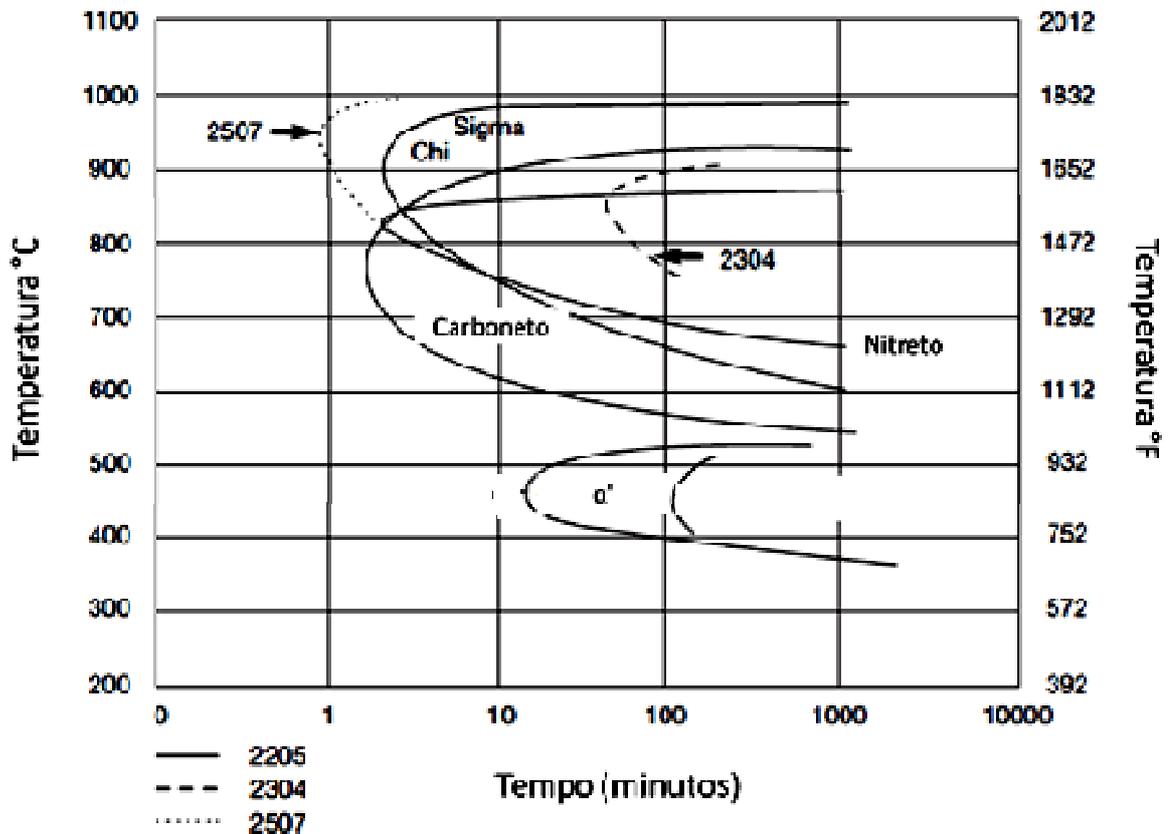


Figura 17 - Diagrama isotérmico de precipitação para aço inoxidável duplex AISI 2205 (S32205), recozido a 1050°C. Aços duplex AISI 2304 (S32304) e AISI 2507 (S32507) são mostrados para comparação, adaptado de [12].

### 2.3.1 Fases Sigma ( $\sigma$ ), Chi ( $\chi$ ) e Austenita Secundária ( $\gamma_2$ ).

As precipitações  $\chi$  e  $\sigma$  ocorrem em temperaturas ligeiramente acima, mas aproximadamente ao mesmo tempo em que os carbonetos e nitretos [12]. Os AID que são mais altamente ligados em Cr e Mo, por exemplo, UNS S32750 (AISI 2507) terão cinética de precipitação das fases  $\sigma$  e  $\chi$  mais rápida do que o UNS S31803 (AISI 2205). Aqueles aços menos ligados terão cinética mais lenta. Isto está ilustrado nas linhas pontilhadas da Figura 17. Para a maioria dos AID foi confirmado que a fase  $\sigma$  advinda de uma decomposição eutetóide de  $\delta$  é a fragilização mais frequente. A fase  $\sigma$  precipita juntamente com a fase  $\gamma_2$  ( $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ) que é uma fase  $\gamma$  contendo o número equivalente de resistência ao pite ou “*pitting resistance equivalent number*” ( $PRE_N$ ) abaixo do valor da matriz, tipicamente 36 contra 42 para um aço super duplex. A fase  $\sigma$  leva a redução na resistência à corrosão por pites [8]. Isso se dá devido

esta fase precipitar à custa do Cr e Mo e conseqüentemente empobrecer as vizinhanças deste precipitado nestes elementos.

Dos elementos supracitados, o Cr e o Mo possuem um efeito conhecido sobre a cinética de precipitação desta fase: ambos aceleram o processo de nucleação e crescimento, dentro da faixa de temperaturas na qual a reação eutetóide de precipitação da fase deletéria pode ocorrer. Além da influência dos principais elementos de liga sobre a cinética de precipitação da fase  $\sigma$ , aspectos microestruturais relacionados ao tamanho de grão também merecem atenção especial. Por ser um processo de nucleação e crescimento heterogêneo, as regiões dos contornos de grão são preferenciais para que a reação eutetóide ( $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ) ocorra. Logo, podemos destacar que quanto menor o tamanho de grão mais acelerada será a cinética de precipitação de fase  $\sigma$  [13].

A fase  $\chi$  é frequentemente vista como uma precipitação intermediária anterior à transformação em fase  $\sigma$ . Esta fase pertence aos sistemas ternário e quaternário constituídos pelos elementos Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mo-Ni e Fe-Cr-Ni-Ti. Foi determinado que a fase  $\chi$  apresenta estrutura cúbica e balanço estequiométrico  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$  [13].

A fase  $\delta$  e a fase  $\chi$  são, ambas, cúbicas, como conseqüência a fase  $\chi$  apresenta uma relação de orientação cúbica-cúbica com a matriz ferrítica com pequenas deformações coerentes e por esta razão nucleiam mais facilmente. Por outro lado a fase  $\sigma$  com estrutura cristalina tetragonal nucleia com mais dificuldade. As observações indicam que a fase  $\sigma$  é frequentemente mais estável termodinamicamente, pois a fase  $\chi$  em muitas vezes está ausente em envelhecimentos de tempos mais longos. Contudo, a fase  $\chi$ , aparentemente, atua como uma região para a nucleação da fase  $\sigma$ , acelerando sua cinética de precipitação [32].

As fases  $\sigma$  e  $\chi$  tem um forte efeito fragilizante, enquanto a austenita secundária diminui as propriedades de resistência à corrosão dos aços duplex [3]. Em aços duplex contendo 3% de Mo a fase  $\chi$  tem um efeito fragilizante menor quando comparado com a fase  $\sigma$  [23].

Como a precipitação de fase  $\sigma$  ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de transformação de  $\delta$  em  $\gamma$ , a opção para evitar a formação de fase  $\sigma$  na produção destes aços é resfriá-los, de uma temperatura de recozimento, o mais rapidamente possível [12].

Para os aços menos ligados UNS S32304 a precipitação das fases  $\chi$  e  $\sigma$  necessitam de um tempo muito maior [3].

As adições de W são conhecidas por estabilizar a fase  $\sigma$  em altas temperaturas. Aços contendo W necessitam de maiores temperaturas nos tratamentos térmicos de recozimento. Vários artigos destacam o efeito benéfico do W na melhoria da estabilidade de fases dos AID. Após longo tratamento isotérmico a quantidade de fase  $\sigma$ , nos aços contendo W e Mo, é reduzida, quando comparada aos aços contendo somente o Mo [3].

Na Figura 18 observa-se a diferença de precipitação de fases deletérias em um aço S31803 contendo 3% de Mo e de um aço com a mesma composição química cujos 3% de Mo foram substituídos por 3% de W.

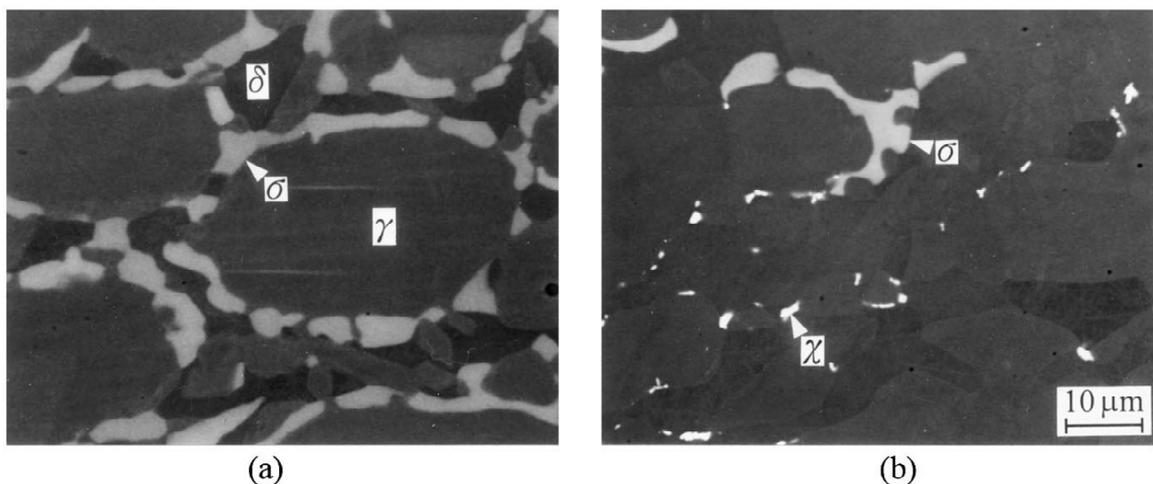


Figura 18 - Micrografia de elétrons retroespalhados de duas ligas em 850°C por 20h. (a) S31803 com 3% de Mo e (b) aço com composição similar ao S31803 com substituição dos 3% de Mo por 3% de W, adaptado de [23].

Nos aços duplex contendo 3% de Mo somente a fase  $\sigma$  foi observada. Nos aços onde os 3% de Mo foram substituídos por 3% de W as fases  $\sigma$  e  $\chi$  foram observadas. As fases  $\sigma$  e  $\chi$  se apresentaram de forma intergranular. Em ambos os aços as fases  $\sigma$  eram ricas em Cr e Mo. No aço com W as fases  $\sigma$ ,  $\chi$  eram ricas em W. A fase  $\chi$  era empobrecida em Cr, mas muito mais ricas em W do que a fase  $\sigma$  [23].

AID sem Mo possuem microestruturas muito estáveis, considerando tratamentos térmicos convencionais. Fases frágeis têm sido relatadas, mas o tempo necessário para a formação normalmente ultrapassa o que se tem em tratamentos industriais padrão [3].

Para os aços mais ligados, por exemplo, o aço UNS S31803 um percentual de fase  $\sigma$  entre 0 e 0,5 % reduz drasticamente a tenacidade mesmo quando as propriedades em ensaios de tração são menos afetadas. Este comportamento é observado na Figura 19.

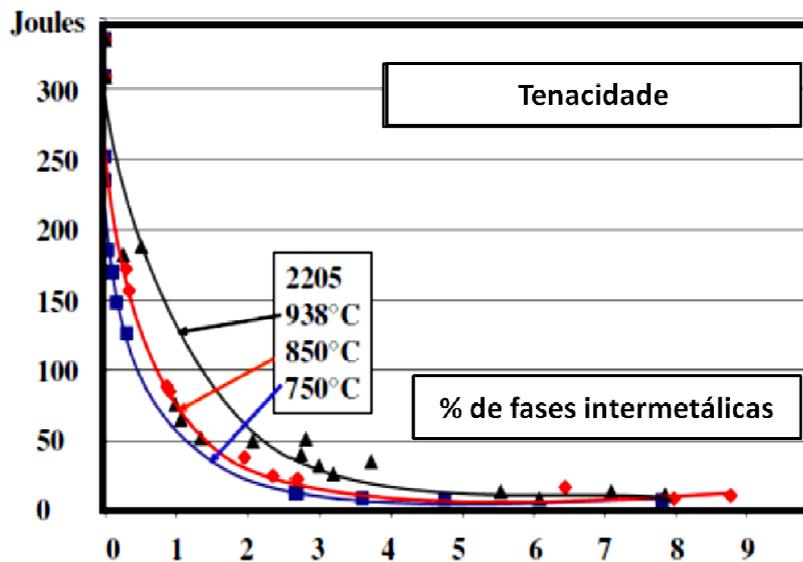


Figura 19 - Efeito da precipitação de fases intermetálicas na tenacidade dos aços AISI 2205(S31803) [3].

A norma A923-08, método B, utiliza o ensaio Charpy como critério de aplicabilidade e aceitação dos AID. O objetivo deste ensaio é detectar precipitações de fases intermetálicas deletérias, em especial a fase  $\sigma$ . O procedimento aplicado nesta norma é diferente do procedimento comumente aplicado para a determinação da resistência do material e não deve ser utilizado caso o objetivo seja caracterizar a resistência do AID. Segundo a norma A923 a resistência ao impacto de um corpo de prova na transversal é tipicamente metade ou dois terços em relação a um corpo de prova na longitudinal [37]. Valores de absorção de energia, de referência, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Critério de aceitação e aplicabilidade. Energia para um corpo de prova full-size. A energia mínima para um corpo de prova subsize é reduzida em proporção direta a redução da área entre o subsize e o full-size [37].

| <b>Teste Método B</b>     |                        |                       |                                     |
|---------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Aço                       | Condição               | Temperatura do ensaio | Energia mínima absorvida no impacto |
| S31803, S32205,<br>J92205 | Metal Base             | -40°F (-40°C)         | 40 ft-lb (54 J)                     |
|                           | ZAC<br>Metal de adição | -40°F (-40°C)         | 40 ft-lb (54 J)                     |
| S32750                    | Metal Base             | -40°F (-40°C)         | 25 ft-lb (34 J)<br><i>#</i>         |
| J93404                    | Metal Base             | -50°F (-46°C)         | 40 ft-lb (54 J)                     |

A norma não apresenta valores de referência para o aço *Lean Duplex* S32304.

### 2.3.2 Nitretos e Carbonetos

A utilização de N como elemento de liga nos AID significa que nitretos de cromo podem se formar nos contornos de grão  $\delta$ - $\delta$  e nos contornos de grão  $\gamma$ - $\delta$  [12]. Nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) e carbonetos ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_7\text{C}_3$ ) são formados durante tratamentos térmicos com altas temperaturas e também na zona afetada pelo calor (ZAC) de regiões soldadas [3].

O início da precipitação dos carbonetos e nitretos começam em tempos relativamente muito curtos entre 1 e 2 minutos numa temperatura entre 750-850°C. Isto é mais lento do que nos aços ferríticos ou austeníticos altamente ligados, e é devido, em parte, a alta solubilidade de carbono e nitrogênio na fase austenita de baixo níquel e possivelmente ao efeito retardante do nitrogênio na precipitação de carbonetos. A cinética de formação dos carbonetos e nitretos é apenas marginalmente afetada pela presença de Cr, Mo e Ni nestes aços. Todos os AID ligados e com nitrogênio tem uma cinética similar ao UNS S31803 em relação à precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  [12]. Se formados em grandes frações volumétricas e sob condições em que as áreas empobrecidas de Cr não tenham tempo de se homogeneizar durante o recozimento, estes nitretos de cromo podem afetar a resistência à corrosão. Contudo, devido ao nitrogênio ser um elemento austenitizante e a austenita possuir alta solubilidade no mesmo, os AID de segunda geração (com adições de N) raramente contém quantidades significativas de nitretos de cromo. Além do mais, a segunda geração dos AID é fabricada com carbono muito baixo,

portanto a formação de carbonetos não é usual. Por esta razão as precipitações de carbonetos são geralmente de segunda ordem de importância [12].

O efeito deletério das precipitações das fases  $\sigma$  e  $\chi$  nos aços duplex parece acentuar os efeitos das precipitações de carbonetos e nitretos na maioria dos casos. Nos AID, nitretos de cromo assim como a fase  $\sigma$  têm sido indicadas como regiões de iniciação da corrosão por crévice (frestas). As precipitações de nitretos nos AID com alto N podem contribuir para a redução da tenacidade e resistência a corrosão quando aquecidos entre 600-850°C [3].

Para a nova geração dos aços inoxidáveis duplex, o elevado percentual em peso de nitrogênio, traz preocupações inerentes à precipitação de nitretos de cromo. Os tipos de nitretos encontrados nos AID são:  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ . O tipo mais comum encontrado é o  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Este apresenta estrutura cristalográfica hexagonal compacta e a faixa de temperatura de precipitação é de 600-1000°C.

Após se solidificarem completamente como  $\delta$ , durante o resfriamento, dependendo da taxa com que ocorre este resfriamento poderá ocorrer a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . A precipitação deste tipo de nitreto pode ocorrer tanto nos contornos de grão entre as fases  $\delta$  e  $\gamma$  (intergranular) quanto no interior dos grãos de ferrita  $\delta$  (intragranular). O local de precipitação dependerá da taxa de resfriamento [13].

Precipitações de nitretos devem ser evitadas para que a tenacidade e as propriedades de resistência à corrosão sejam mantidas. Aços *lean* duplex com  $\text{N} > 0,2\%$  ficam no limite e tem a precipitação de nitretos favorecida [28].

A precipitação dos nitretos de Cr é favorecida quando o resfriamento ocorre em taxas muito elevadas por exemplo, durante a soldagem. No resfriamento, a solubilidade do N, da ferrita, decresce. Quanto maior a taxa de resfriamento, maior será a dificuldade do N sair da ferrita, tornando-o supersaturado e promovendo a precipitação dos nitretos de Cr [32].

### 2.3.3 Fragilização à 475°C, decomposição da ferrita em $\alpha'$ .

Esta transformação é conhecida como fragilização a 475°C e ocorre entre (280 – 475°C). A fase  $\alpha'$  promove o endurecimento e a fragilização da ferrita. Os aços UNS S32304, sem Mo, parecem ser menos propensos aos efeitos do endurecimento em baixas temperaturas. Nestes aços um tempo de espera de 10h é necessário para a ocorrência da transformação  $\alpha'$ . Em baixas temperaturas os mecanismos difusionais são mais lentos e como resultado as precipitações necessitam de mais tempo [3]. A fragilização por fase  $\alpha'$  é rara durante o processo de fabricação devido os longos tempos envolvidos, porém na utilização em serviço (aplicações) o limite superior de temperatura é controlado pela formação de  $\alpha'$ . Este é um dos motivos pelo qual a maioria das aplicações é restrita a temperaturas abaixo de 250°C [3].

## 2.4 RESISTÊNCIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX QUANTO À CORROSÃO

### 2.4.1 Aspectos gerais

De uma forma geral, a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis é normalmente associada com os elementos de liga Cr, Mo e N. O Ni apresenta impacto pequeno na resistência à corrosão localizada, principalmente na proporção mássica comum nos AID, como pode ser visto na Figura 10. Sendo assim, atua principalmente como um estabilizador da austenita [8], [18].

Em um aço com estrutura duplex, contudo, as propriedades do aço refletem as propriedades das suas fases individualmente, que dependem de sua composição química. Desvios significativos podem ocorrer devido à partição dos elementos químicos em cada fase. Cr e Mo enriquecem a  $\delta$ , Ni e N estão mais concentrados na  $\gamma$ . Se o particionamento é significativo, as frações volumétricas da  $\delta$  e  $\gamma$  tornam-se importante para a efetiva concentração dos elementos de liga em cada fase. Deste modo, a resistência à corrosão é determinada de forma mais eficiente com base na resistência da fase mais fraca e não da composição química global do aço [38].

O incremento de N no aço promove uma diminuição no coeficiente de partição do Cr e do Mo na  $\gamma$ , concentrando-os preferencialmente na  $\delta$ . Já o Ni permite um aumento do coeficiente de partição do Cr e do Mo na  $\gamma$  [38].

A corrosão por pites é uma das formas de corrosão localizada que resulta em uma rápida penetração em pequenas áreas. Os pites são frequentemente muito pequenos e muitas vezes ficam ocultos por produtos de corrosão aparentemente inofensivos. Geralmente, os pites não são detectados até que ocorra um vazamento, resultante da penetração do pite pela espessura da parede. A maioria das falhas dos aços inoxidáveis ocorre em soluções neutras para ácidas na presença de cloretos. Os pites resultam da ruptura do filme passivo, geralmente com a formação de cloretos metálicos [39].

A corrosão por pites geralmente se dá após a ruptura do filme passivo, geralmente associada à presença dos cloretos. No ponto de ruptura, onde o metal encontra-se ativo, há a formação do anodo, região onde ocorre a oxidação. Este anodo é suportado pelos catodos, onde ocorrem as reduções, das circunvizinhanças. Nesta configuração, a relação de áreas, menor para o anodo e maior para o catodo, favorecem para que as reações anódicas se processem ainda mais rapidamente. O pite inicia em um potencial chamado de potencial de pite ( $E_p$ ) o qual é utilizado como um parâmetro da resistência à corrosão por pite. A presença de cloretos geralmente aumenta as correntes anódicas potencioestáticas ou potenciodinâmicas em todos os potenciais, mas o aspecto mais singular é o aumento considerável da corrente no  $E_p$  [39].

Existe uma equação empírica, muito comum, que correlaciona à resistência a corrosão por pites com a composição química, chamada de “*Pitting Resistance Equivalent*” ( $PRE_N$ ). O  $PRE_N$  está indexado aos três principais elementos responsáveis pela resistência à corrosão localizada, Cr, Mo e N. Cada um deles ponderados com base na sua influência na resistência ao pite de acordo com as equações 2-18 e 2-19 [18]:

$$PRE_{N16} = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N \quad 2-18$$

$$PRE_{N30} = \%Cr + 3,3 \%Mo + 30 \%N \quad 2-19$$

No caso dos AID, os resultados apresentados na Figura 20 mostram que a expressão do  $PRE_{N16}$  estabelece melhor correlação entre a resistência a corrosão por pites e a composição química do aço [16].

N e Mo são dois elementos com uma influência benéfica muito forte na passividade dos AID. Esta influência pode ser percebida com base nos altos coeficientes associados a estes elementos em comparação ao Cr na fórmula do  $PRE_N$  [22].

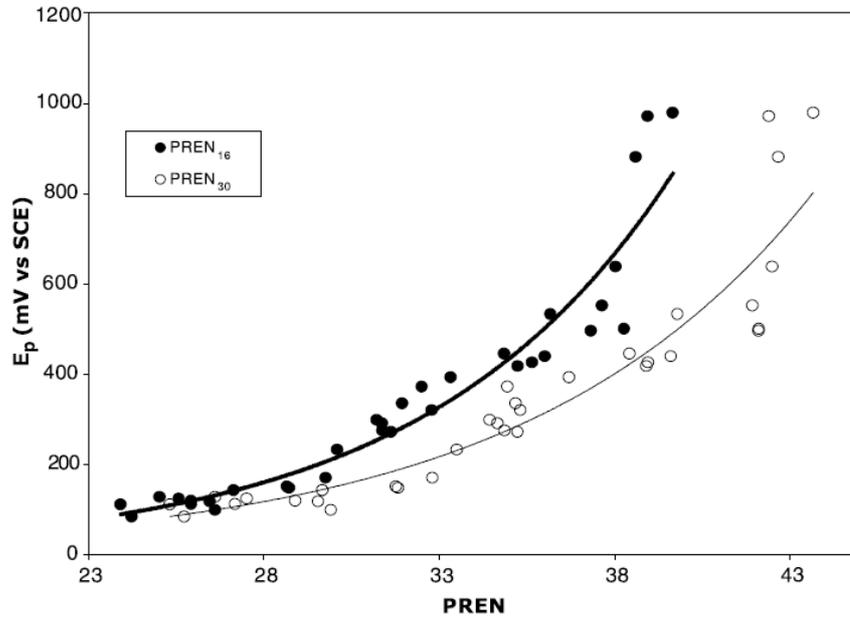


Figura 20 - Potenciais de pite obtidos para aços inoxidáveis *lean duplex* em solução de NaCl 3,5%.  $PRE_{N16}$  com  $R^2 = 95,50$ .  $PRE_{N30}$   $R^2=93,03$ , adaptado de [16]

A Figura 21 fornece uma visão comparativa dos  $PRE_N$  de aços austeníticos, ferríticos e duplex.

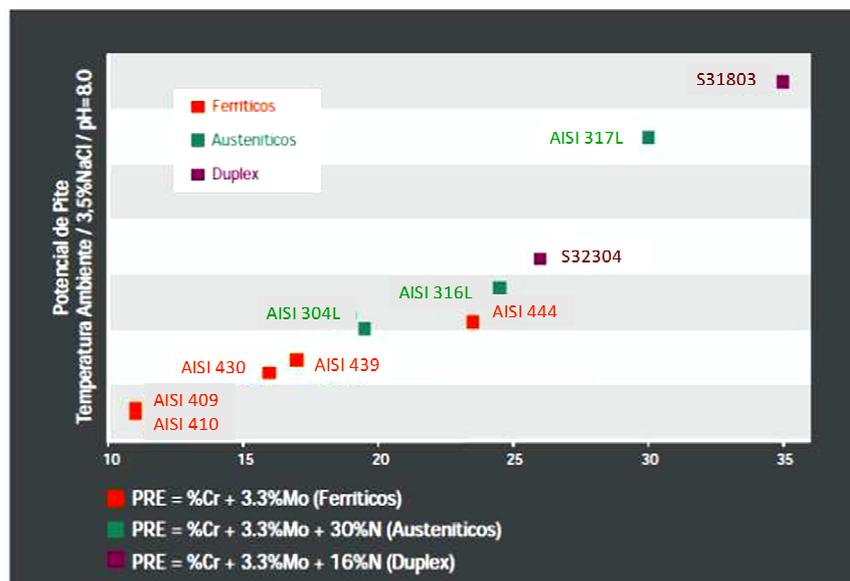


Figura 21 - Comparativo do potencial de resistência equivalente ao pite das principais categorias de aços inoxidáveis, adaptado de [61].

Será que o  $PRE_N$  garante o *ranking* dos aços inoxidáveis em relação ao potencial de pite para todas as soluções ou meios corrosivos, como mostrado na Figura 21? Mesmo sendo estabelecido que os elementos de liga, efetivamente, desempenham um papel fundamental na resistência a corrosão por pites, deve-se considerar que o  $PRE_N$  é uma expressão empírica, proposta com base num inventário de resultados experimentais obtidos em condições específicas. O  $PRE_N$  não considera os efeitos da microestrutura, do estado da superfície, da temperatura, da quantidade de inclusões e até mesmo das precipitações que sem dúvida influenciam o papel benéfico desempenhado pelos elementos de liga na resistência a corrosão por pites. Outro fator relevante, na análise do  $PRE_N$  é que nos AID os elementos químicos não estão uniformemente distribuídos entre as duas fases. Além disso, este efeito pode ser mais acentuado se o tratamento térmico não for bem ajustado e favorecer a formação das fases deletérias [18].

O  $PRE_N$  é reconhecido por ser eficiente para ranquear aços inoxidáveis em soluções aquosas quando se considera a corrosão por pites e de certa forma também a iniciação da resistência à corrosão por frestas. Mesmo nestas condições, alguns fatores como a quantidade de Mn ou a densidade de inclusões não são consideradas, entretanto desempenha um efeito negativo considerável na resistência a corrosão localizada. Naturalmente, em soluções como meio ácidos não oxidantes, ou ambientes redutores,  $PRE_N$  não reflete o *ranking* dos aços inoxidáveis. Neste caso a quantidade de nitrogênio tem um efeito positivo muito pequeno, senão negativo, enquanto o Ni é um elemento chave [28].

Em AID solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita. Se o aço contém elevados teores de N, que se apresenta em maiores quantidades na austenita, a resistência à formação de pite será maior nessa fase. Por outro lado, em aços com menores adições de N, a ferrita apresentará maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de Cr e Mo [13]. Além disso, há uma forte dependência do percentual de fases.

A corrosão por pites é conhecida por auxiliar a iniciação da corrosão sob tensão em soluções contendo cloretos em potenciais anódicos mais elevados. Quando carregados com hidrogênio os aços duplex demonstram maior favorecimento a iniciação e propagação das trincas na fase  $\delta$  do que na  $\gamma$  [25].

A divisão dos elementos de liga nas fases  $\delta$  e  $\gamma$  dos AID faz com que estes possuam propriedades eletroquímicas complexas e características de maior resistência ao trincamento em ambientes nos quais este comportamento seja favorecido [25]. Devido os AID apresentar as duas fases, o processo de dissolução seletiva de uma das fases pode ocorrer em determinadas situações. Entretanto, a pequena diferença de potencial devido ao balanço de composição química entre as fases faz com que o processo de dissolução seletiva entre estas seja um fato raro, na maioria das aplicações tecnológicas destes materiais. Contudo, vale ressaltar que para avaliar o desempenho dos AID diante de condições extremas de serviço é essencial analisar todos os aspectos possíveis envolvendo a corrosão que dependerá da composição do meio e do histórico do material [13].

#### **2.4.2 Reativação potenciocinética eletroquímica usando método de duplo looping ou *Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Double Loop (DL-EPR)***

O *DL-EPR*, baseado em um método desenvolvido por Cihal [40], foi proposto para detecção do grau de sensitização (GDS) dos aços austeníticos e ligas de Ni. Entretanto, teve seu escopo estendido a fim de identificar a presença de quaisquer fases prejudiciais à resistência a corrosão, tendo inclusive, a vantagem de ser quantitativo [27].

É uma técnica que consiste na polarização do aço com uma taxa de varredura constante na direção anódica, partindo do potencial de circuito aberto até a região de passivação. Então ocorre a reversão da direção da varredura, com a mesma taxa, agora no sentido catódico. Durante a polarização anódica a corrente alcança seu valor máximo, conhecido como corrente de ativação ( $I_a$ ). Após a reversão da varredura, ou seja, na direção catódica, voltando para o potencial de circuito aberto, espera-se que o filme passivo seja degradado primeiramente nas regiões menos resistentes a corrosão, no caso dos AID as vizinhanças das fases deletérias exemplificaria muito bem um ponto preferencial de degradação do filme passivo. Por esta razão outro pico de corrente será formado. Este último pico é chamado de corrente de reativação ( $I_r$ ). De acordo com a norma, a taxa  $I_r/I_a$  é proporcional ao grau de fases deletérias presente na superfície do eletrodo. Outro parâmetro que pode ser obtido deste procedimento eletroquímico é a taxa de carga total  $Q_r/Q_a$  associada com os processos de ativação ( $Q_a$ ) e reativação ( $Q_r$ ) [41].

Quando se despolariza um material que se encontra na região passiva em um meio no qual ele não se passiva espontaneamente, pela imposição gradual de potenciais inferiores, ele será retirado das condições eletroquímicas que propiciam a estabilidade do filme passivo. Observa-se a formação de um novo pico de corrente neste caminho inverso ao de polarização anódica e o valor máximo dependerá da capacidade do filme em se manter íntegro. Caso não haja falhas localizadas, sua degradação ocorrerá lentamente e se observará um máximo de magnitude bem inferior à daquele máximo observado na polarização anódica, pois, mesmo em um processo de degradação, a camada passiva ainda exerce efeito protetor. Por outro lado, caso o filme passivo apresente regiões instáveis, sua desestabilização será facilitada e, durante a redução de potencial um pico semelhante ao da situação anterior será observado, mas com um valor máximo superior, dado o menor poder protetor de uma camada menos protetora. A diferença entre o valor de corrente destes picos será tão maior quanto mais fragilizado estiver o filme protetor [27].

Na Figura 22 parâmetros importantes são identificados:

- $I_a$ : corrente crítica. Valor máximo de corrente obtido durante a varredura anódica, sentido descrito pelo número 1.
- $I_r$ : corrente de dissolução anódica na varredura reversa, sentido descrito pelo número 2.
- $Q_a$  e  $Q_r$ : são os valores de carga obtidos a partir da área sob as curvas dentro das varreduras anódica e reversa, respectivamente.

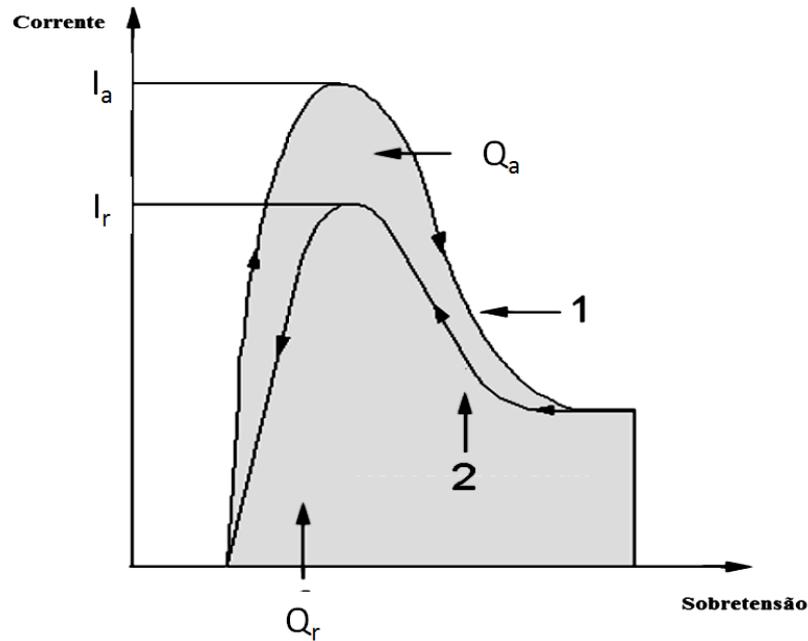


Figura 22 - Gráfico característico de um teste de DL-EPR, segundo a norma ISO 12732, adaptado de [40]

No caso dos AID, o  $PRE_N$  assume diferentes valores para cada fase e a depender da composição química do aço e o processamento termomecânico. O  $PRE_N$  pode sofrer variações nas fases dos AID ficando ora maior na austenita, ora maior na ferrita a depender, por exemplo, da taxa de resfriamento, do balanço de fases e etc. A técnica *DL-EPR* pode ser estendida para os AID. Além da detecção de fases deletérias pode também englobar qualquer processo preferencial de dissolução que possa ser mensurado. Isto traria dificuldade à aplicação da técnica única e exclusivamente para a detecção de fases deletérias [27].

Amadou [42] relatou que a sensibilidade e a seletividade deste teste na detecção das zonas empobrecidas de cromo dependem de forma acentuada do tipo e da temperatura do eletrólito e da varredura dos potenciais nas condições de teste.

Garcia [43], demonstrou que o aumento do percentual de  $\delta$  do aço duplex obtido por tratamentos isotérmicos causava maior perda de massa em soluções ácidas com diferentes valores de pH e de concentração de cloretos. A  $\delta$  do aço S32705 super duplex era mais susceptível a corrosão e com o aumento do percentual desta fase, ocorria à diluição dos seus elementos de liga, principalmente dos elementos ferritizantes Cr e Mo. Com aumento da área da ferrita, naturalmente se tinha uma perda de massa maior.

No caso dos AID a transição passivo/ativo sobrepõe dois tipos de dissolução. Um que está relacionado dissolução preferencial de uma das fases,  $\delta$  ou  $\gamma$  a depender da proporção de cada uma das fases e conseqüentemente da composição química de cada uma delas. Outro relacionado a diferentes fases deletérias presentes na matriz, por exemplo:  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\chi$ ,  $\sigma$  e etc. Esta é uma das explicações para uma observação contida na literatura a cerca de encontrar uma solução em que  $I_r/I_a < 0,1$ , ou seja, o eletrólito não é muito agressivo as fases da matriz  $\delta/\gamma$ , mas é suficiente para que para que ocorra o ataque localizado nas regiões próximas as fases deletérias presentes no material [41].

A Figura 23 mostra o grau de sensitização (GDS) do aço S31803 a corrosão seletiva. Observa-se que as amostras tratadas termicamente a  $750^\circ\text{C}$  são mais suscetíveis à corrosão seletiva do que as amostras a  $850^\circ\text{C}$ . A corrosão seletiva foi associada à precipitação de fase  $\sigma$  com conseqüente empobrecimento de elementos de liga nas vizinhanças. A diferença é que a  $850^\circ\text{C}$ , maior temperatura, a região empobrecida é parcialmente recuperada pela redifusão dos elementos de liga de áreas não afetadas, fazendo com que estas regiões fiquem menos empobrecidas do que a  $750^\circ\text{C}$  e conseqüentemente mais resistentes à corrosão [44].

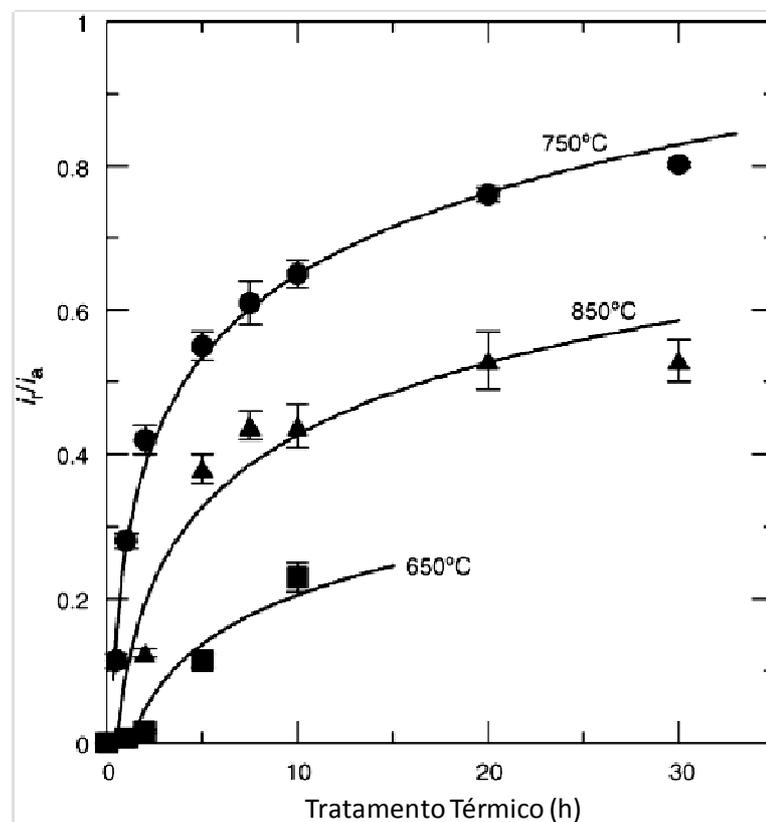


Figura 23 - Variação de  $I_r/I_a$  em função do tratamento térmico em diferentes tempos e temperaturas. O 0 se refere a amostras como recebidas. Resultados obtidos através da técnica DL-EPR em solução  $2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NaCl} + 0,01\text{M KSCN}$  a  $30^\circ\text{C}$ , adaptado de [44]

### 2.4.3 Corrosão sob tensão fraturante na presença de sulfetos (CSTS).

Em ambientes que contém sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é possível identificar três tipos básicos de fragilização por hidrogênio. (i) a trinca induzida por hidrogênio, do inglês *hydrogen induced cracking* (HIC), (ii) a corrosão sob tensão fraturante na presença de sulfetos (CSTS), do inglês *sulfide stress cracking* (SSC), (iii) e a corrosão sob tensão orientada pela trinca induzida por hidrogênio, do inglês *stress-oriented hydrogen induced cracking* (SOHIC). No caso do HIC a formação da trinca ocorre sem a presença de uma carga externa. As trincas se propagam paralelamente a superfície e podem convergir na chamada trinca em degraus, do inglês, *stepwise cracking*, ou podem empolar próximo à superfície. No caso da CSTS os danos podem ser causados simultaneamente devido o meio conter  $H_2S$  e tensão aplicada ao material. As trincas são orientadas perpendicularmente a direção da tração. Esta é uma das mais críticas formas de danos aos aços na indústria do petróleo, como mostra a Figura 24 [12], [45]. A trinca SOHIC é um tipo especial de fragilização por hidrogênio que ocorre na zona afetada pelo calor ZAC de juntas soldadas. A trinca é uma combinação de HIC e SSC [45].

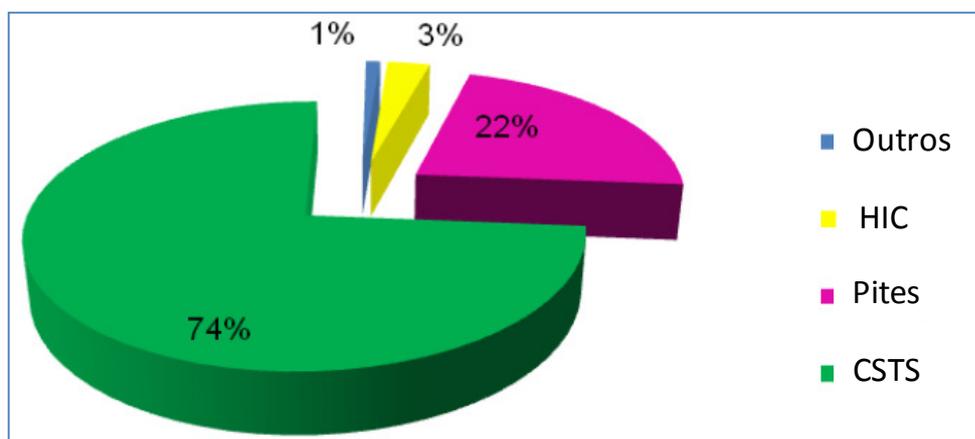


Figura 24 - Distribuição de falhas de equipamentos e componentes nas indústrias de processamento de gás e químicas, adaptado de [45]

$CO_2$  e  $H_2S$  são citados como os principais agentes corrosivos em plantas de petróleo. O  $H_2S$ , de forma particular, torna-se muito perigoso, devido seu papel no processo de corrosão, que gera  $H^0$  na superfície do aço que pode penetrar no aço e originar muitas trincas e fraturas em equipamentos industriais [46].

Dados de laboratório e a experiência de campo têm demonstrado que mesmo concentrações extremamente baixas de  $H_2S$  são suficientes para conduzir a falha por CSTS em AID [47].

A avaliação da resistência à corrosão em ambientes contendo  $H_2S$  é muitas vezes conduzida de acordo com a norma NACE TM 0177 [7]. A avaliação do desempenho baseada nesta norma pode ser considerada muito conservadora devido à altíssima concentração de  $H_2S$  utilizada. Entretanto algumas importantes características do meio, não são reproduzidas tais como pH efetivo e temperatura [48].

As características de resistência a corrosão sob tensão (CST) dos AID resultam da interação entre a  $\delta$  e a  $\gamma$ . A  $\delta$  é mais frágil, entretanto é mais resistente a CST. Por outro lado, a  $\gamma$  é inerentemente dúctil, entretanto é mais propensa a CST. Além disso, a  $\gamma$  endurece por deformação muito mais do que a  $\delta$  e isso implica que a carga compartilhada entre  $\delta$  e  $\gamma$  varia com o grau de deformação plástica [32].

Na CST, tem-se a deterioração de materiais devido à ação combinada de tensões residuais ou aplicadas em meios corrosivos. Quando se observa a fratura dos materiais, ela é chamada de CST fraturante. Há uma ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo ocasionando a fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e de corrosão [9].

Uma característica importante da corrosão sob tensão é que praticamente não se observa perda de massa do material. A CST fraturante envolve duas etapas: a nucleação da trinca e a propagação da trinca. A nucleação da trinca tem sido associada à formação de pites ou a emergência, na superfície do metal, de discordâncias sucessivas que rompem camadas protetoras, expondo ao ataque, pelo meio corrosivo, regiões ativadas do cristal. A propagação pode ser intergranular ou intragranular. A fratura intergranular está associada à característica do contorno de grão ter mais energia o que faz com que esta região, muitas vezes contendo precipitados, seja corroída preferencialmente a matriz [9]. A fratura intragranular tem maior complexidade de explicação por requerer um mecanismo que permita o aparecimento de trincas em materiais de reconhecida ductilidade. Esse tipo de trinca está definitivamente associado a fenômenos de natureza eletroquímica, e sua formação e propagação podem ser detidas pela imposição de corrente catódica [9].

Estudos mostraram que o aço duplex UNS S32205 ficou imune a CST em solução de NaCl até a concentração de 26% em pH próximo a condição neutra. A CST dos AID e AISD ocorreram em uma ampla faixa de temperatura, em meios contendo enxofre (S). O efeito conjugado do H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, dois contaminantes do petróleo, desempenham um papel fundamental na corrosão sob tensão dos aços duplex [49].

Katarzyna e Sozanska [50], concluíram que o aço S31803, com tensão uniaxial de carga menor que 0,9 do LE, no teste padrão NACE TM 0177, não sofre CST. Para cargas maiores que 0,9 do LE ocorreu a CST. A análise da superfície das fraturas evidenciou muitas microtrincas que frequentemente tiveram início na ferrita assim como no contorno da fase.

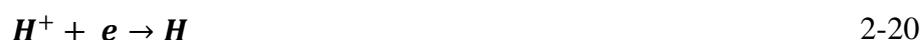
Dois fatores de extrema importância na consideração da CSTS, em AID, são: (i) a influência da carga aplicada, (ii) o comportamento das fases no meio. O maior coeficiente de expansão térmica dos aços austeníticos em comparação aos ferríticos faz com que os AID ao serem resfriados, após seu recozimento, tenham uma austenita sob tensão e uma ferrita sob compressão [51]. Se uma tensão, abaixo do LE for aplicada e, no meio em questão, a  $\gamma$  for mais nobre, poderá ocorrer alguma deformação na austenita, entretanto ela estará protegida catodicamente. Agora partindo do princípio que a  $\delta$  seria mais nobre, em tensões aplicadas próximas ou acima do LE a  $\delta$  já iniciaria sua deformação. O pite iniciaria na austenita, assim como aconteceria, com carga menor que o LE, a austenita dissolveria preferencialmente. Quando a austenita é dissolvida da vizinhança, a ferrita fica sujeita a alta deformação mecânica e a fratura frágil ocorre. O AID fica, portanto, susceptível a CST. Outra possibilidade seria com tensão aplicada menor que o LE, a maior deformação da austenita a deixaria mais suscetível ao pite, que por sua vez facilitaria a nucleação da trinca, porém, com a tensão relativamente baixa, a ferrita não deformaria, e a propagação da trinca na austenita seria muito lenta. Com tensões mais próximas ao LE, a propagação da trinca seria maior na austenita, além disso, a ferrita, também deformaria. Considerando agora que a ferrita estaria sob proteção catódica e que a deformação aumenta a difusão de H<sup>o</sup> na ferrita em até quatro ordens de grandeza, teríamos então aumento do risco de CSTS por associação de HIC e carga induzindo o aço a falha [52], [51].

Zanotto et al. [26], realizaram ensaios de *slow strain rate test* (SSRT), em solução NACE TM 0177 (5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH) com adição de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> Tiosulfato, nos aço lean duplex S32101 e mostraram que o aço foi susceptível a CST na temperatura de 25°C e pH 2,7, na

presença de tiosulfato e este efeito foi incrementado com o aumento da concentração do tiosulfato. Neste caso ele percebeu que a fragilização por hidrogênio promoveu uma propagação de trinca transgranular, com ramificações na fase ferrita. O efeito do aumento do pH ocasionou um decréscimo na susceptibilidade a CST. Uma concentração de tiosulfato de  $10^{-4}$ M em pH 3,5 não foi suficiente para causar CST. Em pH 4,5 mesmo com o aumento da concentração de tiosulfato para  $10^{-2}$ M não foi suficiente para causar a CST. O aumento da temperatura da solução NACE de 25 para 50°C ocasionou a máxima susceptibilidade a CST na presença de  $10^{-2}$ M de tiosulfato devido ativação térmica da difusão do hidrogênio. Contudo a dissolução seletiva da ferrita foi observada nesta temperatura e tornou-se predominante quando a temperatura foi elevada a 80°C.

As equações 2-20 a 2-23 mostram o mecanismo de corrosão dos AID em solução contendo  $H_2S$ - $CO_2$  [46].

As reações catódicas e anódicas, em solução de  $H_2S$ , desaerada e com  $pH < 3$  são:



As reações das equações 2-20 a 2-23 mostram a formação de uma camada de sulfeto de ferro (FeS) na superfície do eletrodo. Este filme de FeS é capaz de bloquear o prosseguimento da dissolução do aço. Em pH mais elevado a formação do filme de FeS é favorecida, isso também foi comentado por Mattos et al., [46], [49], resultando na queda da densidade de corrente anódica. Em meio básico, injeção de  $H_2S$  não influencia no aumento na corrente de permeação, como ocorre em um meio ácido, por exemplo. Isso mostra o porquê do  $CO_2$ , que acidifica a solução, por formação do ácido carbônico, tem impacto tão negativo na resistência à corrosão em meios com  $H_2S$  e  $CO_2$ , como mostra a Figura 25.

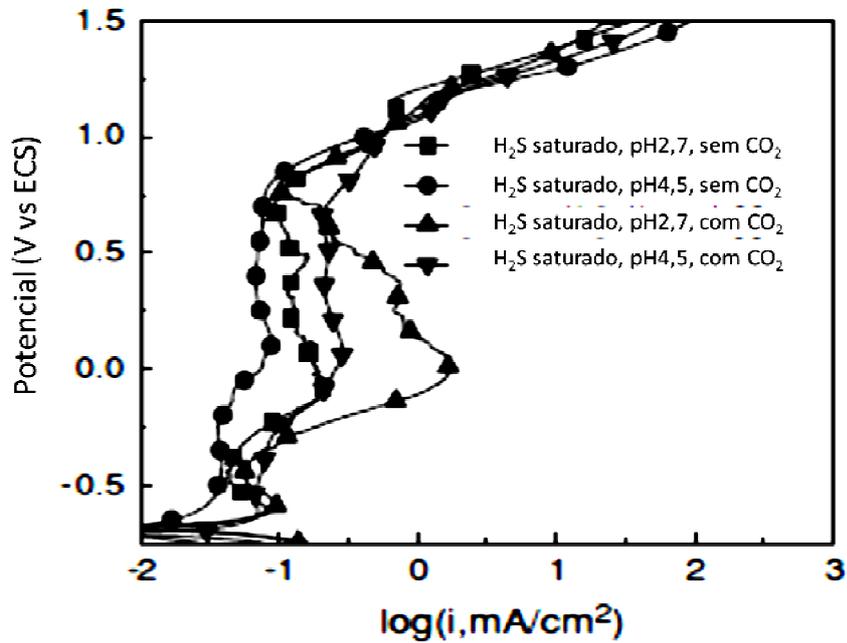
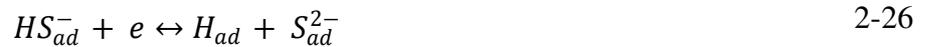
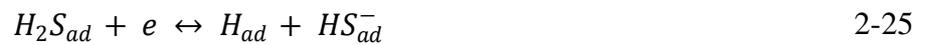


Figura 25 - Curvas potenciodinâmicas de um aço duplex UNS S32205 em várias soluções, adaptado de [49].

O FeS também atua como um despolarizador catódico, estimulando a redução de  $H^+$  para  $H^0$  que pode penetrar no aço [49].



Na presença de  $H_2O$  o  $CO_2$  dissolvido encontra o equilíbrio.



Aparentemente, a dissociação do  $H_2CO_3$ , atua como uma fonte adicional de  $H^+$ , contribuindo para ocorrência da reação catódica. Em soluções com baixo pH (2,7) a redução de íons  $H^+$  permanece como a reação catódica dominante pois a redução de  $H_2CO_3$  e conseqüentemente a formação do filme de  $FeCO_3$  (produto de corrosão) são termodinamicamente desfavoráveis. Como demonstrado na Figura 25, um aumento da reação catódica resulta no aumento da densidade de corrente anódica na presença de  $CO_2$  em solução. Quando o pH da solução é elevado a 4,5, a presença de  $CO_2$  resulta em uma reação de redução catódica adicional do  $H_2CO_3$  [49].



Por esta razão, a dissolução anódica deste aço é aumentada. Em resumo, embora a presença de  $CO_2$  na solução aumente a densidade de corrente anódica do aço, os mecanismos subjacentes são muito diferentes em soluções com pH baixo ou intermediário, os quais são destacados com a redução de íons de hidrogênio e carbonato ácido, respectivamente [49].

Como analisado, a reação catódica dominante em soluções com pH baixo é a redução do hidrogênio. Além do mais, compostos contendo S na solução atuam com um efeito de envenenamento que promove a entrada do hidrogênio no aço. As fraturas iniciarão no sistema independente de o mesmo ter ou não  $CO_2$ . Contudo, a susceptibilidade a corrosão sob tensão é aumentada na presença simultânea de  $H_2S$  e  $CO_2$ , a qual é atribuída a um aumento na evolução do hidrogênio. Devido à dissociação de  $H_2CO_3$ , íons de hidrogênio adicionais são gerados e então são reduzidos para produzir átomos de hidrogênio, assim também contribuem para o aumento a susceptibilidade ao HIC por permeação do hidrogênio. Com o aumento do pH a evolução do hidrogênio é inibida e a dissolução passa a ser envolvida no processo de fratura. Por esta razão, em adição ao efeito do hidrogênio, a dissolução anódica desempenha um papel importante na corrosão sob tensão fraturante [49].

O mecanismo dominante de trincamento para a maioria dos materiais na presença de  $H_2S$  varia com a temperatura. Aços inoxidáveis ferríticos trincam primeiramente por um mecanismo de hidrogênio (por exemplo, reação catódica) e tem uma suscetibilidade máxima próxima a temperatura ambiente. Para os aços austeníticos, com o aumento da temperatura, há aumento da suscetibilidade do trincamento devido uma maior contribuição do processo

anódico. Aços duplex exibem um comportamento misto, com a suscetibilidade máxima, ao trincamento, em temperaturas intermediárias entre os ferríticos e austeníticos [49].

Sojka J. et al. [53], mostrou que mesmo com a presença de 4% de fase  $\sigma$  na interface  $\delta/\gamma$  do aço S31803 resistiu a tensões em torno de 70% do seu LE. A Tabela 5 mostra os tempos de ruptura do aço S31803 padrão e tratado termicamente (TT) 675°C por 5h. O aço S31803 padrão só falhou para tensões que alcançaram ou mesmo excederam o LE do material. Após o tratamento térmico a 675°C, que resultou na precipitação de fase  $\sigma$ , na interface entre as fases  $\gamma$  e  $\delta$  o aço resistiu a tensões em torno de 70% do LE, destacando o efeito deletério desta fase [53].

Tabela 5- Resultados dos ensaios de CST de acordo com NACE TM 0177 método A. O asterisco (\*) significa que não houve ruptura durante a duração padrão do ensaio [53].

| Aço S31803 padrão |                      | Aço S31803 TT 675°C por 5h |                      |
|-------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|
| Carga (%LE)       | Tempo de ruptura (h) | Carga (%LE)                | Tempo de ruptura (h) |
| 102               | 35,1                 | 101                        | 5,2                  |
| 97                | 59,7                 | 99                         | 2,3                  |
| 90                | 720*                 | 93                         | 55,7                 |
| 91                | 720*                 | 92                         | 19,8                 |
| 79                | 720*                 | 81                         | 116,1                |
| 79                | 720*                 | 79                         | 255,4                |
| 73                | 720*                 | 72                         | 720*                 |
| 72                | 720*                 | 69                         | 720*                 |
| 61                | 720*                 | 61                         | 720*                 |

#### 2.4.4 Fragilização por hidrogênio “*Hydrogen Embrittlement*” (HE).

Na produção de óleo e gás, o hidrogênio pode ser gerado devido à formação de um par galvânico, por exemplo, entre um tubo de AID e o invólucro em aço carbono de um poço de petróleo em um meio com  $H_2S$  e  $NaCl$ . Outra fonte de hidrogênio é oriunda da proteção catódica de tubos na água do mar [54]. Na produção de óleo e gás, o risco de fragilização por hidrogênio aumenta quando a quantidade de  $H_2S$  aumenta e quando o pH do meio diminui [50].

O hidrogênio penetra nos metais na forma atômica e devido seu pequeno volume atômico é capaz de se difundir rapidamente na malha cristalina, mesmo em temperaturas relativamente baixas. A presença de  $H_2S$  e outros compostos tais como cianetos e arsênico, dificultam a evolução do hidrogênio gasoso e tendem a causar maior entrada de átomos de hidrogênio no metal. O hidrogênio é produzido na superfície do metal, evoluído catodicamente da superfície de um metal por corrosão ou polarização catódica ou pode se difundir para seu interior, para regiões com alto estado triaxial de tensões, na forma atômica, e no interior do metal ele retorna à forma molecular, preferencialmente nos defeitos (vazios, discordâncias, contornos de grão). Há então o aparecimento de bolhas que levam a ruptura do metal devido às elevadas pressões provocadas localmente. Deste modo, qualquer processo que produza hidrogênio atômico na superfície do metal poderá ocasionar a absorção do mesmo pelo metal [9].

Existem duas modalidades nas quais o hidrogênio fragiliza os metais: fragilização irreversível em que a ação do hidrogênio pode gerar suas próprias tensões internas provocando ruptura, tendo-se então a fratura induzida por hidrogênio ou “*hydrogen induced cracking*” (HIC) e a fragilização reversível a qual exige a presença simultânea de tensões e de hidrogênio, tendo-se, então, a corrosão sob tensão fraturante induzida por hidrogênio ou “*hydrogen induced stress cracking*” (HISC) [9].

W.C.Luu et al., [55] utilizando a técnica de microimpressão constataram que a taxa de permeação do hidrogênio e a difusividade na fase  $\delta$  é muito maior do que na fase  $\gamma$  nos AID. A difusão de átomos de hidrogênio através da fase  $\gamma$  é muito mais lenta do que pela fase  $\delta$ , enquanto que a solubilidade dos átomos de hidrogênio na fase  $\gamma$  é maior do que na fase  $\delta$ . A fase  $\delta$  é prontamente fragilizada pelo hidrogênio, enquanto que a fase  $\gamma$  pode ser um obstáculo à propagação da trinca. As trincas iniciam na fase  $\delta$  e durante seu progresso são evitadas ou bloqueadas pela fase  $\gamma$  [54]. Ensaio de permeação de hidrogênio mostram que o coeficiente de difusão do hidrogênio nos AID depende bastante da orientação do corpo de prova. A difusão do hidrogênio é facilitada quando as bandas de ferrita estão orientadas longitudinalmente ao caminho de difusão [25], [49], [53], [55].

### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de chapas grossas dos aços UNS S31803 e UNS S32304, fornecidas pela empresa APERAM South America, laminadas a quente e decapadas, de espessuras de 16 mm e 15 mm respectivamente.

É importante ressaltar que o aço S31803, utilizado neste trabalho, possui N menor que o típico (1.500 ppm de N). Esta redução do N teve como objetivo ressaltar a influência do Mo.

Os AID S31803 e S32304 foram processados industrialmente seguindo o mesmo fluxo de produção, ou seja, possuem o mesmo histórico termomecânico.

#### 3.2 METODOLOGIA

A principal diferença entre os dois AID é o percentual em peso do Mo. Um deles, o UNS S31803 (Padrão), possui em sua composição 3% de Mo enquanto que o outro, UNS S32304 (*lean duplex*) apenas 0,31%. Assim, será avaliado o efeito deste elemento no comportamento mecânico e de corrosão destes aços. Os demais elementos foram mantidos em percentuais mais próximos possíveis nos dois AID, respeitando as limitações industriais e também do próprio aço. O detalhamento da composição química está na Tabela 6. Além da variação do Mo, há também uma variação do Ni. A proposta inicial era que apenas o percentual de Mo variasse, entretanto, para manter o balanço de fases no aço S31803 foi necessário incrementar o Ni, estabilizador da  $\gamma$ , para contrabalancear a quantidade, a maior, de Mo, estabilizador da  $\delta$ .

Tabela 6 - Composição química das amostras de aços duplex UNS S32304 e UNS S31803(% em massa).

| Aço        | C (%) | Cr (%) | Ni (%) | Mo (%) | N (ppm) | Mn (%) | Cu (%) | Si (%) | S (ppm) | P (ppm) |
|------------|-------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
| UNS S32304 | 0,018 | 22,18  | 3,61   | 0,31   | 1167    | 1,37   | 0,46   | 0,39   | 1       | 310     |
| UNS S31803 | 0,018 | 22,48  | 5,34   | 3      | 1173    | 1,96   | 0,15   | 0,23   | 1       | 252     |

Foram elaborados diagramas de fases específicos para a composição química dos AID S31803 e S32304 através de simulação no software Thermo-Calc, utilizando base de dados TCFE6. O objetivo foi avaliar a influência do Mo no comportamento das fases *versus* temperatura. Desta forma, os diagramas de fases simulados, serviram como ponto de partida para a definição dos tratamentos térmicos realizados. Também foram simulados o PRE<sub>N</sub> e a Md30.

As amostras do AID, processadas industrialmente, foram caracterizadas. No aço S31803 foi encontrada a presença de fase  $\sigma$  como mostra a Figura 26. A formação de fase  $\sigma$ , seguindo o processamento termomecânico padrão do processo industrial, não é comum. Neste caso é provável que a redução da quantidade de N do aço S31803, para igualá-lo ao S32304, tenha favorecido a cinética de formação desta fase.

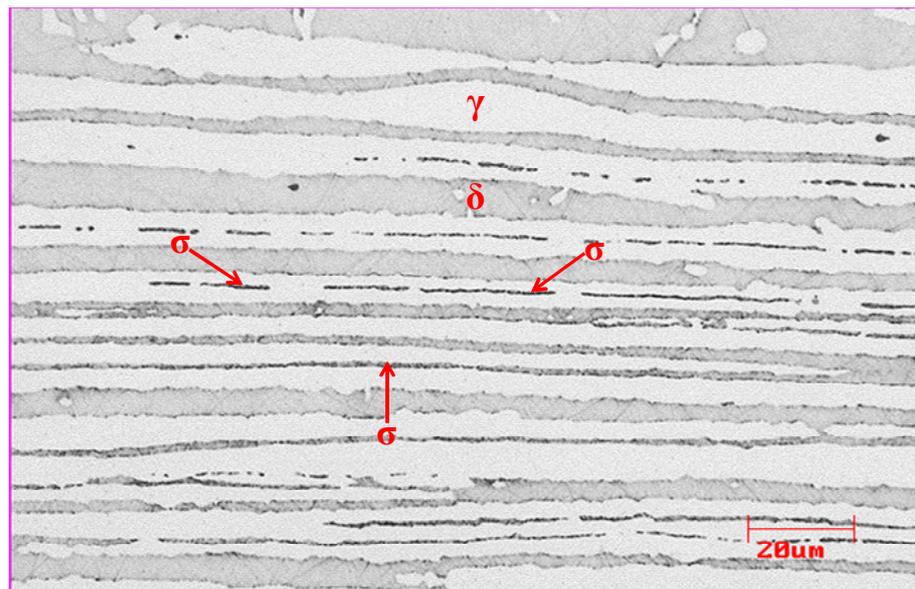


Figura 26 - Micrografia da amostra S31803 16 mm, no sentido longitudinal, após ataque com KOH 10% usando tensão de 5V por 15s. A fase cinza mais clara é a austenita  $\gamma$ , fase cinza mais escura é a ferrita  $\delta$  e fase preta, indicada pelas setas, é a fase sigma  $\sigma$ .

Para evitar a interferência desta fase deletéria nos resultados dos ensaios mecânicos e de corrosão e também visando reduzir a espessura do aço para 8 mm foi realizada, em laboratório, uma laminação a quente na temperatura de 1000°C, com redução em torno de 50% da espessura, ou seja, as amostras foram relaminadas de 16 mm (S31803) e 15 mm

(S32304) para 8 mm. Em seguida foi realizado tratamento térmico de solubilização a 1000°C por 30 minutos.

### 3.3 LAMINAÇÃO A QUENTE EM LABORATÓRIO

Objetivo: Reduzir a espessura dos corpos de prova de 16 mm (S31803) e 15 mm (S32304) para 8 mm.

Descrição: A laminação a quente foi realizada em 5 passes de laminação, conforme a tabela Tabela 7. A temperatura de laminação foi de 1000°C e entre os passes as amostras eram colocadas no forno tipo mufla para garantir a temperatura de 1000°C.

Tabela 7 - Plano de passes da laminação a quente a 1000°C em laboratório.

| N° passes | S31803         |         | S32304         |         |
|-----------|----------------|---------|----------------|---------|
|           | Espessura (mm) | Redução | Espessura (mm) | Redução |
|           | 15,0           |         | 16,0           |         |
| 1°        | 13,2           | 0,12    | 14,0           | 0,13    |
| 2°        | 11,6           | 0,12    | 12,4           | 0,11    |
| 3°        | 10,2           | 0,12    | 10,9           | 0,12    |
| 4°        | 9,0            | 0,12    | 9,6            | 0,12    |
| 5°        | 8,0            | 0,11    | 8,0            | 0,17    |

#### Equipamentos:

Laminador modelo 4.085 do fabricante FENN

Forno tipo mufla modelo EDG

Após esta redução de espessura as amostras foram submetidas a um tratamento isotérmico a 1000°C, com tempo de encharque de 30 minutos, para que houvesse uma completa dissolução da fase  $\sigma$ .

### 3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Objetivo: Foram realizados tratamentos térmicos com dois objetivos distintos. O primeiro para promover o recozimento das amostras pós-laminação a quente de modo dissolver qualquer possível fase deletéria além de tornar a proporção de fases  $\delta$  e  $\gamma$  o mais próximo possível de 50/50% em ambos os aços S31803 e S32304. O segundo objetivo foi verificar a influência da variação de Mo na cinética de precipitação de fases deletérias. Comparando os diagramas de fases obtidos via ThermoCalc os quais serão detalhados na 4.1.1, os resultados experimentais tiveram desvios em relação à temperatura na qual a proporção de fases  $\delta$  e  $\gamma$  ficaria 50/50%. Após diversos experimentos práticos, encontrou-se que a 1000°C as amostras dos aços S31803 e S32304 estariam com os percentuais de fases mais próximo possíveis, com aproximadamente 50/50% e sem a presença de fases deletérias. Para avaliar a cinética de precipitação de fases deletérias escolheu-se a temperatura de 700°C com tempos de 10, 30 e 60 minutos de encharque. A escolha desta temperatura, após análise do diagrama de fases simulado, foi porque nesta temperatura haveria a possibilidade de ambos os aços precipitarem nitretos e fase  $\sigma$ .

Descrição:

O primeiro tratamento térmico foi realizado na temperatura de 1000°C, com tempo de encharque de 30 min. A curva deste procedimento é apresentada na Figura 27.

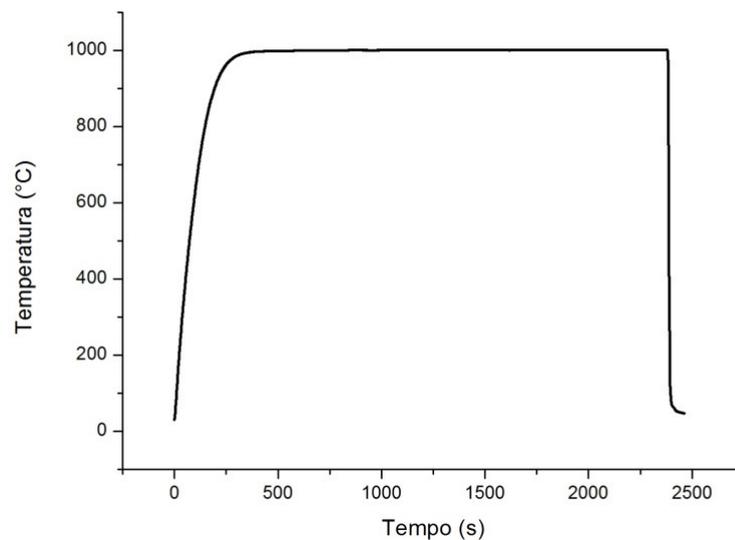


Figura 27 – Curva de aquecimento do tratamento térmico, com 30 minutos de encharque a 1000°C

A Figura 28 mostra um exemplo do aço S31803, após o tratamento térmico a 1000°C, sem a presença de fase  $\sigma$  evidenciando a completa dissolução desta fase. Apesar do aço S32304 não ter apresentado fase  $\sigma$ , todo o processo realizado para o S31803 também foi feito para o S32304 para que ambos mantivessem o mesmo histórico termomecânico.

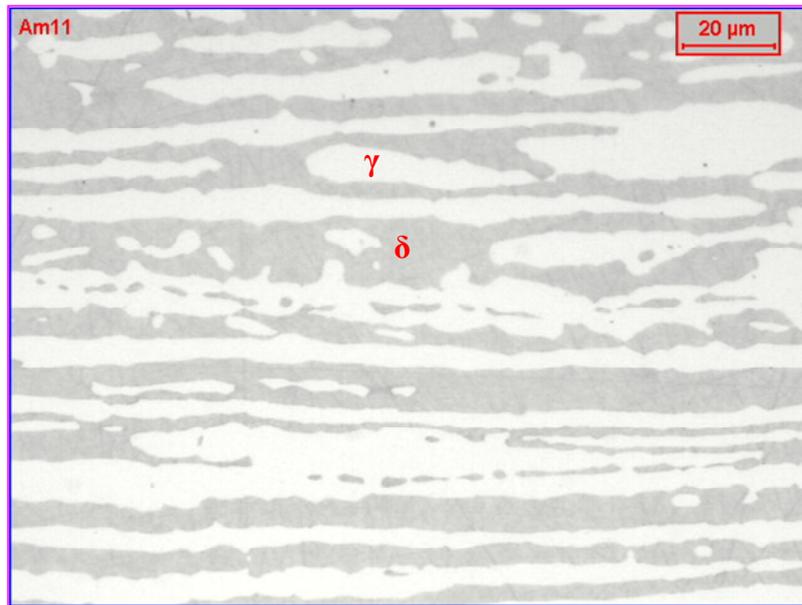


Figura 28 - Micrografia da amostra S31803 8 mm, no sentido longitudinal, após ataque eletrolítico com KOH 10% usando tensão de 5V por 15s. A fase mais clara é a austenita, a fase mais escura é a ferrita. Não há presença de fase sigma  $\sigma$ .

O segundo tratamento térmico foi realizado a 700°C nos tempos de encharque de 10, 30 e 60 minutos. A curva deste procedimento, exemplificando o tempo de 60 minutos, é apresentada na Figura 29.

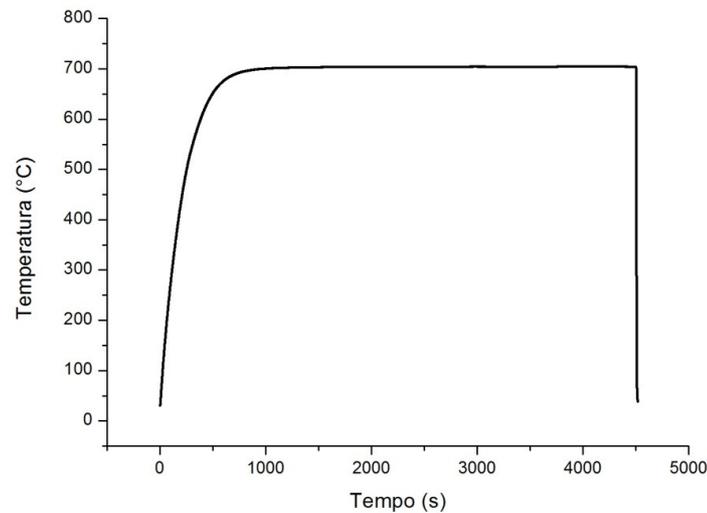


Figura 29 – Curva de aquecimento do tratamento térmico, com 60 minutos de encharque a 700°C.

#### Equipamentos:

Para ambos os tratamentos térmicos foi utilizado forno estacionário do tipo mufla de modelo Combustol Globular.

Após os tratamentos térmicos iniciaram-se as caracterizações das amostras dos aços S31803 e S32304 em ambas as temperaturas de 1000°C e 700°C.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Foram utilizadas as seguintes técnicas de análise microestrutural: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e microscopia ótica.

Para todas as análises microestruturais a preparação inicial das amostras se deu conforme o procedimento a seguir que será chamado de **procedimento padrão**. As amostras foram cortadas nas dimensões de 15 mm pela espessura (8 mm). Em seguida foram embutidas no sentido longitudinal à direção de laminação e lixadas até a lixa #600. Após o lixamento foi realizado polimento mecânico na sequência de pano duro de 9µm, seguidos por panos macios de 3µm e 1µm. Em todo o polimento mecânico foi utilizada pasta de diamante

### **3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD) acoplados.**

Objetivo: (i) Determinar o tamanho médio de grãos por fase em ambos os AID (EBSD). (ii) Analisar a composição média dos elementos Cr e Mo para comparar com as simulações realizadas no software Thermo-Calc (MEV/EDS). (iii) Determinar as fases deletérias formadas no tratamento isotérmico a 700°C (MEV/EDS). (iv) Identificar dissolução seletiva das fases dos AID após o ensaio de DL-EPR (MEV/EDS).

Descrição: (i) Para a determinação do tamanho médio dos grãos, as amostras foram cortadas com muito cuidado para garantir a manutenção da planicidade. Foram embutidas no sentido longitudinal em batentes com Ni intercalado. Foi utilizada a preparação padrão e após o último estágio foi realizado um polimento de acabamento com sílica coloidal para garantir o contraste. A amostra foi inclinada 70° e foi utilizada aceleração de 20 kV. Foi utilizado software *OIM analysis* que permite a determinação do tamanho de grão pelo método do intercepto; (ii) a análise da composição média dos elementos Cr e Mo, por fase, foi feita sem nenhum ataque. As amostras foram cortadas e inseridas no equipamento. Foi utilizado detector de elétrons retroespalhados (BSE) para identificação visual das fases. A fase  $\delta$  se apresentou levemente mais escura e fase  $\gamma$  levemente mais clara. Em seguida foi realizada análise de composição química através do detector de energia dispersiva (EDS) com aceleração de 20 kV. Foram realizadas 6 medições em cada fase por aço; (iii) As análises e quantificações dos nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), foram feitas após embutimento, na direção longitudinal ao sentido de laminação, das amostras tratadas termicamente a 700°C por 10, 30 e 60 minutos, com ataque de KOH 10% p/v eletrolítico 5 V por 15 s. As amostras foram recobertas com carbono. Foi utilizado detector BSE. A quantificação foi feita no software INCA através do ajuste manual do threshold em cada um dos 15 campos de cada uma das amostras; (iv) as análises de dissolução seletiva após os ensaios DL-EPR ISO 12732 foram feitas no mesmo embutimento utilizado no ensaio. A única preparação foi à remoção do esmalte com acetona e o recobrimento da amostra com carbono. Em seguida, foi utilizado o detector EDS para identificar as fases preferencialmente atacadas.

### Equipamentos:

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo XL-30 do fabricante Philips, com filamento de LaB<sub>6</sub>, que tem acoplado um sistema de EBSD da TSL (*TecSEM Laboratories*) e um sistema EDS da Oxford.

Software OIM Analysis 4.5

Software INCA Oxford 4.07

### **3.5.2 Microscopia ótica**

Objetivos: (i) determinar o percentual das fases  $\gamma$  e  $\delta$  nos aços S31803 e S32304. (ii) determinar qualitativamente a presença de fases deletérias nos aços S31803 e S32304. (iii) análise da transformação martensítica induzida por deformação após os ensaios de tração dos aços tratados termicamente a 700°C. (iv) análise do corpo de prova após o ensaio NACE TM 0177. (v) análise do corpo de prova NACE TM 0284.

Para todas as análises de microscopia ótica utilizou-se o **procedimento padrão** durante a preparação da amostra, exceto para a avaliação da martensita induzida por deformação da austenita, na qual o polimento final foi eletrolítico. Esta alteração de polimento mecânico para polimento eletrolítico foi necessário devido ao impacto do próprio polimento mecânico na transformação martensítica superficial.

#### **3.5.2.1 Análise do percentual das fases**

Objetivo: Quantificar o percentual das fases.

Descrição: Foi realizado ataque na solução Beraha por 10s. O aumento utilizado foi de 500x. A quantificação foi feita através do software analisador de imagens. O threshold foi ajustado manualmente para cada análise. Para cada amostra foram feitos 40 campos de medições.

### Equipamentos:

Microscópio ótico modelo Leica DMLM.

Software analisador de imagens Leica MW versão 3.1

### **3.5.2.2 Análise de fases deletérias**

Objetivo: Analisar qualitativamente a presença de fases deletérias tanto após o tratamento térmico de solubilização a 1000°C, quanto após o tratamento térmico a 700°C.

Descrição: Foi realizado ataque eletrolítico na solução de KOH 10% p/v com tensão de 5 V por 15s. Os aumentos utilizados no microscópio ótico foram de 500x e 1000x. As análises qualitativas foram feitas através de uma ampla varredura nas amostras.

Equipamentos:

Microscópio ótico modelo Leica DMLM.

Software analisador de imagens QWin Standard versão 2.5

Fonte de tensão cc: Struers Polectrol.

### **3.5.2.3 Análise da transformação martensítica induzida por deformação**

Objetivo: Análise qualitativa da presença de martensita induzida por deformação na fase austenita dos aços S31803 e S32304 após o ensaio de tração.

Descrição: Os corpos de prova utilizados já tinham sido submetidos a ensaio de tração. A região escolhida para a análise se encontrava nas proximidades da fratura, devido maior grau de deformação. As amostras foram embutidas no sentido longitudinal ao sentido da direção carga a qual foram submetidas durante o ensaio de tração. Após embutimento, foi realizado polimento eletrolítico na solução 80 ml de água destilada, 550 de álcool etílico, 55 ml de ácido perclórico, utilizando tensão de 40/80 volts e 12 segundos para evitar a transformação martensítica durante o polimento mecânico. Após o polimento eletrolítico foi realizado ataque eletrolítico na solução de KOH 10% p/v para revelar as fases utilizando tensão de 5 V por 15s. O aumento utilizado no microscópio ótico foi de 1000x.

Equipamentos:

Microscópio ótico modelo Leica DMLM.

Fonte de tensão cc: Struers Polectrol.

### 3.5.2.4 Análise da superfície dos corpos de prova após ensaio NACE TM 0177

Objetivo: Avaliar a superfície dos corpos de prova após o ensaio NACE TM 0177 método A.

Descrição: Após o ensaio NACE TM 0177, a região útil, ou seja, que ficou em contato com a solução durante todo o ensaio, foi seccionada no sentido transversal ao corpo de prova, como mostra as linhas tracejadas da Figura 30, de modo a obter 5 discos de cada corpo de prova e de cada um dos AID. Os discos foram embutidos e preparados conforme o **procedimento padrão**. Após a preparação foram analisados pelo microscópio ótico, sem nenhum ataque.

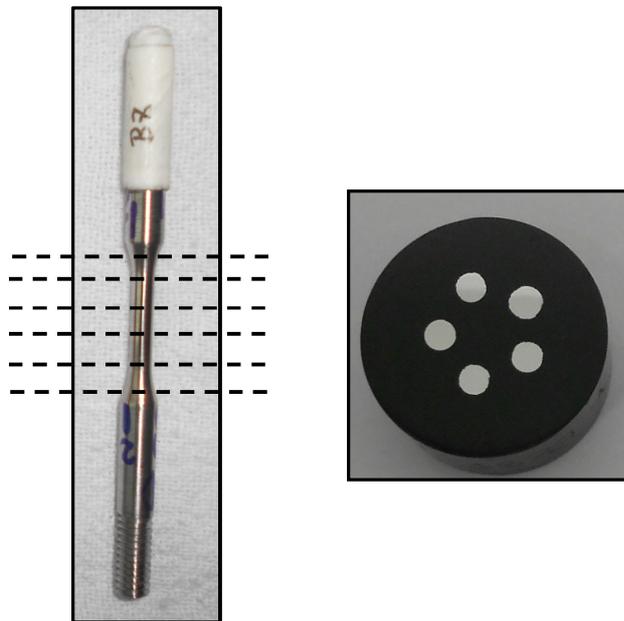


Figura 30 - Procedimento de corte e embutimento do corpo de prova após ensaio NACE TM 0177. O mesmo procedimento foi utilizado para ambos os AID.

Equipamentos:

Microscópio ótico modelo Leica DMLM.

Foi utilizado Discotom Minitom da marca Struers.

### 3.5.2.5 Análise dos corpos de prova após ensaio NACE TM 0284

Objetivo: A avaliação dos corpos de prova após o ensaio NACE TM 0284 para identificação de trincas induzidas por hidrogênio (HIC).

Descrição: A análise foi realizada seguindo os procedimentos estabelecidos na norma NACE TM 0284 [56]. Após o ensaio os corpos de prova foram seccionados conforme a Figura 31 e polidos conforme **procedimento padrão**. As faces indicadas foram analisadas no microscópio ótico com ampliação de 100X.

Faces a serem examinadas

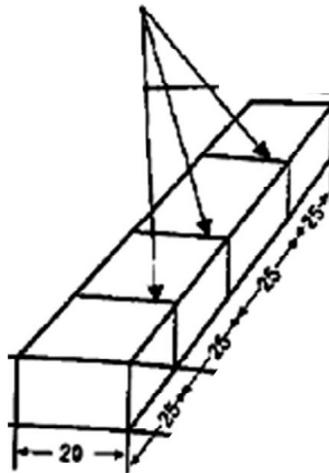


Figura 31 - Indicação das faces que devem ser analisadas após ensaio NACE TM 0284 [56].

#### Equipamentos:

Microscópio ótico modelo Leica DMLM.

Foi utilizado Discotom ABRASIMENT da Buehler (GRANDE) corte com abrasivo.

### 3.6 ENSAIOS MECÂNICOS

#### 3.6.1 Ensaio de dureza

Objetivo: Verificar a influência do Mo na dureza dos aços S31803 e S32304.

Descrição: O ensaio de dureza Rockwell B foi realizado na superfície da face superior das amostras, considerando a média de 5 medidas para cada amostra.

Equipamentos:

Durômetro Wolpert

### **3.6.2 Ensaio de microdureza**

Objetivo: Comparar a microdureza entre as fases de cada um dos AID.

Descrição: Foram realizadas 9 medições em cada fase de cada AID. As medidas foram realizadas em amostras embutidas no sentido longitudinal, com a face analisada correspondente a espessura. Foi feito ataque Beraha por 10s. O aumento utilizado foi de 500x e a carga utilizada foi de 15g.

Equipamentos:

Foi utilizado o microdurômetro Leitz Wetzlar.

### **3.6.3 Ensaio de tração**

Objetivo: Determinar a influência do Mo nos parâmetros de limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e alongamento total (AL)

Descrição: O ensaio de tração foi realizado seguindo as diretrizes da norma ASTM E8/E8M 2011. O corpo de prova utilizado é padrão do tipo 12,5 mm e velocidade de deformação utilizada foi de 9 mm/min. A carga foi aplicada no sentido longitudinal a direção de laminação.

Equipamentos:

Maquina de tração Instron modelo 5583 com vídeo extensômetro AVE

Software Blue Hill

### **3.6.4 Ensaio de impacto Charpy**

Objetivo: Determinar se os AID apresentam ou não fases intermetálicas deletérias.

Descrição: Foi utilizado o teste método B da norma ASTM A923. Os aços foram ensaiados na temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$ . O corpo de prova utilizado estava nas dimensões de 10 mm x 5 mm (subsize) e o entalhe foi feito no sentido longitudinal a direção de laminação. Para a avaliação da área frágil foi utilizado mesmo princípio da norma ASTM E23, entretanto para sair da subjetividade de uma análise visual, a área frágil foi medida após aquisição de imagens por estereoscopia e utilização de software analisador de imagens.

Equipamentos:

Ensaio foi realizado no equipamento Tinius Olsen, modelo IT542.

A refrigeração do banho foi conduzida no equipamento Huber CC902

### 3.7 ENSAIOS DE CORROSÃO

#### **3.7.1 Avaliação da corrosão seletiva das fases dos aços inoxidáveis duplex e identificação de fases deletérias através da técnica de DL-EPR.**

Objetivo: Avaliar, por meio da técnica DL-EPR a influência do Mo na corrosão seletiva das fases dos AID assim como o impacto da presença de fases deletérias, após tratamento térmico a  $700^{\circ}\text{C}$ , neste ensaio.

Descrição: As amostras utilizadas neste ensaio foram soldadas a fios de cobre por meio de máquina de soldagem por resistência. Após esta etapa as mesmas foram embutidas em resina epóxi. A face exposta corresponde à superfície superior da amostra. Cuidados foram tomados para que nenhuma outra região que não seja a superfície do aço ficasse exposta e fosse polarizada durante o ensaio. As amostras foram lixadas até 600 granas e tiveram as bordas revestidas com esmalte para evitar corrosão por frestas entre a amostra e a resina epóxi. A Figura 32 mostra o corpo de prova que será submetido ao ensaio DL-EPR após a preparação. Para os ensaios soluções de HCl 1, 2 e 3M, entretanto foi dada ênfase nas amostras submetidas à solução de HCl 2M. A célula eletroquímica foi esquematizada em um arranjo de três eletrodos sendo estes, o eletrodo de trabalho (AID), o eletrodo de referência, neste caso o de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo utilizado foi o de platina. Após a montagem da célula, as amostras permaneceram por 10 minutos, sem nenhuma polarização, para que o potencial de circuito aberto fosse alcançado. O ensaio DL-EPR consiste na realização de uma polarização anódica partindo do potencial de circuito aberto (após os 10 min) até alcançar

+700 mV em relação a este potencial. Em seguida as amostras passam por um decréscimo de potencial, no sentido inverso, em direção ao potencial de circuito aberto. A taxa de varredura utilizada foi de 0,56 mV/s. Duas varreduras foram utilizadas para cada amostra. Somente a segunda foi considerada, conforme sugestão da norma ISO 12732 [40]. Após a conclusão do ensaio as curvas de potencial (E) *versus* corrente (I) foram plotadas e as relações de  $I_r/I_a$  e  $Q_r/Q_a$  entre elas foram calculadas no software Origin. Também foram realizadas varreduras específicas em faixas de potencial correspondentes a cada um dos pico de reativação encontrados após o ensaio DL-EPR em ambos os aços. Neste caso o procedimento foi deixar a amostra 10 minutos, sem polarização, para que o potencial de circuito aberto fosse alcançado e em seguida, as amostras eram levadas diretamente a um potencial equivalente a adição de +700mV para que o aço alcançasse a condição passiva. Posteriormente foram realizadas varreduras em faixas de potencial referentes a cada pico de reativação. Foram realizados 6 scans em torno de cada pico.

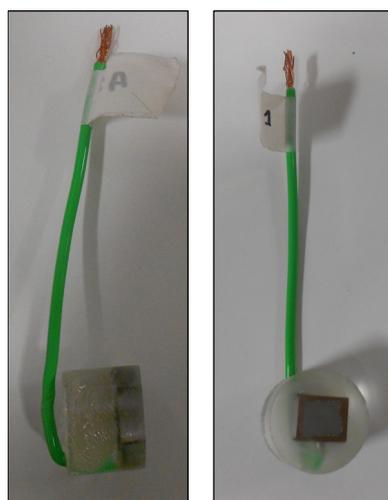


Figura 32 - Corpo de prova preparado para ensaio DL-EPR. A imagem a direita mostra a aplicação do verniz (esmalte) para evitar a ocorrência de frestas.

#### Equipamentos:

A polarização utilizou o potenciostato Autolab PGSTAT302N.

Os softwares utilizados foram:

General Purpose Electrochemical Systems (GPES) 4.9, para o ensaio DL-EPR

Origin 8.0 e Excel 2007 para o *plot* dos gráficos e cálculos das áreas sob as curvas de ativação e reativação.

### **3.7.2 Ensaio de resistência à corrosão sob tensão em ambientes contendo sulfetos (CSTS) NACE TM 0177.**

Objetivo: Para avaliar a influência do Mo na resistência a CSTS dos aços S31803 e S32304 foi utilizada a norma NACE TM0177 “*Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments*” [47]. Esta norma facilita a padronização dos ensaios para que diferentes dados possam ser comparados em uma base comum. Consequentemente, ajuda na avaliação e seleção de qualquer tipo de metal ou liga independente de sua forma ou aplicação, para trabalho em ambientes contendo H<sub>2</sub>S. A norma é indicada ao ensaio da resistência a falha por fratura de metais sob as ações combinadas da tensão de tração e corrosão em meio aquoso contendo H<sub>2</sub>S e abrange os ensaios de metais sujeitos a tensão de tração e sua respectiva resistência à falha em meio aquoso com baixo pH e contendo H<sub>2</sub>S [47].

Descrição: Foi utilizado o método A da norma NACE TM0177. Utilizou-se solução de NaCl 5%, ácido acético (CH<sub>3</sub>COONa) 0,5%, saturada com gás de H<sub>2</sub>S 100%. A carga aplicada ao corpo de prova foi de 72% do LE do respectivo aço (parâmetro determinado conforme ensaio de tração). A carga é aplicada via anéis de sustentação de carga – “*proof rings*”, os quais foram calibrados e testados de acordo com as instruções da norma NACE TM 0177. Baseando-se nas curvas de calibração de cada anel foi calculado o nível de deflexão a ser aplicado para se obter a carga desejada. A deflexão foi mensurada por um relógio comparador devidamente calibrado. O tempo de duração do ensaio foi de 30 dias. Foram realizados 5 ensaios simultâneos para cada tipo de AID. A solução de teste foi previamente desaerada com N<sub>2</sub>, transferida para a célula de teste, já desaerada, e então saturada com H<sub>2</sub>S puro na vazão de 1 hora/litro. Após o tempo de saturação, a vazão do gás é diminuída e permanece passante até o final do ensaio.

#### Equipamentos:

Foram utilizados dois carrinhos, especificamente preparados para a realização deste ensaio, contendo 5 *proof rings* cada. Em cada *proof ring* foi colocada uma amostra de AID. A imagem do carrinho e o detalhe do *proof ring* estão na Figura 33.

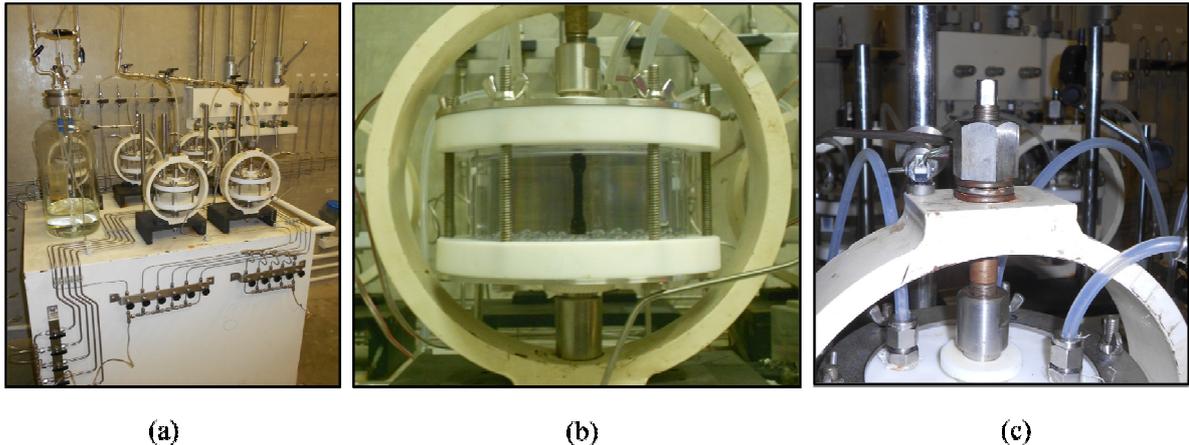


Figura 33 - (a) Carrinho utilizado para ensaio conforme norma NACE 0177 contendo, à esquerda, solução conforme método A da norma e, à direita os 5 proof rings. (b) Detalhe do proof ring, no centro o corpo de prova do aço S32304. (c) Detalhamento do anel de carga.

### 3.7.3 Ensaio de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC) NACE TM 0284.

Objetivo: Avaliar as trincas induzidas por hidrogênio, causadas pela absorção de hidrogênio gerado pela corrosão. Para tal, será utilizada a norma NACE TM0284 “*Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking*” [56]. Esta norma fornece os parâmetros através dos quais se torna possível uma avaliação consistente de tubos de aço, além da comparação dos resultados de diferentes laboratórios. Este ensaio permite avaliar somente a resistência à trinca induzida por hidrogênio, portanto, não analisa outros efeitos adversos dos ambientes que contém enxofre tais como corrosão sob tensão fraturante em ambientes contendo sulfetos, pites, perda de massa por corrosão [56].

Descrição: Este método consiste na exposição de corpos de prova não deformados a uma solução padrão, neste caso foi utilizada a solução B, composta por uma solução sintética de água do mar saturada com  $H_2S$  em temperatura e pressão ambiente. O ensaio teve duração de 96h. A célula contendo a solução foi desaerada com  $N_2$  mantendo a relação de 1h/L de solução. Só após, a solução é transferida para a célula de teste, também devidamente desaerada. Após a transferência de solução, ocorre a passagem de  $H_2S$  com a vazão estabelecida de 200 ml/min. A Figura 34 exemplifica a montagem do sistema. As amostras são acondicionadas na célula conforme Figura 35.



Figura 34 - Montagem do ensaio NACE TM 0284 [65].



Figura 35 - Configuração das amostras submetidas ao ensaio NACE TM 0284. A esquerda vista isométrica. A direita vista de topo [65].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SIMULAÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES, PRE<sub>N</sub> E Md30

As simulações dos diagramas de fases, com base nas composições químicas apresentadas na Tabela 1 e na Tabela 2, foram realizadas no software ThermoCalc e serviram como ponto de partida para definição das temperaturas dos tratamentos térmicos. Além disso, simulou-se o PRE<sub>N</sub>, por fase, assim como a temperatura de Md30 das fases austenita de cada um dos AID deste estudo.

As simulações realizadas são termodinâmicas, ou seja, evidenciam que as fases apresentadas nos gráficos são possíveis, entretanto, não necessariamente estarão presentes na prática, pois os aspectos cinéticos não estão sendo considerados. À medida que a temperatura decresce, devido o decréscimo da difusão dos átomos na matriz, as diferenças ou desvios entre as fases possíveis e as fases existentes ficam maiores.

#### 4.1.1 Diagramas de fases

A Figura 36 e a Figura 37 apresentam os diagramas de fases, fração mássica *versus* a temperatura, dos AID S31803 e S32304 simulados no software ThermoCalc.

Com base nos diagramas de fase percebe-se que a temperatura em que ambos os aços atingem o balanço ideal de fases 50/50% de  $\delta/\gamma$  não é a mesma, mas é relativamente próxima, como mostra a Tabela 8. Isso é importante, pois para que o efeito do Mo nas propriedades mecânicas e de corrosão seja evidenciado o balanço de fases deve estar mais próximo possível para os dois AID. Muitos trabalhos comparam a precipitação de fase  $\sigma$  entre estes dois aços em uma faixa de temperatura entre 800°C e 900°C e concluem que o aço S32304 não forma esta fase. Entretanto, o diagrama de fases do aço S32304 mostra que nesta faixa de temperatura não ocorre decomposição da  $\delta$  em fase  $\sigma + \gamma_2$ . Este foi o ponto de partida pelo qual se decidiu realizar um tratamento térmico na temperatura de 700°C. Nesta temperatura poderia ocorrer a precipitação de nitretos, carbonetos e  $\sigma$ . Assim, seria possível avaliar a influência do Mo na precipitação de fases deletérias.

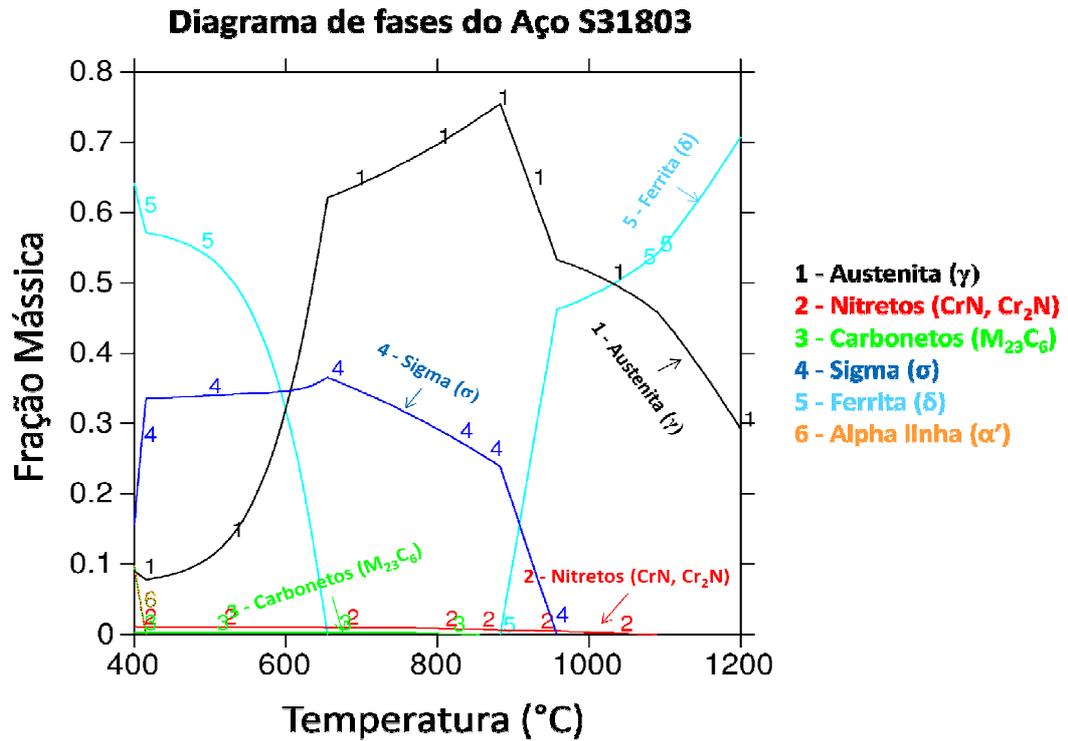


Figura 36 - Diagrama de fases do aço S31803, com ênfase nas principais fases, simulado no software ThermoCalc, considerando a composição química da Tabela 1.

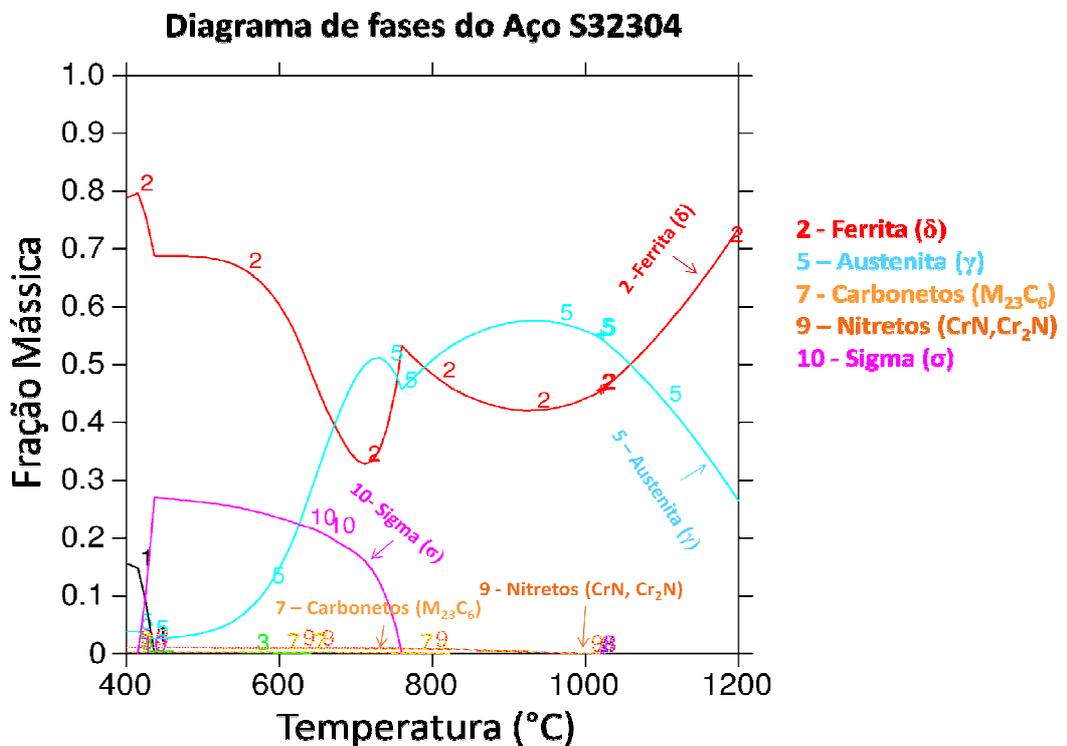


Figura 37 - Diagrama de fases do aço S32304, com ênfase nas principais fases, simulado no software ThermoCalc, considerando a composição química da Tabela 2

Alguns efeitos da influência do Mo podem ser observados nos diagramas de fases simulados. Houve deslocamento, para a esquerda, da temperatura na qual o AID atinge 50/50% de  $\delta/\gamma$ . Uma das explicações para este deslocamento é o fato do Mo ser um elemento estabilizador de  $\delta$ . Conseqüentemente a fase  $\delta$  permaneceria mais estável em uma faixa maior de temperatura. Outro efeito foi à ampliação da faixa de temperaturas em que ocorre a precipitação de fase  $\sigma$ . Além deste efeito termodinâmico, o Mo também promove um incremento cinético considerável na precipitação de fase  $\sigma$  como mostrado na Figura 7, na Figura 17 e na Figura 18. Além do aumento cinético na precipitação de fase  $\sigma$  no aço S31803 ocasionado pela maior quantidade de Mo, a redução do teor típico de N, que retarda a cinética de precipitação de  $\sigma$ , também favorece esta precipitação. No aço S31803 também se percebe aumento na faixa de temperaturas de precipitação de nitretos, entretanto o percentual máximo de precipitação destes nitretos é praticamente o mesmo nos dois aços.

A Tabela 8 resume algumas das principais informações obtidas na Figura 36 e na Figura 37.

Tabela 8 - Resumo das principais parâmetros obtidos pelos diagramas de fases dos aços S31803 e S32304 simulados no software ThermoCalc.

| Aço        | Temperatura de percentual de fase 50% ferrita e 50% austenita (°C) | Intervalo de temperatura com possibilidade de formação de fase sigma ( $\sigma$ ) (°C) | Percentual máximo possível de formação de fase sigma ( $\sigma$ ) na temperatura de 700°C (%) | Intervalo de temperatura com possibilidade de formação de nitretos (°C) | Percentual máximo possível de formação de nitretos na temperatura de 700°C (%) |
|------------|--|--|---|---|--|
| UNS S31803 | 1033   | 235 - 955  | 34,3  | 250 - 1080  | 1,00   |
| UNS S32304 | 1058   | 414 - 760  | 17,3  | 336 - 1025  | 1,03   |

#### 4.1.2 PRE<sub>N</sub> global e por fase

Para a simulação do PRE<sub>N</sub> por fases foi utilizada a equação 2-18. A Figura 20 mostrou que para os AID a fórmula PRE<sub>N</sub>16 (%Cr+3,3%Mo+16%N) apresenta melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e por esta razão foi utilizada para a simulação do PRE<sub>N</sub>.

A utilização do  $PRE_N$  global, forma de utilização mais comum, deve ser ponderada. Isto porque o coeficiente de partição dos elementos Cr, Mo e N é diferente em cada fase. Portanto, o número  $PRE_N$  obtido na prática é diferente em cada fase. Um maior ou menor percentual de fases, dependendo da taxa de resfriamento, pode concentrar ou diluir estes elementos nas fases. Em resumo, a análise da composição química global pode não representar a resistência à corrosão por pites em uma determinada fase do AID.

A Tabela 9 e a Tabela 10 apresentam os resultados da simulação do  $PRE_N$  em cada uma das fases dos aços S31803 e S32304.

Tabela 9 -  $PRE_N$  do aço S31803, simulado no software ThermoCalc, com base na fórmula  $PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$  (% mássica).

| <b><math>PRE_N</math> S31803</b> |            |            |           |                           |
|----------------------------------|------------|------------|-----------|---------------------------|
| <b>1000°C</b>                    | <b>%Cr</b> | <b>%Mo</b> | <b>%N</b> | <b><math>PRE_N</math></b> |
| <b>Global</b>                    | 22,55      | 2,97       | 0,12      | 34,33                     |
| <b>Austenita</b>                 | 19,46      | 2,32       | 0,15      | 29,56                     |
| <b>Ferrita</b>                   | 25,56      | 3,67       | 0,02      | 37,91                     |

Tabela 10 -  $PRE_N$  do aço S32304 simulado no software ThermoCalc com base na fórmula  $PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$  (% mássica).

| <b><math>PRE_N</math> S32304</b> |            |            |           |                           |
|----------------------------------|------------|------------|-----------|---------------------------|
| <b>1000°C</b>                    | <b>%Cr</b> | <b>%Mo</b> | <b>%N</b> | <b><math>PRE_N</math></b> |
| <b>Global</b>                    | 22,96      | 0,29       | 0,12      | 25,81                     |
| <b>Austenita</b>                 | 20,43      | 0,23       | 0,18      | 24,09                     |
| <b>Ferrita</b>                   | 26,09      | 0,36       | 0,02      | 27,65                     |

A análise da Tabela 9 e da Tabela 10 mostra que resfriando as amostras a partir da temperatura de 1000°C, a mesma temperatura do tratamento térmico de solubilização, as fases  $\gamma$  de ambos os aços possuem  $PRE_N$  menor. Portanto, são mais suscetíveis à corrosão localizada. A diferença entre o  $PRE_N$  global entre os aços S31803 e S32304 está diretamente relacionada ao Mo. Quando a análise passa a ser por fases a diferença nos coeficientes de

partição dos elementos é que passa a ser determinante na diferença do  $PRE_N$ . No caso do aço S31803 a diferença entre os números  $PRE_N$  da fase  $\delta$  e da fase  $\gamma$  é de 8,35 e do aço S32304 é de 3,56. Outra constatação é que a fase  $\gamma$  com o menor  $PRE_N$  no aço S31803 possui maior  $PRE_N$  do que a fase  $\delta$  do aço S32304 que é a fase com maior  $PRE_N$ .

Existem fórmulas PRE mais específicas para os aços ferríticos ( $PRE = \%Cr + 3,3\%Mo$ ) e austeníticos ( $PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N$ ). Durante a realização da simulação do  $PRE_N$  para cada fase levantou-se a possibilidade de utilizar estas fórmulas  $PRE_N$ . Entretanto, na seção 2.2.1 foi relatada sinergia entre o filme passivo sobreposto a cada fase. Além disso, a Figura 5 mostra que a quantidade de N na superfície da fase  $\delta$  é muito maior do que na matriz. Sendo assim, foi decidido utilizar a fórmula do  $PRE_N$  específica para os AID como apresentado na equação 2-18.

A Figura 38 e a Figura 39 avaliam o grau de precisão entre simulação do percentual de Cr e Mo por fase e a medição via EDS. Os resultados mostram boa proximidade. Uma maior variação foi encontrada no elemento Mo do aço S32304.

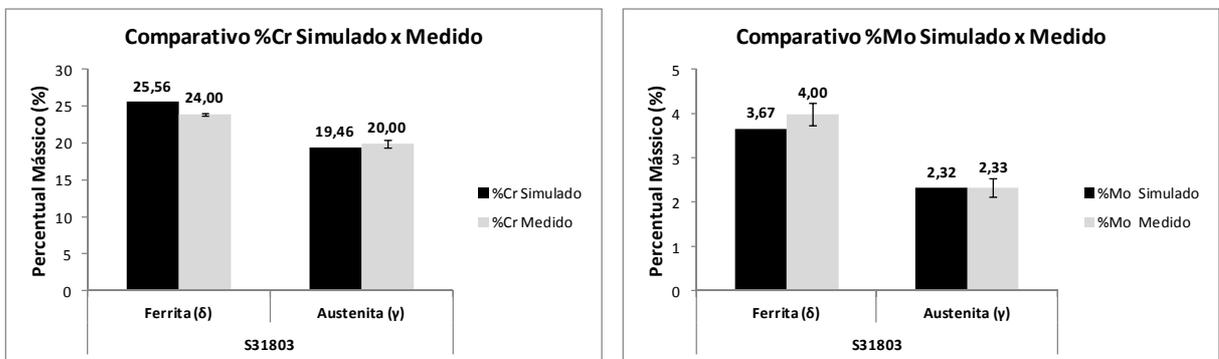


Figura 38 - Comparação dos percentuais mássicos de Cr (esquerda) e Mo (direita) das fases ferrita e austenita no aço S31803 obtidos por simulação no software Thermo-Calc versus os percentuais mássicos obtidos por medição via EDS.

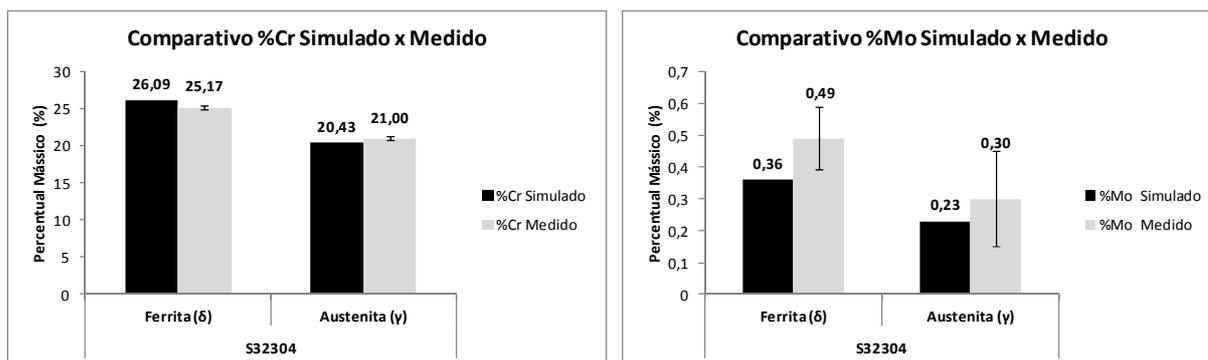


Figura 39 - Comparação dos percentuais mássicos de Cr (esquerda) e Mo (direita) das fases ferrita e austenita no aço S32304 obtidos por simulação no software ThermoCalc versus os percentuais mássicos obtidos por medição via EDS

#### 4.1.3 Temperatura de Md30

Durante as análises de fases, as quais serão exploradas mais detalhadamente na seção 4.2.1, encontrou-se uma fase inesperada sempre sobreposta à fase  $\gamma$  do aço S32304. Levantou-se então a hipótese de que poderia ser martensita induzida por deformação durante o polimento metalográfico. Esta hipótese baseou-se principalmente no fato desta fase estar sobreposta a fase  $\gamma$ . Por que então, não houve formação de martensita induzida por deformação no S31803? Com o propósito de responder a esta questão é que se simulou a temperatura de Md30 com base na composição química da fase austenita.

Na avaliação do fenômeno de martensita induzida por deformação a quantidade de martensita formada depende da temperatura de operação, da composição química, do grau e taxa de deformação. A temperatura de Md30 é uma fórmula empírica demonstrada na equação 2-17, de Nohara, na qual se determina a temperatura em que 50% de martensita é formada para uma deformação verdadeira de 0,3 [35]. A análise da equação de Nohara indica que a diminuição de qualquer um dos elementos de liga contribui para o aumento da temperatura de Md30. Em outras palavras a diminuição de qualquer um dos elementos contidos nesta equação desestabiliza a fase  $\gamma$ . Ou seja, aumenta a temperatura de Md30.

Na simulação da temperatura de Md30 fixou-se a temperatura de resfriamento dos AID. Como já discutido esta temperatura, assim como sua taxa de resfriamento influencia o percentual de fases destes aços e conseqüentemente a composição química das fases.

A Tabela 11 e a Tabela 12 mostram a temperatura de Md30 das fases austenita dos aços, respectivamente S31803 e S32304. Foram simuladas as temperaturas de resfriamento 1100, 1000, 700 *sigma dormant* e 700°C. Em ambos os aços à medida que a temperatura de resfriamento diminui a temperatura de Md30 aumenta.

Tabela 11- Cálculo da temperatura, em °C, de Md30(Nohara) da fase austenita do aço S31803 partindo de algumas temperaturas de resfriamento.

| Temperatura de resfriamento | S31803 Md30 da Austenita (Nohara) |      |      |      |       |      |      |      |      |         |
|-----------------------------|-----------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|---------|
|                             | C                                 | N    | Si   | Mn   | Cr    | Ni   | Cu   | Mo   | Nb   | Md30    |
| 1100                        | 0,03                              | 0,24 | 0,20 | 2,24 | 19,98 | 7,00 | 0,22 | 2,27 | 0,01 | -118,25 |
| 1000                        | 0,03                              | 0,15 | 0,21 | 2,25 | 19,46 | 7,04 | 0,22 | 2,32 | 0,00 | -71,92  |
| 700<br>Sigma Dormant        | 0,00                              | 0,01 | 0,22 | 2,78 | 16,50 | 8,67 | 0,29 | 2,36 | 0,00 | -9,14   |
| 700                         | 0,00                              | 0,01 | 0,34 | 2,27 | 15,02 | 7,34 | 0,26 | 0,80 | 0,00 | 83,09   |

Tabela 12 - Cálculo da temperatura, em °C, de Md30(Nohara) da fase austenita do aço S32304 partindo das temperaturas de resfriamento.

| Temperatura de resfriamento | S32304 Md30 da Austenita (Nohara) |      |      |      |       |      |      |      |      |        |
|-----------------------------|-----------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|--------|
|                             | C                                 | N    | Si   | Mn   | Cr    | Ni   | Cu   | Mo   | Nb   | Md30   |
| 1100                        | 0,03                              | 0,22 | 0,41 | 1,43 | 20,33 | 4,86 | 0,56 | 0,22 | 0,01 | -19,03 |
| 1000                        | 0,02                              | 0,18 | 0,42 | 1,42 | 20,43 | 4,73 | 0,54 | 0,23 | 0,01 | 3,26   |
| 700<br>Sigma Dormant        | 0,00                              | 0,02 | 0,43 | 1,98 | 16,96 | 6,59 | 0,86 | 0,19 | 0,00 | 70,58  |
| 700                         | 0,00                              | 0,01 | 0,39 | 1,72 | 16,21 | 5,88 | 0,76 | 0,18 | 0,00 | 107,03 |

Ao se resfriar rapidamente, a partir de 1100°C, a tendência é que o percentual de austenita seja menor do que ao se resfriar a partir de 1000°C. Isso pode ser observado no diagrama de fases da Figura 36 e da Figura 37. Sendo assim, com menor proporção de fase  $\gamma$  em 1100°C ocorre uma maior concentração principalmente dos elementos gamagêneos. Portanto, a austenita será mais estável e apresentará menor temperatura de Md30. Ao se resfriar a partir de 700°C, temperatura que termodinamicamente favorece a precipitação de algumas fases deletérias (carbonetos, nitretos e  $\sigma$ ), ocorre aumento ainda maior da temperatura de Md30. Nestes casos devido à intensa precipitação de fases deletérias alguns elementos são retirados de solução sólida. Isso pode ser observado na Tabela 11 e na Tabela 12, com a diminuição da estabilidade da fase  $\gamma$ . Além disso, a decomposição da fase  $\delta$  nestas fases deletérias promove a formação da fase  $\gamma_2$  que é uma austenita empobrecida e que tem maior tendência ao aumento da temperatura de Md30. Nos tratamentos isotérmicos a 700°C por 60 minutos não se

verificou a presença de fase  $\sigma$  em nenhum dos AID. Por esta razão a temperatura de Md30 foi simulada também considerando a fase  $\sigma$  dormente (*sigma dormant*).

Percebe-se na Tabela 11 e na Tabela 12 o impacto da maior quantidade de Mo e Ni do aço S31803 no aumento da estabilização da fase  $\gamma$ . Esta é explicação do por que, na prática, não se encontra martensita induzida por deformação neste aço quando os corpos de prova são submetidos a deformações na temperatura ambiente. Com base nestas tabelas, após os tratamentos isotérmicos a 700°C mesmo que não haja a presença da fase  $\sigma$ , a austenita, principalmente do aço S32304, ficará mais suscetível à transformação martensítica induzida por deformação devido à remoção de elementos da solução sólida. Neste caso N e Cr que formarão os nitretos de cromo.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 4.2.1 Análise de fases

A Figura 40 mostra a microestrutura dos AID tratados termicamente a 1000°C.

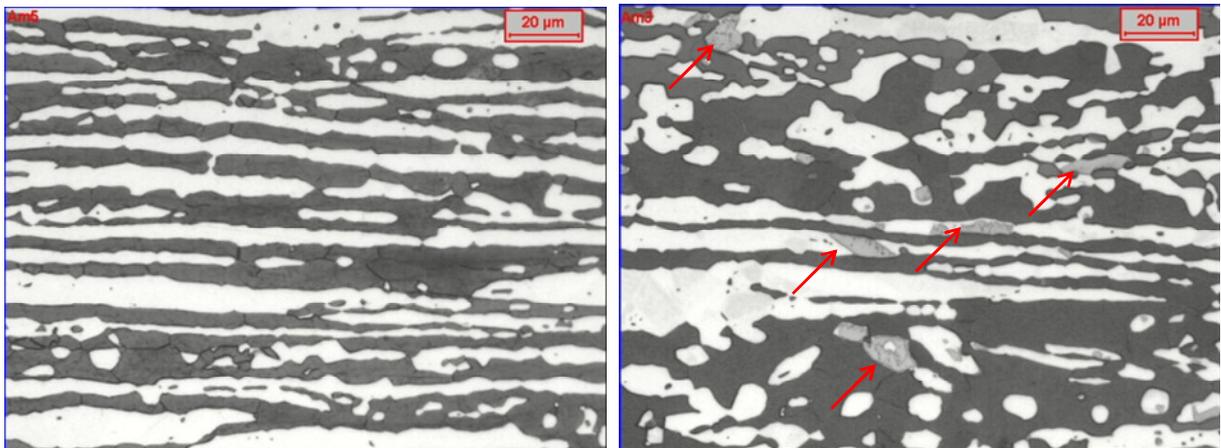


Figura 40 – A esquerda aço S31803 e a direita o aço S32304. Imagens obtidas através da análise da espessura no sentido longitudinal no microscópio óptico com aumento de 500X. Ataque Beraha.

A Figura 41 apresenta micrografias dos AID, também após o tratamento térmico a 1000°C, entretanto neste caso, mudou-se o ataque, com objetivo de avaliar a presença de fases deletérias. Não foram evidenciadas precipitações de fases deletérias em nenhum dos AID.

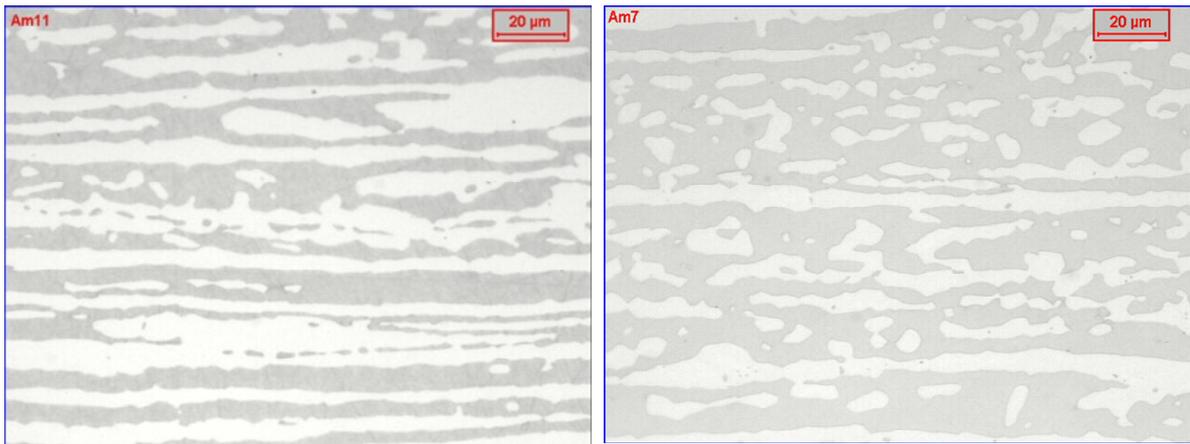


Figura 41 - A esquerda aço S31803. A direita o aço S32304. Imagens obtidas no microscópio ótico com aumento de 500X. Ataque eletrolítico de KOH 10%, 5V por 15s.

Como referência a Figura 42, extraída da norma ASTM A923, apresenta uma microestrutura afetada por fases deletérias. As setas apontam para as precipitações de fases deletérias.

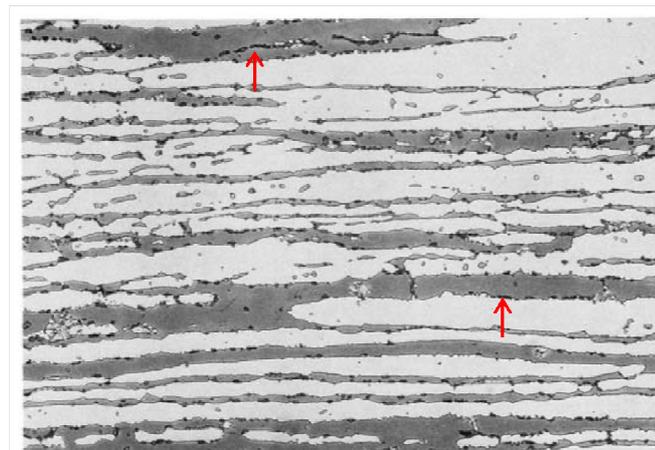


Figura 42 – Exemplo de Aço S31803 com estrutura afetada. Figura extraída da norma A923. Sentido longitudinal e magnificação de 500X antes da reprodução. Adaptado de [37].

Na Figura 40 e na Figura 41 verificam-se microestruturas típicas dos AID com suas fases  $\delta$  (mais escuras) e  $\gamma$  (mais claras) alongadas na direção de laminação. Percebe-se no aço S31803 maior alinhamento em relação ao sentido de laminação e também menor percentual de fase  $\delta$  em comparação ao aço S32304. Com base no tratamento térmico de solubilização das amostras padrão a 1000°C e na Tabela 8 em que a temperatura de 50/50% do aço S31803 é menor que do aço S32304 era de se esperar que a quantidade de  $\gamma$  do S32304 apresentasse maior percentual. Esta avaliação parte da premissa que o software apresenta os diagramas de fases com os intervalos de temperaturas corretos. A fim de verificar outra fonte o percentual

de  $\gamma$  também foi calculado conforme sugerido pelas equações 2-14 - 2-16. Os resultados foram  $\gamma = 50,12$  para o aço S32304 e  $\gamma = 49,60$  para o aço S31803. Ou seja,  $\gamma$  também deveria ser maior no S32304 seguindo estas equações. Na prática tanto neste trabalho quanto na produção industrial se percebe o contrário. O aço S32304 sempre apresenta um percentual de  $\delta$  maior. As diferenças entre os dois aços é principalmente no percentual mássico de Mo, mas também há uma diferença na quantidade de Ni, é possível que a cinética de transformação da fase  $\delta$  em  $\gamma$  no aço S31803 tenha sido aumentada devido à presença adicional de Ni.

Um aspecto que chama a atenção na Figura 40 à direita, aço S32304, é a presença de uma terceira fase, em pequena proporção, destacada com as setas. Foi à detecção desta fase até então não identificada, que chamou a atenção para a possibilidade do fenômeno da transformação martensítica. Neste caso, a transformação martensítica foi induzida pela deformação exercida pelo lixamento durante a etapa de polimento metalográfico. Esta conclusão foi obtida após a mesma amostra ter sido polida eletroliticamente e estas fases, agora identificadas como martensitas, terem desaparecido. Com base na Tabela 11 e na Tabela 12 e partindo do resfriamento a partir da temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  percebe-se que o aço S31803 teria temperatura de Md30 de  $-71,92^{\circ}\text{C}$  contra  $3,26^{\circ}\text{C}$  do aço S32304. É por esta razão que a temperatura ambiente se encontra um pequeno percentual de martensita no S32304 e não se encontra no S31803. Se a temperatura de Md30 do aço S32304 é de  $3,26^{\circ}\text{C}$  como houve transformação martensítica na temperatura ambiente, em torno de  $25^{\circ}\text{C}$ ? A resposta baseia-se na própria definição da temperatura de Md30 que é a temperatura em que 50% de martensita é formada a partir de uma deformação verdadeira de 0,30. Como neste caso a fração de martensita é visivelmente menor que 50% e como não se pode quantificar a intensidade da deformação, supõe-se que existam as condições para que a transformação martensítica ocorra mesmo na temperatura ambiente.

A Figura 43 compara o percentual de fases obtidos através da simulação no software *ThermoCalc* com o percentual de fases obtido por microscopia ótica. Com base no *ThermoCalc*, o percentual de fase  $\gamma$ , em ambos os AID, seria maior que o percentual de  $\delta$ . Na medição por microscopia ótica ocorreu o contrário. Para o aço S31803 a explicação para este fenômeno é que na temperatura de tratamento térmico de  $1000^{\circ}\text{C}$ , com base no diagrama de fases termodinâmico da Figura 36 a precipitação de nitretos de cromo já teria ocorrido nesta temperatura. Por sua vez haveria empobrecimento das vizinhanças destes precipitados em Cr e N e este empobrecimento promoveria a decomposição da  $\delta$  em  $\text{Cr}_2\text{N} + \gamma_2$ . Para o software

ThermoCalc não há distinção entre  $\gamma$  e  $\gamma_2$ . Na prática a precipitação de nitretos assim como nenhuma outra fase deletéria foi evidenciada a 1000°C conforme mostrado na Figura 41. Esta análise mostra que a comparação direta dos valores simulados e medidos deve ser feita com muita cautela, haja vista que a simulação não executa considerações cinéticas.

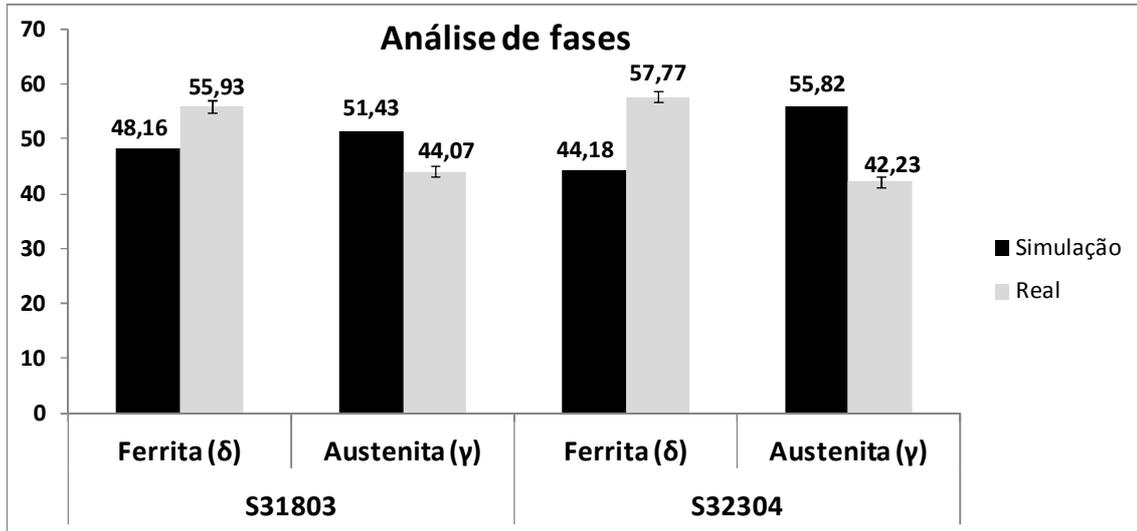


Figura 43 - Comparativo da análise das fases ferrita e austenita simuladas no ThermoCalc e os obtidos via microscopia ótica, nas amostras submetidas ao tratamento térmico de solubilização a 1000°C por 30 minutos.

As análises de fases após tratamento térmico a 700°C foram realizada em duas etapas. Na primeira foi avaliado o aço S32304 nos tempos de encharque de 10, 30 e 60 minutos a 700°C. Sendo a Figura 44, referente a 10 minutos de encharque na temperatura de 700°C e a Figura 45 e Figura 46 são respectivamente referentes aos tempos de encharque 30 e 60 minutos na mesma temperatura.

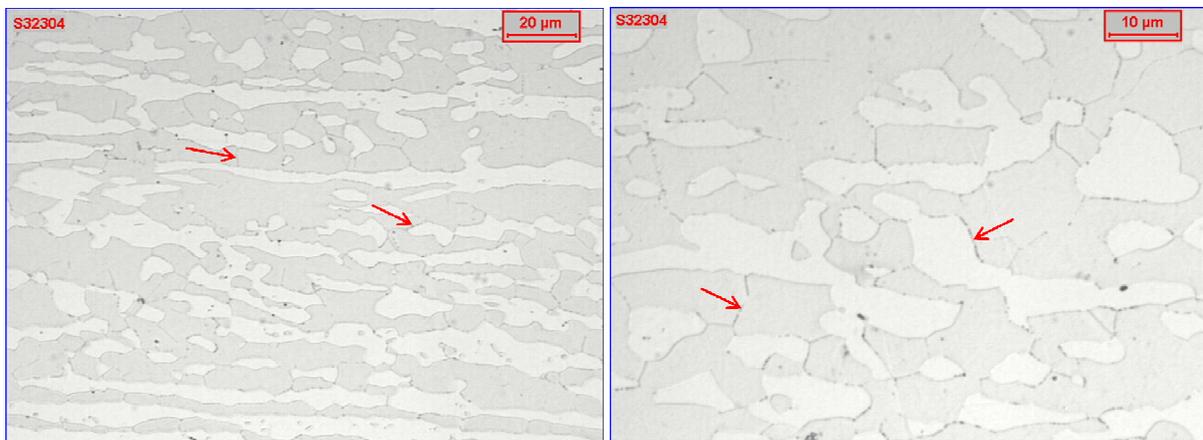


Figura 44 - Amostra do aço S32304 após 10min de encharque na temperatura de 700°C. Ataque eletrolítico KOH 10%.

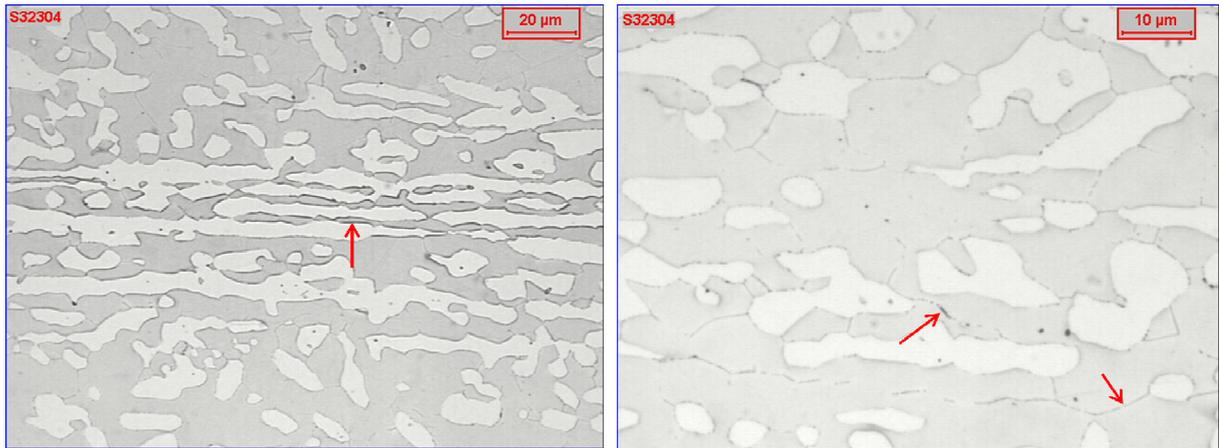


Figura 45 - Amostra do aço S32304 após 30 min de encharque na temperatura de 700°C. Ataque eletrolítico KOH 10%.

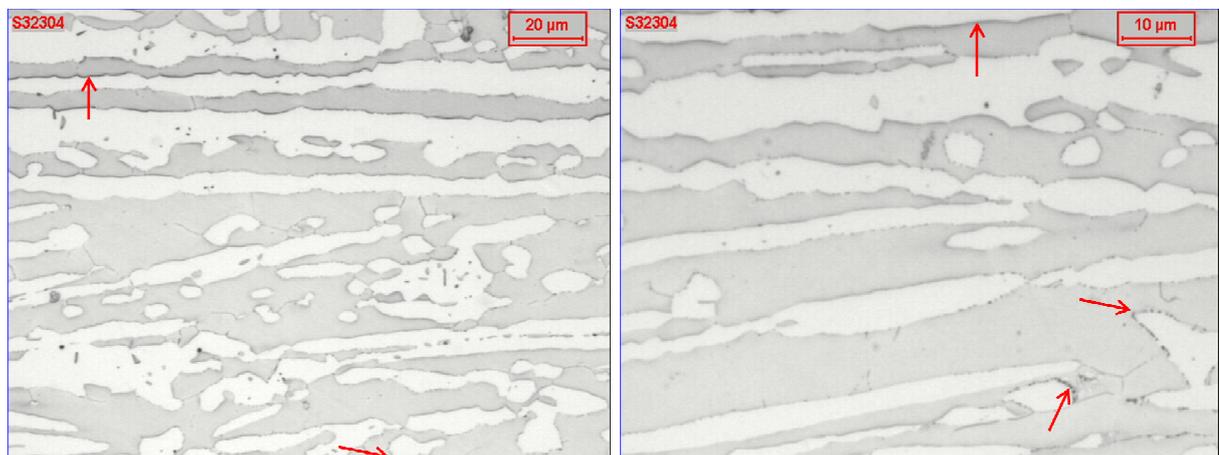


Figura 46 - Amostra do aço S32304 após 60 min de encharque na temperatura de 700°C. Ataque eletrolítico KOH 10%.

A morfologia do precipitado é semelhante a dos nitretos de cromo. Entretanto, a 700°C é termodinamicamente possível que haja precipitação de carbonetos ( $M_{23}C_6$ ), nitretos de cromo,  $\sigma$  e etc. Deng, B. et al. [57] confirmaram via microscopia eletrônica de transmissão (MET) que os precipitados do aço lean duplex S32101, da Figura 47 eram  $Cr_2N$ .

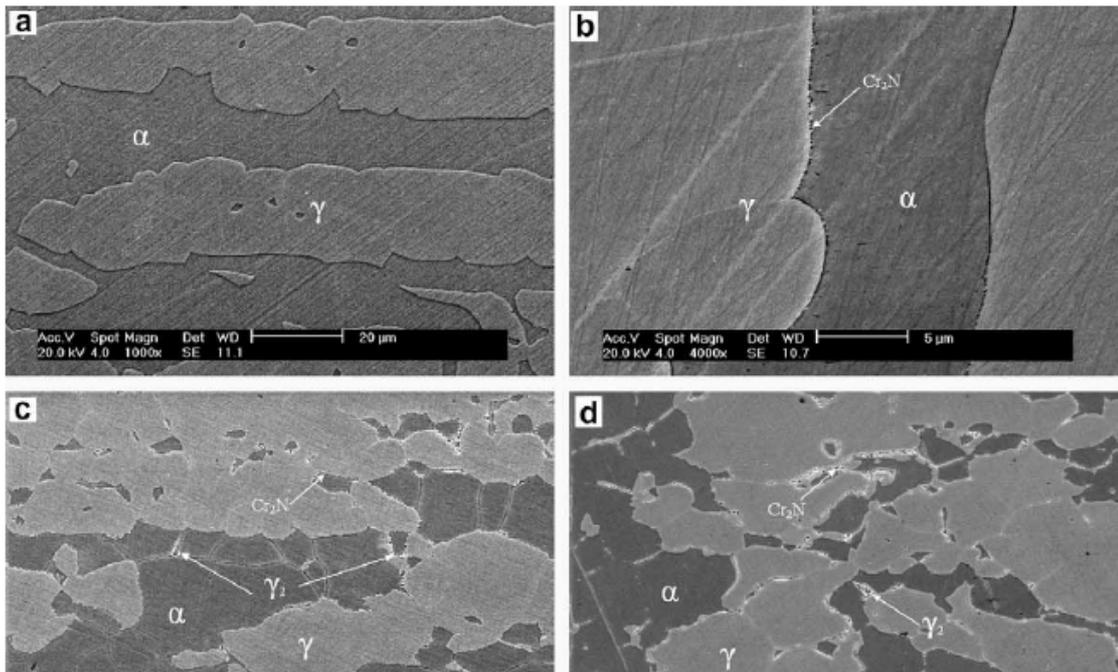


Figura 47 - Micrografias MEV S32101 envelhecido a 700°C por: (a) 3 min, (b) 6 min, (c) 2h, (d) 48h. Imagens obtidas através de detector de elétrons secundários, adaptado de [57].

Além disso, Deng, B. et al., [57] observaram que esta precipitação procede da decomposição da  $\delta$  em  $\text{Cr}_2\text{N} + \gamma_2$  e que a 700°C, somente após tempos de envelhecimento maiores que 168h, ocorreu à precipitação da fase  $\sigma$ . O possível mecanismo da precipitação de fase  $\sigma$  tem sido atribuído ao empobrecimento de N na região próxima ao  $\text{Cr}_2\text{N}$ , pois conforme já comentado sobre a influência do N nos AID este elemento atua como retardante da cinética de precipitação de fase  $\sigma$  [57].

A análise das imagens, Figura 44 a Figura 46, mostram que no tempo de 10 minutos de encharque já houve precipitação significativa de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . A quantificação dos  $\text{Cr}_2\text{N}$  foi realizada e os resultados estão na Figura 48.

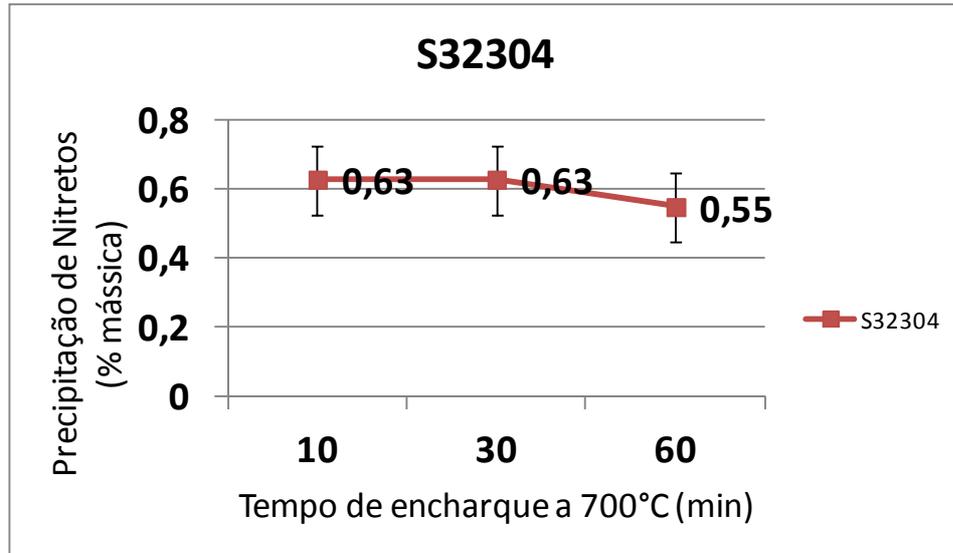


Figura 48 - Cinética de precipitação de nitretos, a 700°C, nos tempos de encharque de 10, 30 e 60 minutos. Aço S32304

Em princípio, imaginou-se que o aumento do tempo incrementaria a precipitação dos nitretos. Apesar disso, a quantificação dos nitretos mostrou que para o aço S32304 a precipitação permaneceu praticamente constante. Com o objetivo de melhorar a visualização dos precipitados foi realizada uma análise no MEV como mostra a Figura 49.

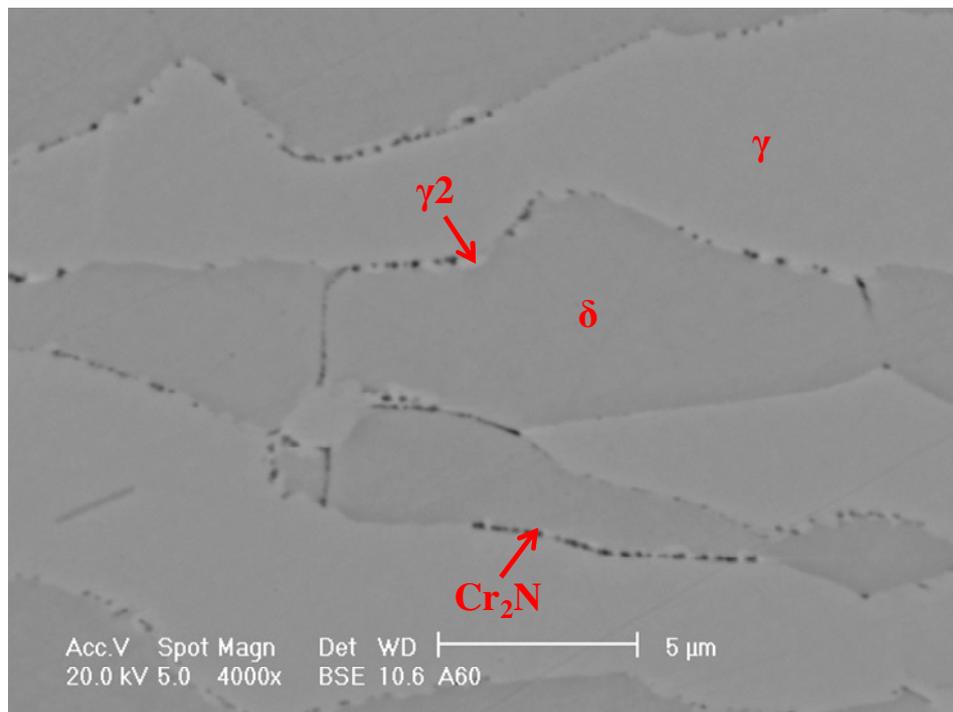


Figura 49 - S32304 após TT 700°C por 60 min. Imagem obtida por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados e ataque de KOH 10% eletrolítico.

A Figura 49 mostra que a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  é seguida da decomposição da  $\delta$  em  $\gamma_2$  ( $\delta \rightarrow \text{Cr}_2\text{N} + \gamma_2$ ). Um mecanismo similar foi apresentado no trabalho de Leal [27], *apud* Ramirez et al., de acordo com a Figura 50.

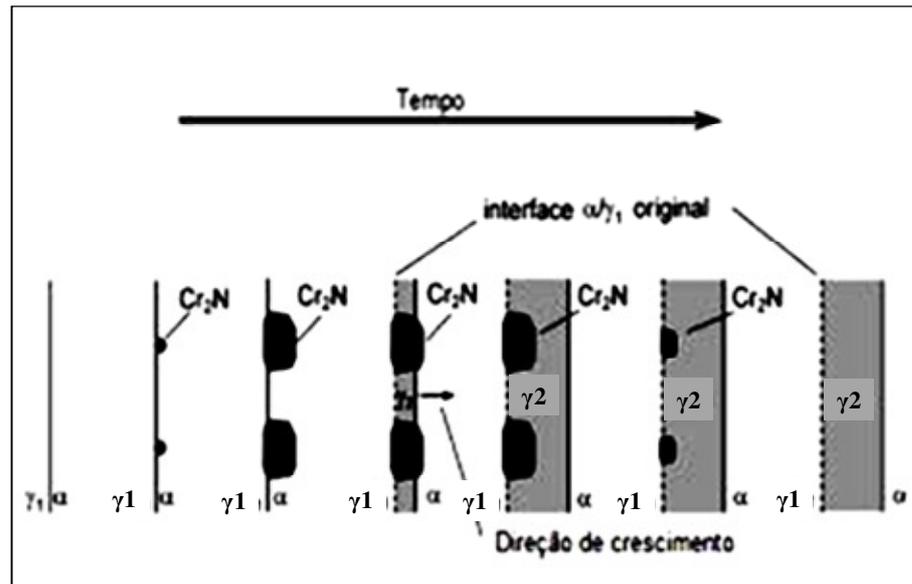


Figura 50 - Representação esquemática do mecanismo de precipitação cooperativa de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\gamma_2$  na interface  $\delta/\gamma$ . Adaptado de [26].

Com base neste mecanismo, quanto maior o tempo de encharque na temperatura que favorece a precipitação de nitretos, maior será o crescimento de  $\gamma_2$ . Como  $\gamma_2$  é uma austenita empobrecida ela possui menor resistência a corrosão. Portanto, está é a razão pela qual se têm uma visualização com aspecto mais contínuo após o ataque metalográfico à medida que o tempo de encharque aumenta. Assim, o que parecia ser incremento da precipitação dos nitretos era na verdade um ataque sobreposto que revelou nitretos e  $\gamma_2$ . De acordo com a Figura 50, com o prolongamento do tempo e o crescimento de  $\gamma_2$ , os nitretos precipitados se redifundem na austenita, na qual o N tem alta solubilidade, e o teor de nitretos vai decrescendo até que haja completa transformação em  $\gamma_2$ . A tendência de queda, mostrado na Figura 48, pode ser um indício deste fenômeno.

A próxima análise será do aço S31803 nos tempos de encharque de 10, 30 e 60 minutos a  $700^\circ\text{C}$ .

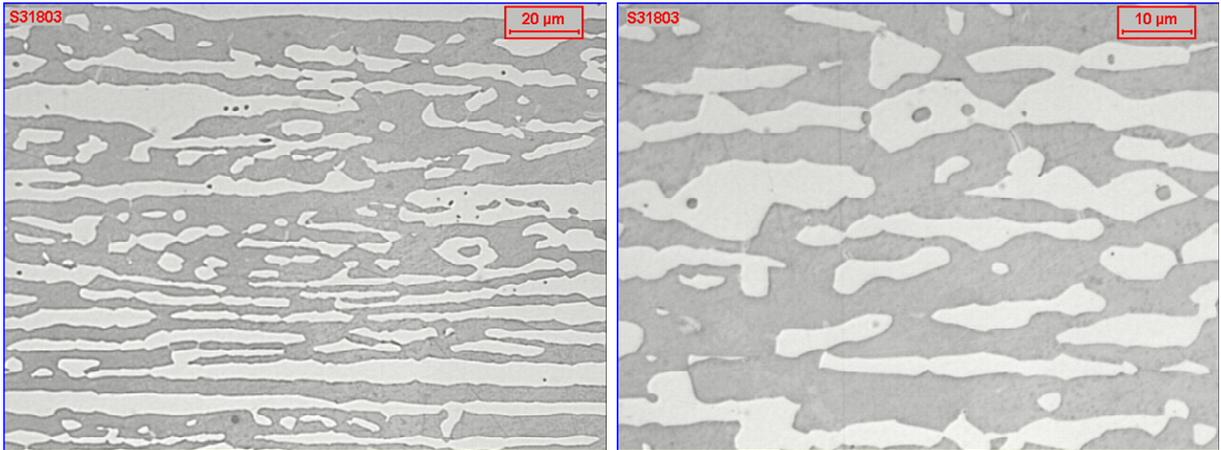


Figura 51 - Amostra do aço S31803 após 10 min de encharque na temperatura de 700°C. Ataque eletrolítico KOH 10%. A esquerda aumento de 500X.

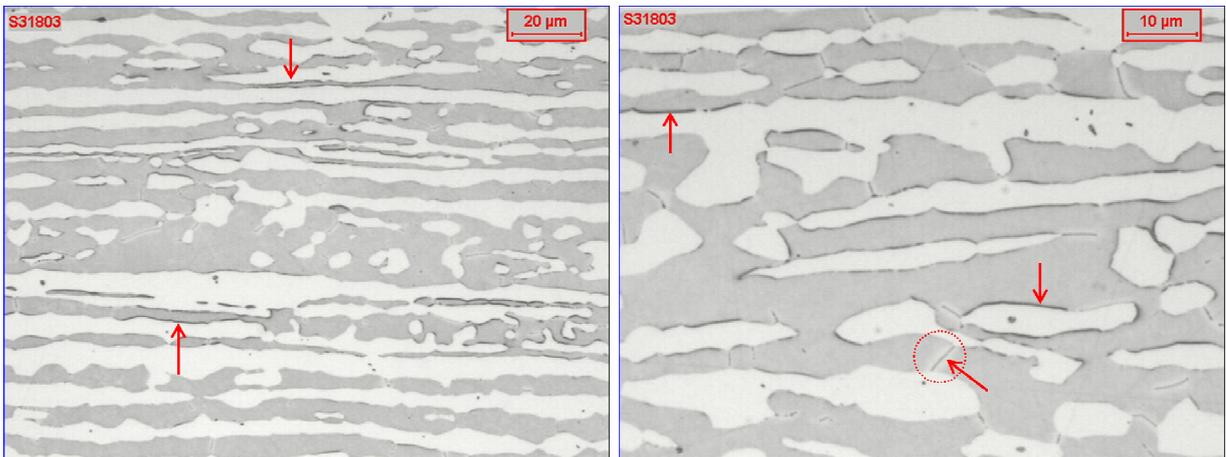


Figura 52 - Amostra do aço S31803 após 30 min de encharque na temperatura de 700°C. Ataque eletrolítico KOH 10%. A esquerda aumento de 500X.

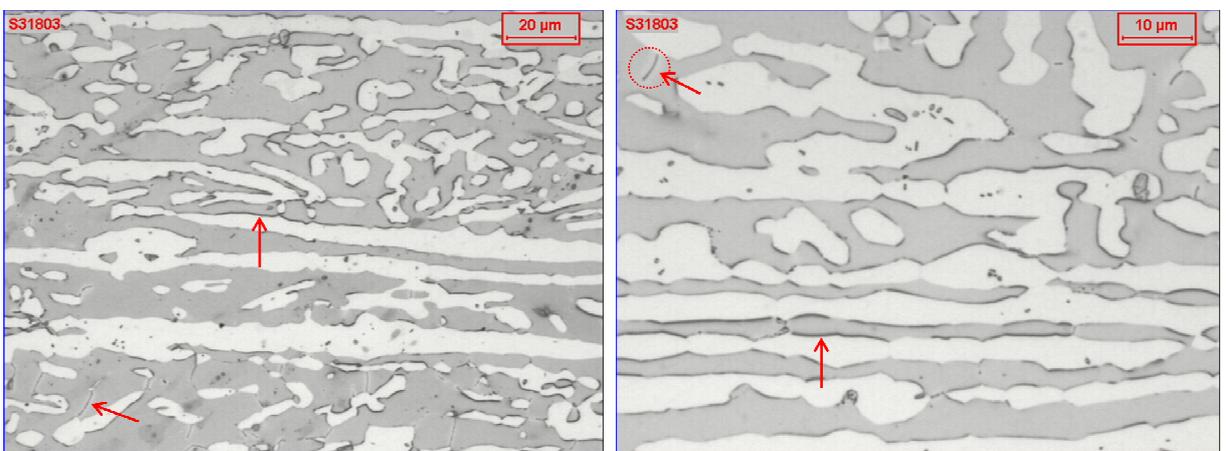


Figura 53 - Amostra do aço S31803 após 60 min de encharque na temperatura de 700°C. Ataque eletrolítico KOH 10%. A esquerda aumento de 500X.

No aço S31803 observa-se um fenômeno diferente do S32304. No tempo de 10 minutos não foi visualizado via microscopia ótica a precipitação de nitretos de cromo, como mostra a Figura 51. Ou seja, a cinética de precipitação dos  $\text{Cr}_2\text{N}$  é mais lenta com o incremento de Mo no aço.

No guia *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel* [12] é dito que a cinética de formação dos carbonetos e nitretos é apenas marginalmente afetada pela presença de Cr, Mo e Ni e que todos os AID ligados e com nitrogênio tem uma cinética de precipitação de nitretos similar ao UNS S31803. Isso não foi constatado no tratamento térmico a 700°C. Houve diferenças significativas na cinética de precipitação de nitretos, mais rápida para o aço S32304 em comparação ao aço S31803. Além disso, o percentual de nitretos precipitados também foi diferente em todos os tempos de encharque avaliados. Este guia também afirma que adições de Ni retardam a formação de fases deletérias. Como o aço S31803 também tem maior quantidade de Ni (em proporção bem menor que o Mo) é possível que este elemento tenha exercido alguma influência na cinética mais lenta de precipitação dos nitretos neste aço.

Na literatura é muito comum encontrar generalizações que afirmam que o Mo aumenta a cinética de precipitação de fases deletérias. Esta afirmação é verdade quando a fase deletéria em questão é a fase  $\sigma$ , mas quando se trata da precipitação de nitretos os resultados obtidos mostraram o inverso na temperatura de tratamento térmico de 700°C.

Diferentemente do aço S32304, no aço S31803 houve aumento da precipitação dos nitretos de cromo com o incremento do tempo de encharque a 700°C como mostra a Figura 54.

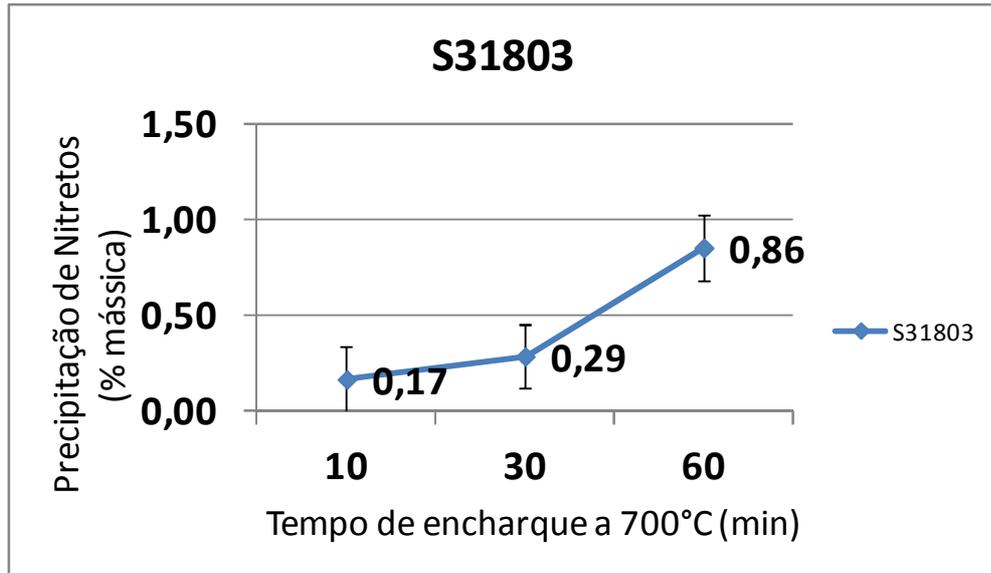


Figura 54 - Cinética de precipitação de Nitretos, a 700°C, nos tempos de encharque de 10, 30 e 60 minutos. Aço S31803.

Com o objetivo de ampliar a visualização da precipitação dos nitretos neste aço foi realizada uma análise no MEV como mostra a Figura 55.

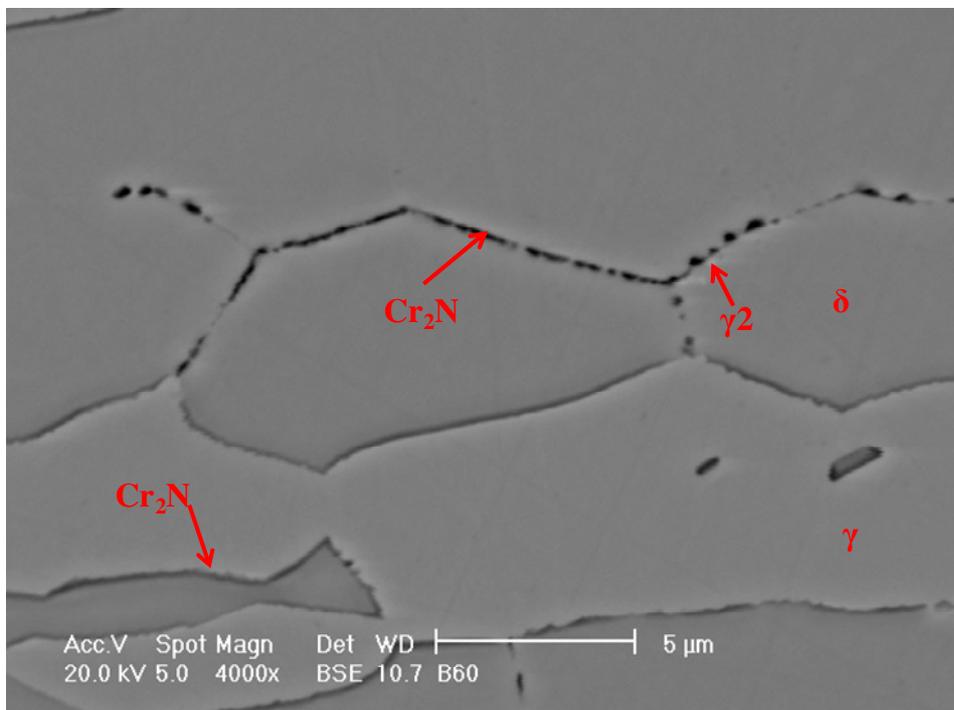


Figura 55 - S31803 após TT 700°C por 60 min. Imagem obtida por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados com aumento de 4000x e ataque de KOH 10% eletrolítico.

A formação de  $\gamma_2$  neste aço é visivelmente menor do que no aço S32304. Como este aço apresenta teores de Mo bem elevados na ferrita, como mostra a Figura 38, mesmo com a precipitação dos  $\text{Cr}_2\text{N}$ , o Mo atuou de forma a manter a ferrita estável. Isso ocorreu mesmo considerando que o percentual de nitretos precipitados foi maior do que no aço S32304.

De acordo com a Tabela 8 a quantidade máxima de precipitação de nitretos possíveis termodinamicamente seria de aproximadamente 1% para ambos os aços. Em outras palavras, ainda seria possível um incremento percentual da precipitação de nitretos em ambos os AID. Então por que no aço S31803 houve maior precipitação de nitretos mesmo considerando sua cinética de precipitação mais lenta? A explicação é que com a presença do Mo em torno de 4% na ferrita do S31803, mesmo com a precipitação dos nitretos de cromo, não houve formação significativa de austenita secundária. Por sua vez, não houve dissolução dos nitretos de cromo que continuaram a incrementar com o tempo, conforme a Figura 54.

### 4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

Muito cuidado deve ser tomado quando se objetiva comparar os resultados de ensaios mecânicos dos AID com valores obtidos na literatura. O comparativo dos AID só faz sentido se existe conhecimento da composição química, do histórico termomecânico, da posição dos corpos de prova em relação ao sentido de laminação, do percentual de fase e etc. Por exemplo, se em um comparativo entre AID, com composição química similar, houver diferença no percentual de ferrita os elementos contidos nesta fase  $\delta$  de maior percentual estarão mais diluídos e por consequência, as propriedades mecânicas e também de corrosão serão impactadas. No caso deste trabalho os aços sofreram tratamento termomecânico similar e a proporção de fases é próxima. Além disso, para cada ensaio, os corpos de prova estão com a mesma orientação em relação ao sentido de laminação.

#### 4.3.1 Dureza

A Figura 56 apresenta uma comparação dos valores de dureza Rockwell B (HRB) dos aços S31803 e S32304 com os dois tratamentos térmicos abordados.

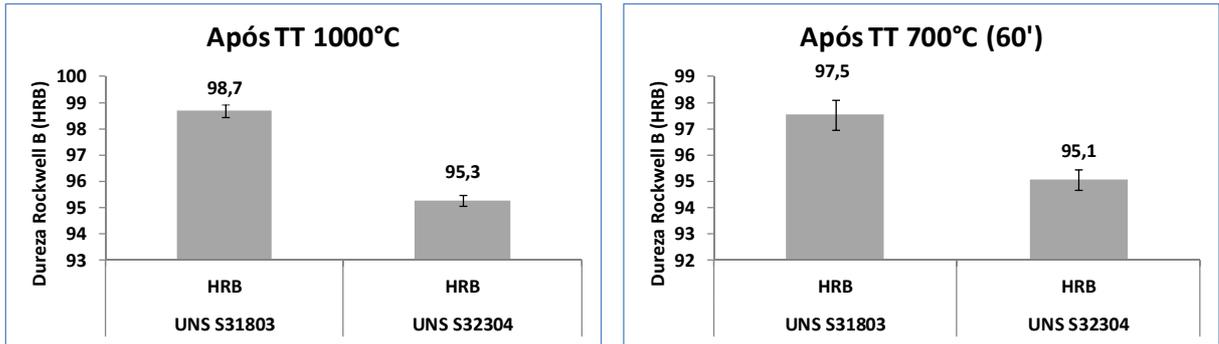


Figura 56 - Resultado comparativo de dureza HRB entre os aços S31803 e S32304 nas temperaturas de tratamento térmico de 1000°C (30 minutos) e 700°C (60 minutos).

O resultado do ensaio de dureza mostra que o aço S31803 tem dureza maior que o S32304 após ambos os tratamentos térmicos. Este comportamento já era esperado devido ao efeito de endurecimento por solução sólida do Mo no aço S31803. Uma análise do tamanho médio de grãos por fase, utilizando EBSD, mostrou que o diâmetro médio destes grãos é relativamente próximo. No aço S31803 os diâmetros médios dos grãos da fase  $\delta$  e  $\gamma$ , respectivamente são 6,50 e 5,84  $\mu\text{m}$ . Já no aço S32304 os diâmetros médios dos grãos da fase  $\delta$  e  $\gamma$  são respectivamente 6,94 e 5,74  $\mu\text{m}$ . Portanto, pode-se descartar a possibilidade de que o tamanho médio de grãos tenha atuação significativa para que o aço S31803 tenha maior dureza que o S32304. Outra informação extraída da Figura 56 é que os valores de dureza (HRB) não foram influenciados após a precipitação dos  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Bo Deng et al., [57], demonstrou que os ensaios de dureza no aço lean duplex S32101 não são sensíveis à precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  [57]. Esta informação se adequou a ambos os AID deste estudo e é de extrema importância, pois demonstra que uma análise isolada da dureza não é capaz de avaliar a presença desta fase deletéria e pode induzir a uma avaliação errada sobre a qualidade dos AID.

### 4.3.2 Microdureza

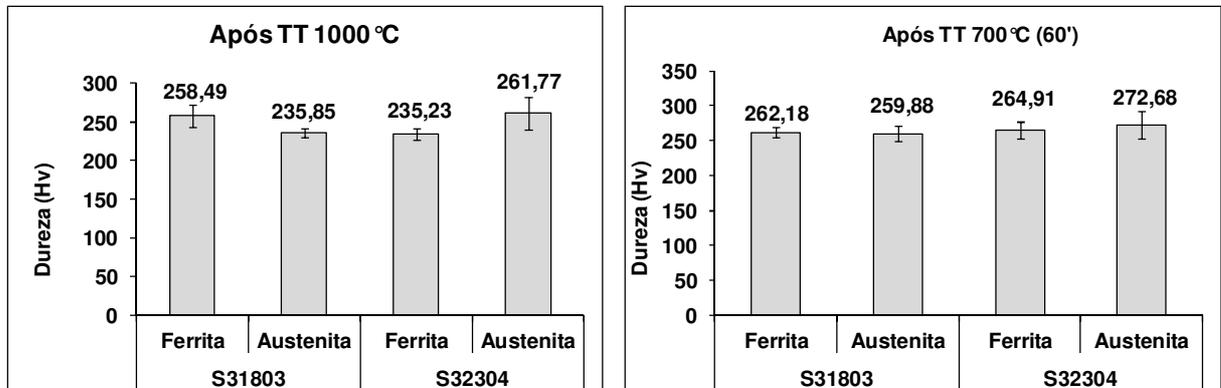


Figura 57 - Análise da microdureza dos aços S31803 e S32304 nos tratamentos térmicos de 1000°C, a esquerda e 700°C por 60 minutos, à direita.

A Figura 57, a esquerda mostra maior microdureza na fase  $\delta$  do aço S31803 em comparação com sua fase  $\gamma$ . Se a comparação for das fases  $\delta$  dos aços S31803 e S32304 tem-se que a ferrita do S31803 apresenta maior microdureza. Estas diferenças estão relacionadas à influência do Mo e seu efeito endurecedor. Sendo assim, fase  $\gamma$  do S31803, que também tem Mo superior deveria ter maior microdureza em comparação à fase  $\gamma$  do aço S32304, entretanto observa-se exatamente o contrário. Como seria possível a fase  $\gamma$  de um aço menos ligado apresentar microdureza superior mesmo quando a proporção de fases deste aço é similar? Há duas possibilidades. Uma relacionada ao percentual de fases, 42,21% de  $\gamma$  no S32304, menor, com maior concentração dos elementos de liga, contra 44,07% de  $\gamma$  no aço S31803. A outra poderia relacionar a maior microdureza de  $\gamma$  no aço S32304 à transformação de  $\gamma$  em martensita induzida por deformação na indentação durante o ensaio. Deve-se considerar também que as variações de microdureza são relativamente pequenas e o erro desta análise, principalmente com carga baixa é alto. As simulações termodinâmicas apresentadas na Tabela 12 e os indícios da presença de martensita na análise de fases da Figura 40, ajudam esta hipótese.

Após as precipitações de nitretos, conforme Figura 57, à direita, percebe-se o incremento da microdureza em todas as fases de ambos os aços. De forma geral houve equiparação das microdurezas em ambas as fases para os dois AID. Fazendo a análise das fases  $\gamma$  de ambos os aços percebe-se, em comparação as amostras solubilizadas, que houve incremento. Este

incremento foi mais acentuado na fase  $\gamma$  do aço S31803. A análise da Tabela 11 e da Tabela 12 mostra que após a simulação do tratamento térmico a  $700^{\circ}\text{C}$  *sigma dormant* para ambos os AID houve aumento da temperatura de Md30 e isso pode ter favorecido a transformação da martensita induzida por deformação, o que promoveu a maior microdureza desta fase. Este efeito ficou mais evidente no S31803. Fazendo a análise das fases  $\delta$  percebe-se que houve aumento maior apenas na fase  $\delta$  do aço S32304. Este efeito pode ter relação com algum precipitado não visível nas microscopias utilizadas ou até mesmo um efeito indireto de  $\gamma_2$  se transformando e ancorando a identificação na fase  $\delta$ .

### 4.3.3 Tração

Os corpos de prova foram tracionados na direção de laminação. Nesta configuração as fases são alongadas na direção de laminação e a propagação da trinca se dá no sentido transversal. Assim, ocorre amortecimento das trincas ao atravessarem as fases  $\gamma$ , que tem maior ductilidade. Por esta razão, os corpos de prova tracionados na direção de laminação apresentam propriedades mecânicas superiores se comparados com corpos de prova tracionados na direção transversal.

A Figura 58 apresenta os resultados dos ensaios de tração comparativos entre o aço S32304 e S31803 após o tratamento térmico de solubilização a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

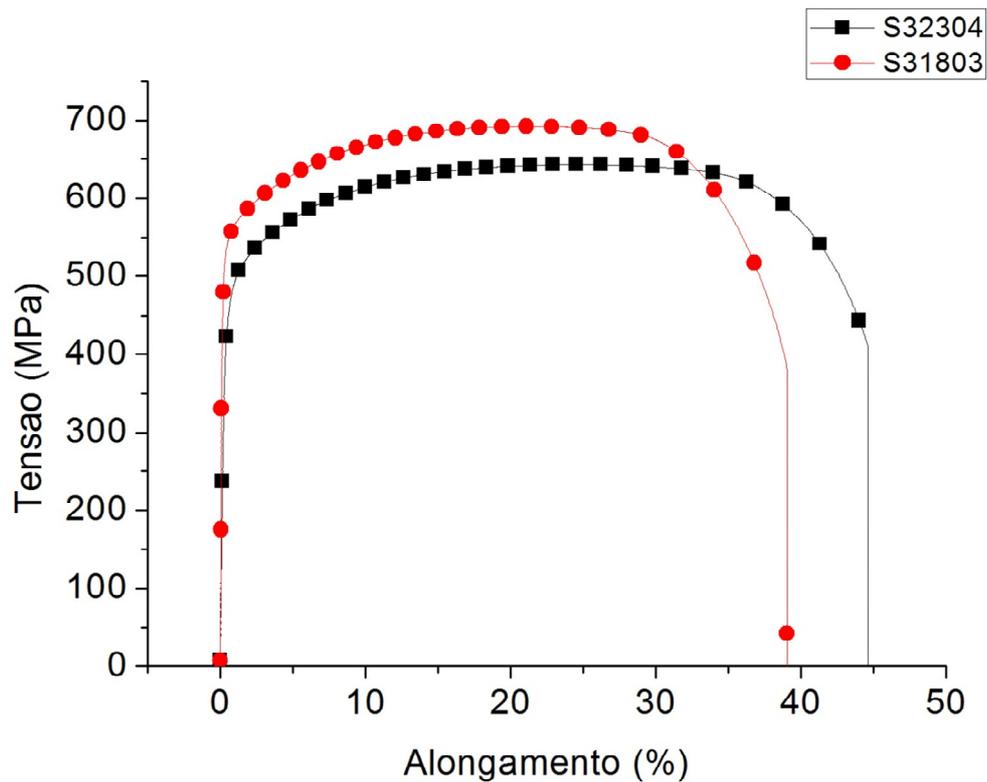


Figura 58 - Ensaio de tração, com a tensão no sentido de laminação, dos aços S31803 e S32304 solubilizados após tratamento térmico a 1000°C.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros LE 0,2%, LR e o AL médios obtidos após os resultados do ensaio de tração dos aços S32304 e S31803 solubilizados a 1000°C.

Tabela 13 - Principais parâmetros obtidos após o ensaio de tração das amostras solubilizadas a 1000°C dos aços S31803 e S32304.

|               |                 | <b>LE 0,2%</b><br><b>(MPa)</b> | <b>LR</b><br><b>(MPa)</b> | <b>AT</b><br><b>(%)</b> |
|---------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| <b>S32304</b> | <b>Média</b>    | 442,5                          | 642,7                     | 45,1                    |
|               | <b>Desv.Pad</b> | 18,1                           | 3,9                       | 0,5                     |
| <b>S31803</b> | <b>Média</b>    | 518,5                          | 694,1                     | 38,1                    |
|               | <b>Desv.Pad</b> | 23,6                           | 7,2                       | 2,4                     |

Como a dureza expressa à resistência de um material a deformações permanentes, a razão pela qual LE e LR do aço S31803 serem superiores é exatamente a mesma que justificou a maior dureza destes aços. Ou seja, devido o mecanismo de endurecimento por solução sólida promovido pelo Mo.

A Figura 59 apresenta os resultados comparativos, dos ensaios de tração, entre o aço S32304 e S31803 após os tratamentos térmicos de solubilização a 1000°C e também após o tratamento térmico a 700°C por 60 minutos.

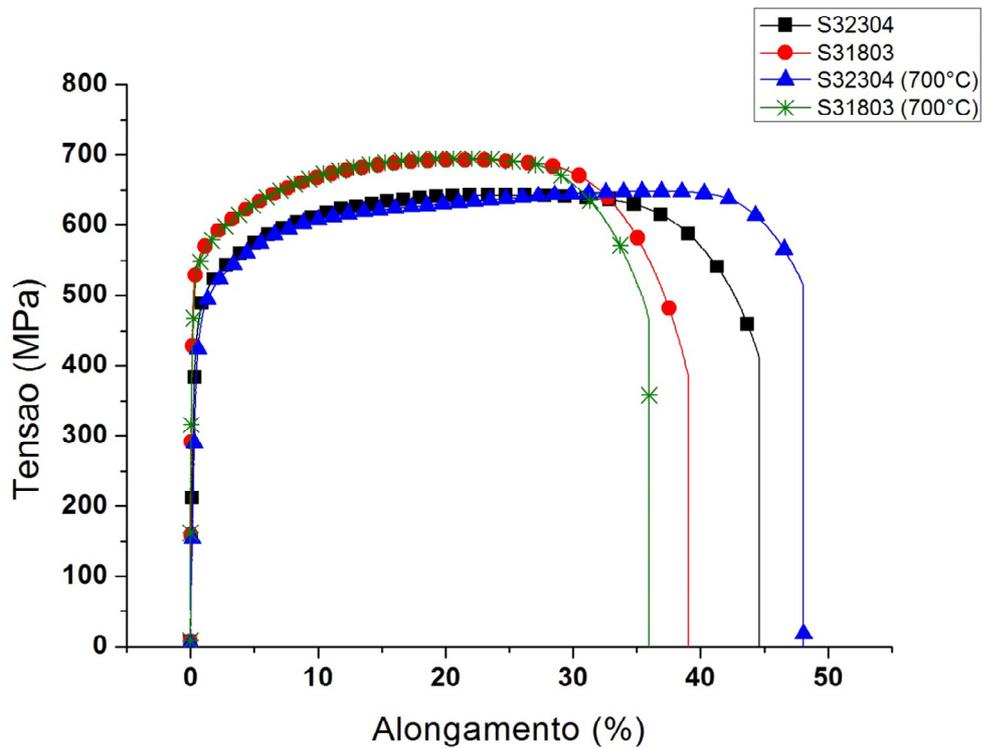


Figura 59 - Ensaio de tração, com a tensão no sentido de laminação, dos aços S31803 e S32304 solubilizados após tratamento térmico a 1000°C e tratados termicamente a 700°C por 60 minutos.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros, limite de escoamento convencional LE 0,2%, limite de resistência e o alongamento total, médios obtidos após os resultados do ensaio de tração comparativo entre o aço S32304 e S31803 tratados termicamente a 700°C.

Tabela 14 - Principais parâmetros obtidos após o ensaio de tração das amostras tratadas termicamente a 700°C, por 60 minutos, dos aços S31803 e S32304.

|               |                 | <b>LE 0,2%</b><br><b>(MPa)</b> | <b>LR</b><br><b>(MPa)</b> | <b>AT</b><br><b>(%)</b> |
|---------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| <b>S32304</b> | <b>Média</b>    | 422,6                          | 645,1                     | 48,8                    |
|               | <b>Desv.Pad</b> | 31,4                           | 6,9                       | 1,6                     |
| <b>S31803</b> | <b>Média</b>    | 494,3                          | 692,4                     | 35,2                    |
|               | <b>Desv.Pad</b> | 23,1                           | 2,3                       | 0,6                     |

A primeira análise comparativa será realizada para o aço S31803. Neste caso, após a precipitação dos Cr<sub>2</sub>N, a 700°C, houve redução do alongamento do aço. O LE 0,2% e o LR permaneceram relativamente próximos. Este resultado é compatível com o impacto que se espera após a precipitação de uma fase deletéria.

A segunda análise comparativa será no aço S32304 antes e após a precipitação dos Cr<sub>2</sub>N, a 700°C. Em primeira análise se tem um resultado inesperado. Após a precipitação de Cr<sub>2</sub>N, houve aumento do alongamento. Além disso, esta precipitação teve pequena influencia no LE e no comportamento plástico no início da deformação. Contudo o alongamento foi maior no após o tratamento térmico a 700°C. Isto é, de certa forma, surpreendente, pois após a precipitação de uma fase deletéria, espera-se que a fratura final seja acelerada. Qual seria então, a razão deste incremento no alongamento? O resultado da simulação, na seção 4.3.1, é uma boa base para esta justificativa. Após a precipitação de Cr<sub>2</sub>N, a redução do N, na austenita ocasiona o seu empobrecimento. Conforme mostrado na 2-17 a remoção de qualquer elemento de liga da matriz austenítica favorece o aumento da temperatura de Md30. Portanto, sugere-se que após a precipitação de Cr<sub>2</sub>N ocorre um aumento da temperatura de Md30 e isto favorece a transformação de  $\gamma$  em martensita induzida por deformação. No aço S31803 o aumento da temperatura de Md30 é menos impactado, pois sua matriz austenítica apresenta maior quantidade de Mo e também de Ni. Ambos estes elementos mantêm a austenita estabilizada fazendo com que a temperatura de Md30 permaneça inferior à temperatura ambiente. A presença ou não da martensita induzida por deformação foi confirmada, após análise metalográfica posterior ao ensaio de tração, na Figura 60. O aço S31803, que é muito menos suscetível à transformação martensítica, exibe suas típicas bandas de  $\delta$  e  $\gamma$ . No aço S32304, percebe-se a presença significativa de martensita encobrendo às bandas de  $\gamma$ .

A planicidade do polimento eletrolítico não foi eficaz e houve dificuldade na obtenção do foco na Figura 60. A martensita do aço S32304 não foi quantificada, mas observa-se o quanto ela foi representativa.

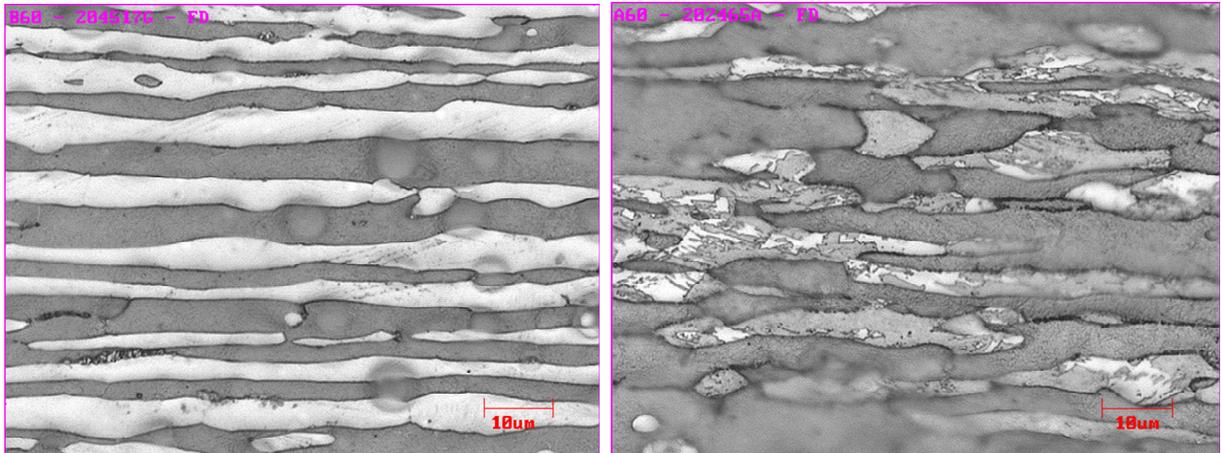


Figura 60 – Análise por microscopia ótica da região próxima a fratura, após ensaio de tração. A esquerda o aço S31803. A direita o aço S32304. Ambos tracionados após tratamento térmico 700°C por 60 minutos. Utilizou-se polimento eletrolítico para que não houvesse influência do lixamento na transformação martensítica. Após o polimento eletrolítico foi realizado ataque Beraha.

#### 4.3.4 Ensaio Charpy

Os resultados obtidos nos ensaios de tração não evidenciaram o impacto sofrido nas propriedades mecânicas dos AID após a precipitação dos  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Já o ensaio Charpy demonstrará que esta precipitação impactará significativamente a absorção de energia. Assim, destaca-se a importância deste ensaio, de forma complementar, para avaliar a presença de fases deletérias.

Assim como o ensaio de tração é extremamente dependente da posição do corpo de prova, no ensaio Charpy também é importantíssima à determinação do sentido do entalhe. Se o entalhe estiver na mesma direção do sentido de laminação haverá menor absorção de energia, pois o efeito de amortecimento da propagação da trinca promovido pela passagem nas bandas de austenita, semelhante ao que acontece no ensaio de tração, não ocorrerá. Portanto, esta é a configuração mais agressiva para o AID.

A Tabela 15 mostra a absorção de energia comparativa entre os aços S31803 e S32304 solubilizados a 1000°C. Este ensaio foi realizado a -40°C e seu principal objetivo é identificar a presença de fases deletérias. O parâmetro mínimo, para a absorção de energia, estabelecido na norma ASTM A923 é 54J, em corpos de prova cuja seção útil seja 10x10mm. A norma sugere que na utilização de um corpo de prova subsize a correção da energia mínima absorvida deve ser ajustada através de uma relação diretamente proporcional a redução da área da seção útil. Assim, como neste trabalho utilizaram-se corpos de prova de 10x5mm a energia mínima a ser absorvida passou a ser 27J [37].

Tabela 15 - Avaliação da resistência ao impacto Charpy, -40°C, dos aços S31803 e S32304 solubilizados a 1000°C. Entalhe foi feito na direção de laminação.

| Amostras<br>10x5mm<br>TT e LQ 1000°C | Aço           | Energia (J)                  |              |             |
|--------------------------------------|---------------|------------------------------|--------------|-------------|
|                                      |               | Mínima<br>absorção<br>(A923) | Média        | Desv.Pad    |
|                                      | <b>S31803</b> | <b>27,0</b>                  | <b>96,6</b>  | <b>20,4</b> |
|                                      | <b>S32304</b> | <b>-</b>                     | <b>114,1</b> | <b>24,8</b> |

Após a realização deste ensaio percebe-se que não houve a ruptura completa de nenhum dos corpos de prova. Além disso, a energia absorvida foi bem superior ao estabelecido por norma para ambos os aços caracterizando ausência de fases deletérias. O aço S31803 apresentou uma absorção de energia inferior ao S32304. A análise das curvas de tração da Figura 59 evidencia menor área sob a curva para o aço S31803.

A Tabela 16 mostra a absorção de energia comparativa entre os aços S31803 e S32304 após a precipitação dos Cr<sub>2</sub>N. Percebe-se um decréscimo da absorção de energia bem acentuado para ambos os AID. Isto deixa evidente que a precipitação de nitreto tem um forte impacto na absorção de energia. Para o S31803 a absorção de energia passou a ser aproximadamente 51% do valor da amostra solubilizada do mesmo aço. Já o aço S32304 passou a absorver aproximadamente 53% do valor da amostra solubilizada. A Figura 48 e a Figura 54 mostram que a precipitação de nitretos no aço S31803 é maior, 0,86% contra 0,55% do aço S32304. Sendo assim, era de se esperar que o aço S31803 absorvesse proporcionalmente bem menos energia, entretanto a diferença da absorção em relação à amostra solubilizada não foi

diretamente proporcional à quantidade de nitretos precipitados mostrando que outros fatores continuam atuando nestes aços.

Tabela 16 - Avaliação da resistência ao impacto Charpy,  $-40^{\circ}\text{C}$ , dos aços S31803 e S32304 tratados termicamente a  $700^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos. Entalhe foi feito na direção de laminação.

| Amostras<br>10x5mm<br>TT $700^{\circ}\text{C}$ | Aço           | Energia (J)                  |             |            |
|--|---------------|------------------------------|-------------|------------|
|  |               | Mínima<br>absorção<br>(A923) | Média       | Desv.Pad   |
|  | <b>S31803</b> | <b>27,0</b>                  | <b>49,6</b> | <b>2,2</b> |
|  | <b>S32304</b> | -                            | <b>60,5</b> | <b>5,6</b> |

Outro ponto interessante é que mesmo após a precipitação  $\text{Cr}_2\text{N}$  e a redução em torno de 50% da absorção de energia, ambos os aços permanecem com absorção de energia acima do valor mínimo estabelecido na norma ASTM A923. Neste caso a utilização indiscriminada da norma, sem a análise metalográfica, levaria a conclusão que o aço teria ausência de fases deletérias, o que não é verdade. Diferentemente das amostras solubilizadas a  $1000^{\circ}\text{C}$  todos os corpos de prova sofreram ruptura completa.

A explicação para essa redução da absorção de energia para ambos os aços pode ser similar ao que foi observado por Krajcarz., [58]. Após a realização dos ensaios Charpy, em temperatura ambiente, com um aço *lean* duplex S32202, o tamanho dos *dimples* variavam na condição padrão da amostra e na condição de tratada termicamente para favorecer a precipitação de nitretos. Nas amostras em que a precipitação de nitretos ocorreu, os *dimples* eram muito menores. Além disso, os *dimples* eram alinhados no sentido de laminação, até mesmo revelando a microestrutura duplex, o que não acontecia para a amostra sem a precipitação dos nitretos. O impacto da precipitação de nitretos na redução da resistência ao impacto pode ser explicado pelo seguinte fenômeno: primeiramente nas amostras com precipitação de nitretos havia mais regiões para a nucleação de vazios, pois as partículas, de forma geral, atuam como regiões para a nucleação de vazios. Esta alta densidade de regiões de nucleação de vazios acelera a coalescência dos vazios, pois a energia necessária para que dois vazios vizinhos coalesçam é menor se os vazios estiverem mais próximos [58].

A Tabela 17 apresenta a evolução da área frágil em relação à área dúctil quando os AID passam do tratamento de solubilização a 1000°C para o tratamento térmico a 700°C.

Tabela 17 - Comparativo entre a área frágil/área ductil após os ensaios Charpy.

|        |          | TT 1000°C                     |                                   |                                   |                            | TT 700°C (60')                |                                   |                                   |                               |
|--------|----------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
|        |          | Área total<br>mm <sup>2</sup> | Área<br>Frágil<br>mm <sup>2</sup> | Área<br>Dúctil<br>mm <sup>2</sup> | Área Frágil/<br>Área Total | Área total<br>mm <sup>2</sup> | Área<br>Frágil<br>mm <sup>2</sup> | Área<br>Dúctil<br>mm <sup>2</sup> | Área<br>Frágil/<br>Área Total |
| S32304 | Média    | 40,00                         | 5,24                              | 34,76                             | 0,13                       | 40,00                         | 14,66                             | 25,34                             | 0,37                          |
|        | Desv.Pad | -                             | 1,88                              | 1,88                              | 0,05                       | 0,00                          | 2,37                              | 2,37                              | 0,06                          |
| S31803 | Média    | 40,00                         | 6,65                              | 33,35                             | 0,17                       | 40,00                         | 17,25                             | 22,75                             | 0,43                          |
|        | Desv.Pad | -                             | 2,72                              | 2,72                              | 0,07                       | 0,00                          | 2,10                              | 2,10                              | 0,05                          |

Houve incremento da relação área frágil/área dúctil após a precipitação dos Cr<sub>2</sub>N.

#### 4.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

##### 4.4.1 DL-EPR

A técnica de DL-EPR foi proposta inicialmente para a detecção do grau de sensitização dos aços austeníticos. Em seguida, derivações desta técnica foram criadas com objetivo de adequá-la para outros aços. Para tal, diversos parâmetros foram propostos contemplando variações na velocidade de varredura do ensaio, diferentes combinações de eletrólitos, temperatura e etc. Até o presente momento, não há qualquer recomendação da norma ISO 12732:2006(E) quanto às condições operacionais do ensaio para aços AID S31803, tampouco para os aços lean duplex S32304 embora haja recomendação de que soluções de HCl possam ser utilizadas para aço super duplex [27].

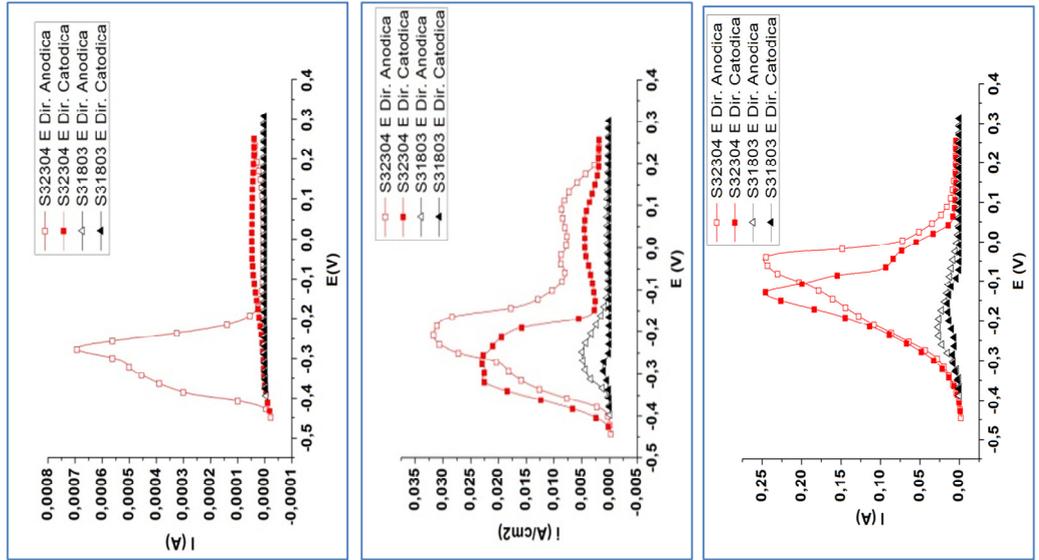
Neste trabalho, a técnica foi adaptada para avaliar comparativamente a estabilidade dos filmes passivos dos aços S31803 e S32304. Ou seja, qual seria o impacto do Mo no aço S31803. Além disso, estes aços também foram avaliados após a precipitação de Cr<sub>2</sub>N.

Leal [27], mostrou que, no AID S31803, a determinação da fase preferencialmente corroída pelo método do EPR apresentou distintos comportamentos, comparando resultados de diversos trabalhos, a depender da proporção de fases e do meio no qual ocorria a passivação [27].

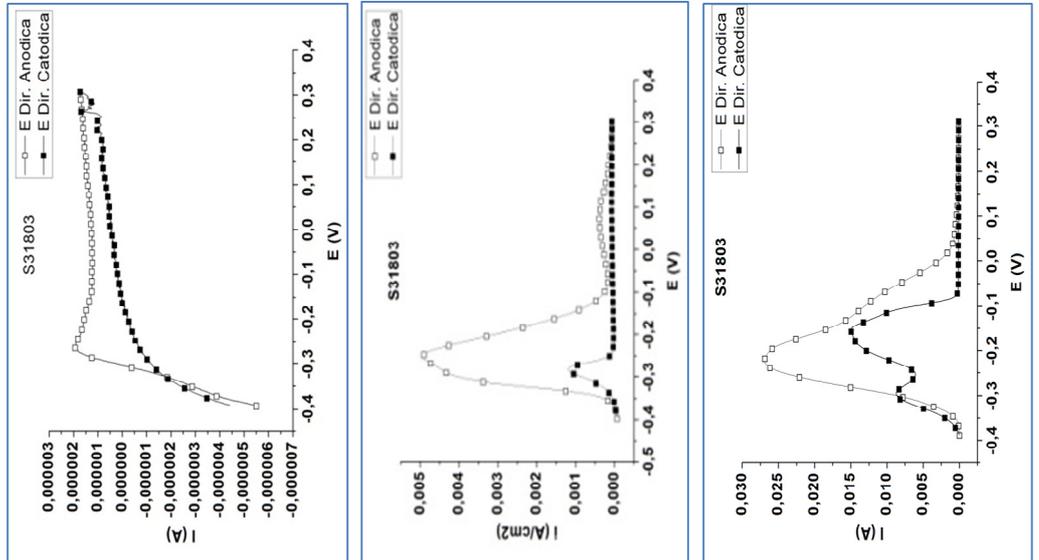
Neste trabalho realizou-se a avaliação de algumas soluções, HCl 1, 2 e 3M. Com base nos gráficos gerados na Figura 61 optou-se por um maior detalhamento das análises na solução de HCl 2M. A razão pela escolha da solução de HCl 2M foi porque em HCl 1M o aço S31803 não sofreu reativação e portanto, não seria possível identificar a fase preferencialmente corroída. Em HCl 3M a agressividade da solução foi muito alta para o aço S32304. Dessa forma também haveria dificuldade para se determinar qual das fases reativaria preferencialmente. Sendo assim, optou-se pela solução de HCl 2M. Nesta solução seria possível tanto a avaliação da estabilidade do filme passivo quanto à dissolução preferencial de uma das fases.

A análise da Figura 61 demonstra que a estabilidade do filme passivo do aço S31803 é maior. Isso já era esperado devido os múltiplos efeitos benéficos atribuídos ao Mo na resistência a corrosão localizada, na desidratação do filme passivo favorecendo a formação de um filme vítreo  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_3$  e até mesmo o efeito sinérgico da presença do Mo e N como já apresentado na seção 2.2.1. Além disso, o aço S31803 na solução HCl 2M apresenta correntes anódicas até uma ordem de grandeza superior.

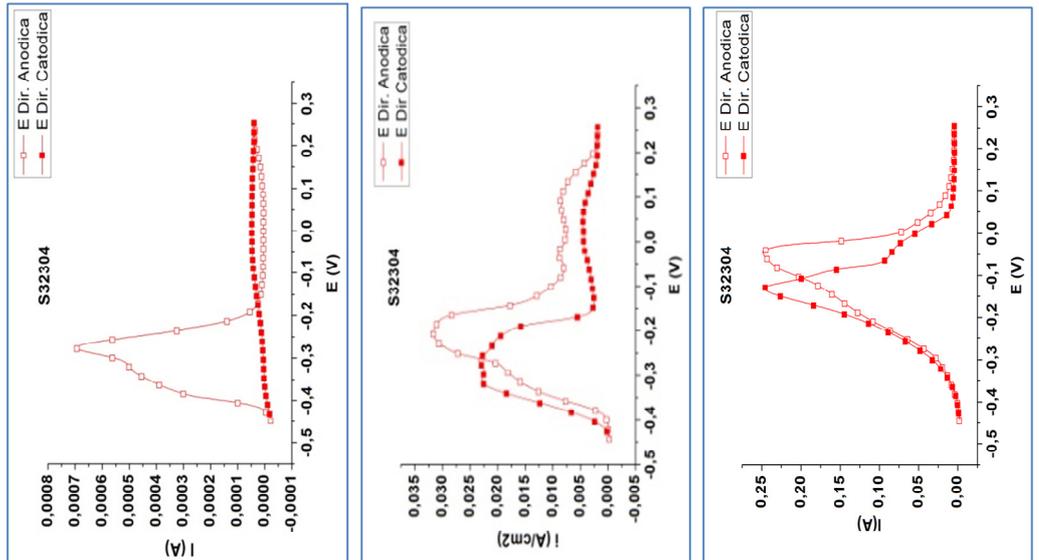
**S32304 vs S31803**



**S31803**



**S32304**



**HCl 1M**

**HCl 2M**

**HCl 3M**

Figura 61 - Comparativo da estabilidade do filme passivo dos aços S31803 e S32304 através da técnica de DL-EPR em soluções de HCl 1, 2 e 3M.

A Tabela 18 mostra o impacto do aumento da concentração do HCl no aumento do parâmetro Qr/Qa.

Tabela 18 - Avaliação das relações de carga Qr/Qa nos aços S31803 e S32304 nas soluções de HCl 1, 2 e 3M.

| Medida de Qr/Qa |             |             |
|-----------------|-------------|-------------|
| Solução         | S31803      | S32304      |
| HCl 1M          | -           | 0,20 ± 0,01 |
| HCl 2M          | 0,16 ± 0,10 | 0,74 ± 0,06 |
| HCl 3M          | 0,49 ± 0,02 | 0,82 ± 0,04 |

A partir deste parágrafo uma abordagem mais detalhada do ensaio de DL-EPR será realizada considerando a utilização da solução de HCl 2M.

A primeira observação foi que a relação de correntes Ir/Ia apresentou menor dispersão em relação a relação de cargas Qr/Qa, como mostra a Figura 62.

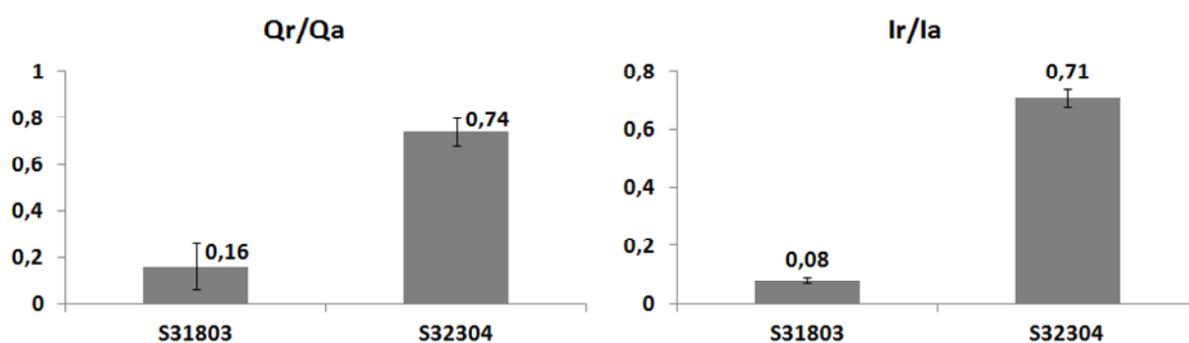


Figura 62 - Comparativo dos parâmetros Qr/Qa e Ir/Ia nos aços S31803 e S32304.

A análise das curvas da Figura 63, referente ao aço S32304, evidencia alguns pontos interessantes. Em potenciais inferiores a  $-0,1V$  percebe-se a presença de dois picos, tanto durante a ativação, na direção anódica, quanto na reativação, na direção catódica. Isto está relacionado aos diferentes potenciais em que as fases, no AID, sofrem respectivamente passivação e reativação. Na Figura 63 (b), após o ensaio completo, observa-se a dissolução preferencial de  $\gamma$ . De fato, a amostra apresenta-se bastante atacada, em ambas as fases, entretanto, percebe-se um ataque preferencial em  $\gamma$ . Essa análise baseia-se no fato de que as regiões preferencialmente atacadas não apresentavam os aspectos de continuidade, típicos de uma matriz. Como nos AID a matriz é ferrítica deduziu-se que a fase  $\gamma$  estaria sendo atacada. Esta dedução foi confirmada através da análise de composição química via EDS.

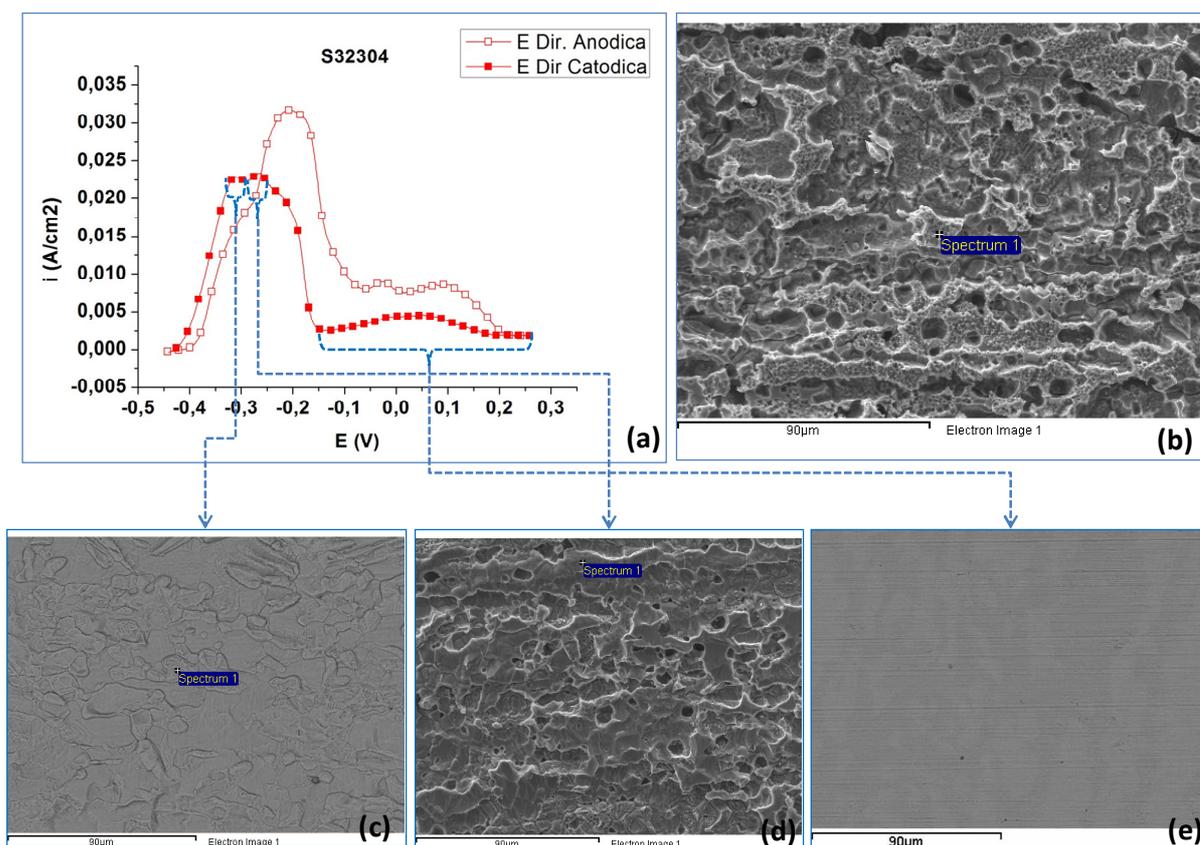


Figura 63 - (a) Curva DL-EPR do aço S32304 em HCl 2M. A imagem (b) refere-se ao ensaio DL-EPR completo. As imagens (c), (d) e (e) são referentes a amostras que foram levadas ao potencial de passivação ( $+700$  mV em relação ao  $E_{corr}$ ) por 10 minutos e posteriormente sofreram varreduras em uma faixa potenciais em torno dos picos de reativação.

Outros picos são observados, tanto durante a ativação quanto na reativação em potenciais acima de  $-0,1V$ . Estes picos apresentam intensidade de corrente muito pequena em

comparação aos demais. Leal [27], provou que a presença deste segundo pico está relacionado a presença dos  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Como neste caso a amostra está solubilizada a presença destes nitretos sequer foi identificada por microscopia ótica. Sendo assim considera-se que sua presença seja muito pequena. Por esta razão, houve apenas um leve incremento de corrente após a passivação do AID. A varredura em torno desse pico, na Figura 63 (e), mostra que nenhum ataque ocorreu. A amostra permaneceu intacta mantendo, inclusive, os riscos da lixa de polimento, anterior a inserção da amostra na solução.

A análise via EDS, após a varredura nos potenciais referentes aos picos de reativação, na Figura 63 (c) e (d) mostra que o pico mais anódico refere-se à reativação da fase  $\gamma$ . O pico de reativação mais catódico refere-se à reativação da fase  $\delta$ . Estes picos não estão completamente dissociados. Há sobreposição entre eles o que fez com que durante a varredura do pico mais catódico, identificado como reativação de  $\delta$ , não somente a fase  $\delta$  tenha sido atacada, mas também ocorresse o ataque da fase  $\gamma$ , pois neste potencial a fase  $\gamma$  já está reativada.

Quando o pico da austenita é reativado, Figura 63 (d), ocorre aumento da sua dissolução. Nesta condição, outro fenômeno favorece para que esta dissolução seja ainda mais agressiva. A formação de um par galvânico entre a fase  $\gamma$  reativada e a fase  $\delta$ , ainda passiva. Essa é a explicação do por que a Figura 63 (d) é visivelmente muito mais atacada que a Figura 63 (c).

Partindo para a análise da Figura 64, já se percebe uma diferença significativa entre a imagem (b) do aço S31803, após o ensaio completo, comparado a Figura 63 (b) do aço S32304. Neste caso percebe-se apenas uma leve dissolução da fase  $\gamma$ . Apesar da morfologia não deixar dúvidas de que foi a fase  $\gamma$  que sofreu a dissolução preferencial esta análise foi complementada e confirmada via EDS.

A fase  $\gamma$  sofreu dissolução preferencial em ambos os aços. Estes resultados mostram uma correlação com o cálculo simulado do  $\text{PRE}_N$  por fase na Tabela 9 e na Tabela 10 que também mostraram a fase  $\gamma$  como a mais susceptível a corrosão localizada.

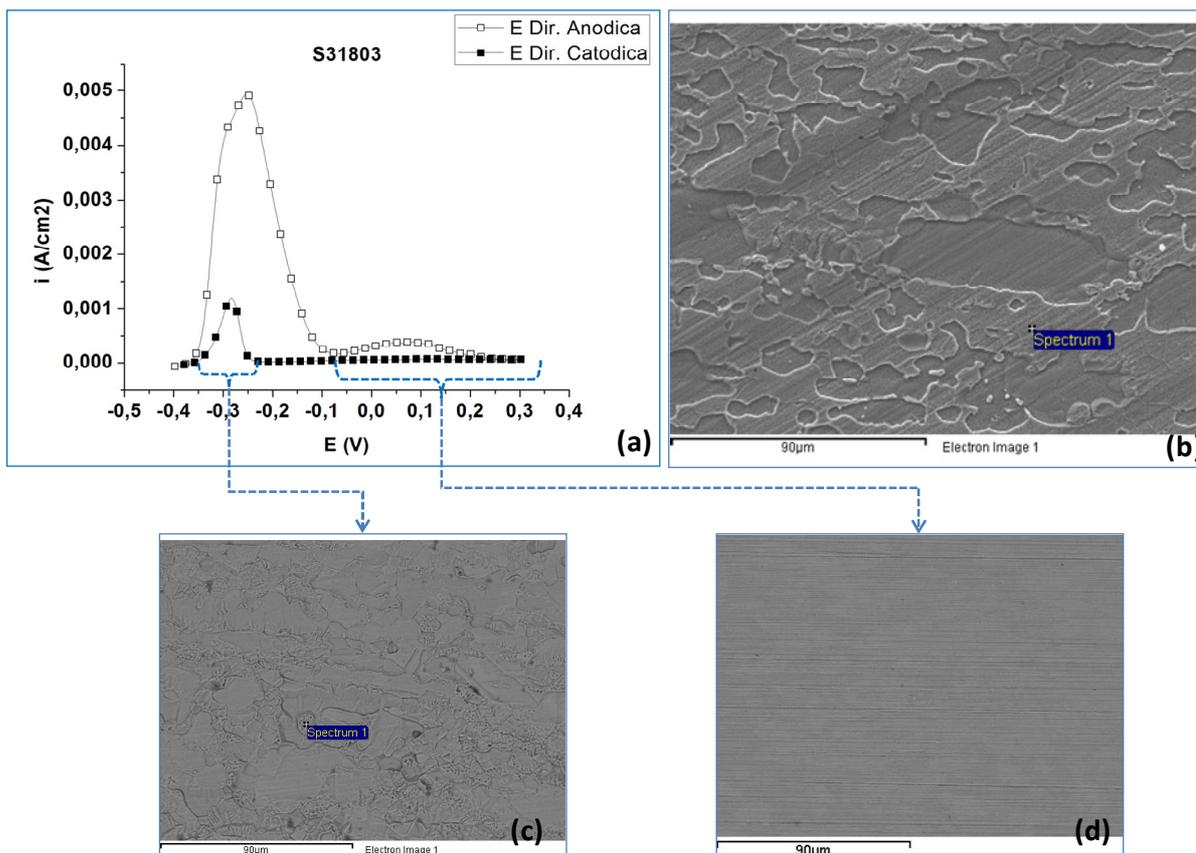


Figura 64 - (a) Curva DL-EPR do aço S31803 em HCl 2M. A imagem (b) refere-se ao ensaio DL-ERP completo. As imagens (c) e (d) referem-se a amostras que foram levadas ao potencial de passivação de +700mV em relação ao  $E_{corr}$ , por 10 minutos, e posteriormente sofreram varreduras em faixas de potenciais em torno dos picos.

A Figura 64 (c) refere-se à varredura em torno do pico de reativação. Assim como no aço S32304 a fase  $\gamma$  também foi corroída preferencialmente. Como no aço S32304 a varredura em torno do segundo pico, em potenciais superiores a -0,1V não revelou nenhum ataque preferencial como mostra a Figura 64 (d). A amostra continuou intacta. Considera-se esta como uma região de passividade.

Leal [27], também encontrou dissolução preferencial da fase  $\gamma$  no aço S31803. Além disso, Leal [27] *apud* Lo *et al.*, comentou a respeito da maior dissolução desta fase em meios com altas concentrações de HCl.

Após análise das amostras solubilizadas, a próxima etapa foi avaliar o impacto da precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  na estabilidade do filme passivo como mostrado na Figura 65 e na Figura 66.

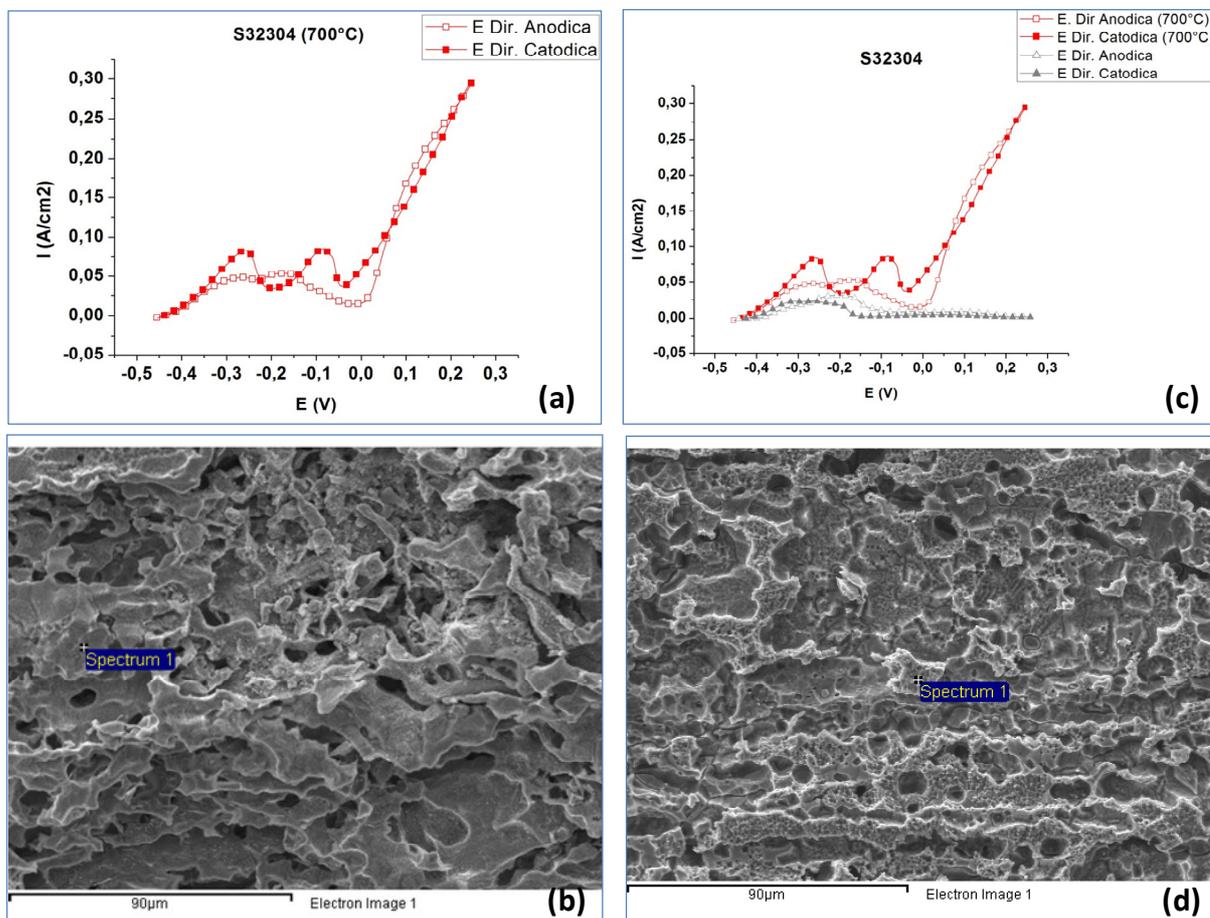


Figura 65 – As imagens (a) e (b) referem-se respectivamente, a curva DL-EPR do aço S32304 com precipitação de nitretos após tratamento térmico de 700°C por 60 min e a sua imagem obtida via MEV após o ensaio. A imagem (c) compara as curvas DL-EPR das amostras solubilizadas com as amostras submetidas à precipitação de nitretos. A imagem (d), obtida via MEV mostra o aço S32304 solubilizado, após o ensaio DL-EPR. Para os ensaios DL-EPR foi utilizada solução de HCl 2M.

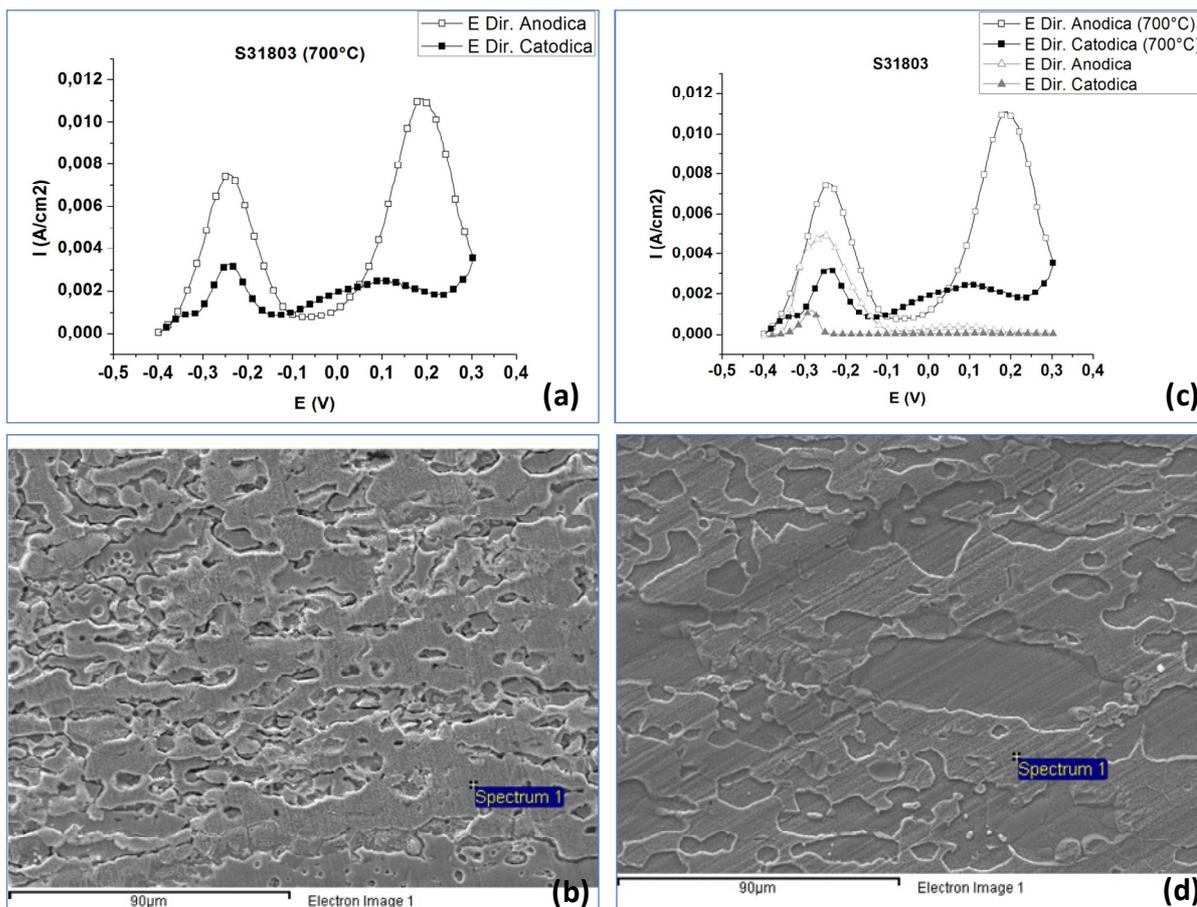


Figura 66 - As imagens (a) e (b) referem-se respectivamente, a curva DL-EPR do aço S31803 com precipitação de nitretos após tratamento térmico de 700°C por 60 min e a sua imagem obtida via MEV após o ensaio. A imagem (c) compara as curvas DL-EPR das amostras solubilizadas com as amostras submetidas à precipitação de nitretos. A imagem (d), obtida via MEV mostra o aço S31803, solubilizado, após o ensaio DL-EPR. Para os ensaios DL-EPR foi utilizada solução de HCl 2M.

O impacto negativo da precipitação de nitretos na estabilidade do filme passivo fica claro na Figura 65 e na Figura 66. Em primeira análise, para os dois AID percebe-se um incremento substancial do segundo pico de ativação. Isto entra em concordância com o que foi discutido anteriormente, ou seja, este pico está relacionado com a presença de nitretos. A Figura 65 (a) mostra, além do incremento do segundo pico, um aumento substancial da corrente após a formação do segundo pico, nos potenciais mais anódicos, semelhante à região de transpassivação de um ensaio de polarização padrão. Como após o incremento de +700 mV ao  $E_{\text{corr}}$  o aço não se encontrou passivo, o ensaio de DL-EPR perdeu completamente o significado. De outro modo, não faz sentido reativar o que já está ativo. Por esta razão, os parâmetros  $Q_r/Q_a$  não foram calculados. A análise qualitativa da Figura 65 (b) mostra um ataque intenso em toda superfície não sendo possível sequer identificar dissolução preferencial de nenhuma fase. Além disso, a Figura 65 (c) mostra que as correntes envolvidas

em toda a curva DL-EPR das amostras com precipitação de nitretos estiveram mais altas em todos os potenciais.

Na Figura 66 (a) também se percebe o incremento do segundo pico de ativação. Este pico também está associado à presença de nitretos. Após o término do ensaio, na Figura 66 (b) percebe-se um ataque muito claro nos contornos das fases  $\delta/\gamma$ . Estes contornos de fases são exatamente os locais onde ocorreram as precipitações de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Assim como no S32304, em todos os potenciais durante a varredura, as correntes relacionadas às amostras com precipitação de nitretos foram maiores do que das amostras solubilizadas. Isso pode ser visto na Figura 66 (c). O comparativo das imagens da Figura 66 (b) e (d) deixa claro o quanto a precipitação de nitretos é prejudicial à estabilidade do filme passivo. Confirmando seu efeito deletério. De qualquer forma no aço S31803 os resultados tanto das amostras solubilizadas quanto após a precipitação de nitretos são melhores. Apesar de este efeito ser principalmente devido à presença da maior quantidade de Mo no aço S31803, não se pode desconsiderar o efeito benéfico do Ni, também um pouco maior neste aço, reduzindo a dissolução em soluções redutoras como é o caso do HCl.

#### **4.4.2 Ensaio NACE TM 0284 – Avaliação da fragilização por hidrogênio**

Não foram identificadas trincas induzidas por hidrogênio em nenhuma das amostras dos aços S31803 e S32304 nem na condição solubilizada nem com nitretos precipitados.

Estes resultados estão em concordância com Sozanska et al., [59] que mostraram que o aço S31803, após ensaio NACE TM 0284 [56], não apresentou trinca induzida por hidrogênio nas amostras envelhecidas a  $700^\circ\text{C}$ , com 12% de fase  $\sigma$  [53], [59]. E também com os ensaios realizados por Moraes et al., [48], que demonstraram que, para o aço S31803 polarizado catodicamente em solução de tiosulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , a deformação plástica se revelou uma condição básica para a absorção de hidrogênio e consequentemente seu efeito deletério. Além disso, o aço duplex S31803 só foi suscetível à fragilização por hidrogênio sob polarização catódica. Como este ensaio foi realizado sem aplicação de cargas e sem polarização externa estas condições, ditas básicas, não estiveram presentes.

A aplicação de carga é importante para o fenômeno da fragilização por hidrogênio porque o transporte de hidrogênio promovido pela movimentação das discordâncias chega a ser de até quatro ordens de grandeza maior do que o fluxo de hidrogênio exclusivamente por difusão.

Quando há a presença de cargas e o material está sob polarização catódica à iniciação e propagação das trincas ocorre predominantemente na fase  $\delta$ . As trincas crescem paralela a direção de laminação. Isso pode ser explicado pela diferença de mobilidade e solubilidade nas fases  $\delta$  e  $\gamma$ . A fase  $\gamma$  pode atuar como um reservatório de hidrogênio devido à alta solubilidade dos prótons na rede CFC [48].

#### 4.4.3 Ensaio NACE TM 0177 – Avaliação da corrosão sob tensão na presença de sulfetos

Durante a realização do ensaio NACE TM 0177 a primeira grande diferença foi percebida nos primeiros minutos do ensaio. O aço S32304 ficou com a coloração escura, conforme apresentado na Figura 67. Este filme escuro na superfície do aço S32304 não foi avaliado. O aço S31803 manteve-se com aspecto metálico brilhante, típico de um aço inoxidável, até o término do ensaio, ou seja, após as 720h de duração. Neste caso, pode se afirmar que o Mo, de alguma forma, teve um papel na inibição da formação deste filme externo no aço S31803.

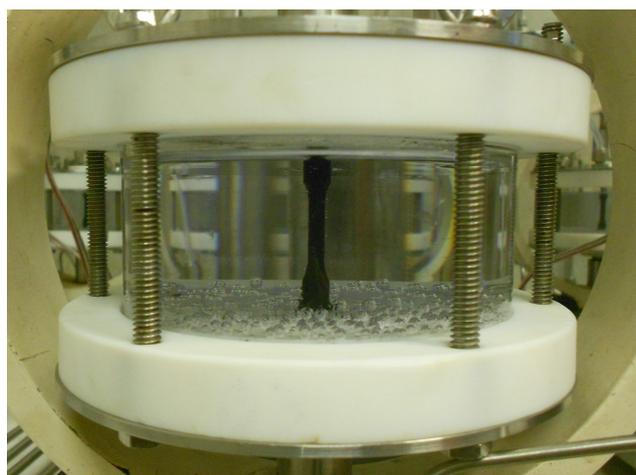


Figura 67 - Imagem do aço S32304 após imersão por 1h na solução NACE TM 0177 método A.

O ensaio NACE TM 0177 é um teste cujo resultado, em relação ao material testado, é expresso como “falhou” ou “não falhou”. Este ensaio considera que um corpo de prova falhou quando houve completa separação ou quando estes corpos de prova apresentam trincas visíveis ao aumento de 10X após as 720h do ensaio [47]. Portanto, considerando a norma NACE TM 0177, os 5 corpos de prova das amostras solubilizadas de ambos os AID foram aprovados. Não falharam e nem apresentaram trincas.

Apesar disso, após o término do ensaio percebeu-se uma diferença muito grande entre o aço S31803 e o aço S32304. Isso pode ser observado na Figura 68. Mais uma vez, percebe-se uma influência positiva destacada do Mo. Os corpos de prova do aço S31803 apresentaram, no término do ensaio, o mesmo aspecto anterior ao ensaio. Já o aço S32304 sofreu corrosão em toda extensão do corpo de prova.

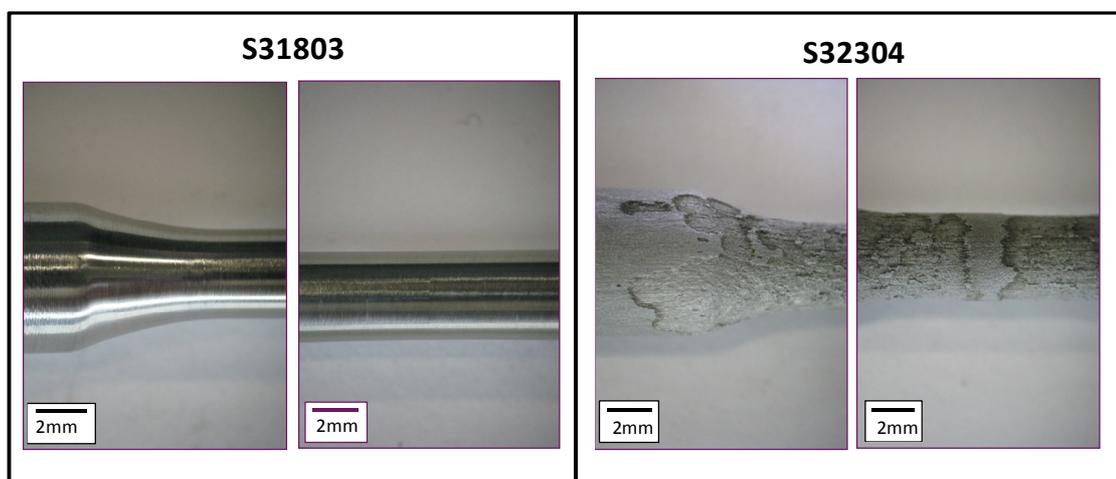


Figura 68 - Corpos de prova submetidos ao ensaio NACE TM 0177 método A por 720h. A esquerda o aço S31803 e a direita o aço S32304.

Para melhorar a visualização as amostras foram seccionadas, como mostrado na seção 3.5.2.4, e ampliadas. Os resultados são apresentados na Figura 69

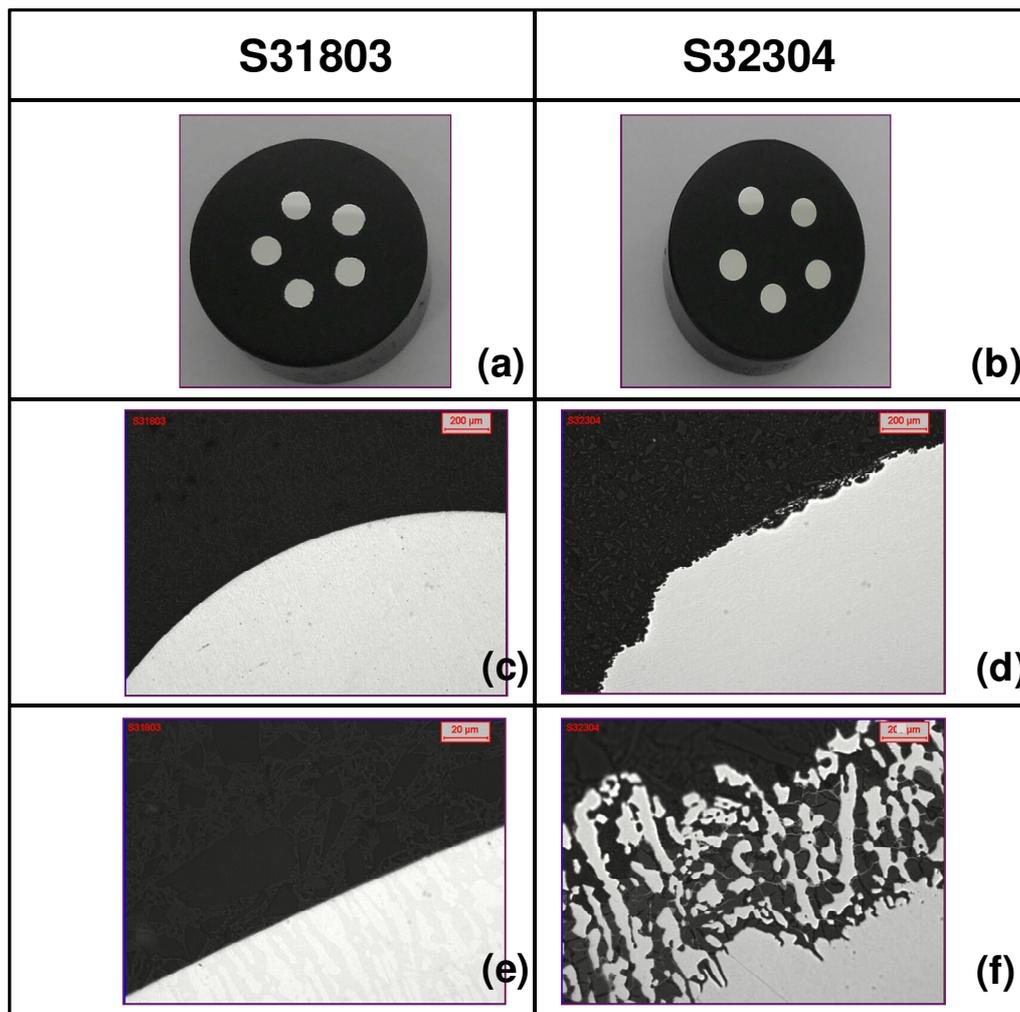


Figura 69 - Análise da região do comprimento útil dos corpos de prova dos aços S31803 e S32304, após o ensaio NACE TM 0177 método A. A coluna a esquerda é do aço S31803. As imagens (c) e (e) estão com aumentos de 50 e 500X respectivamente. A coluna a direita é do aço S32304. As imagens (d) e (f) estão com aumentos 50 e 500X respectivamente. As amostras foram polidas mecanicamente e não foram submetidas a nenhum ataque.

Percebe-se que no aço S31803 não houve nenhuma evidência de corrosão na amostra. A superfície externa, mesmo com a ampliação de 500X, apresentou aspecto muito homogêneo como mostra a Figura 69 (e). Já o aço S32304 apresentou dissolução acentuada, como mostra a Figura 69 (f), além disso, percebeu-se uma aparência de dissolução seletiva de uma das fases. Para tentar identificar em qual das fases houve a corrosão seletiva foi realizada análise via EDS, como mostra a Figura 70.

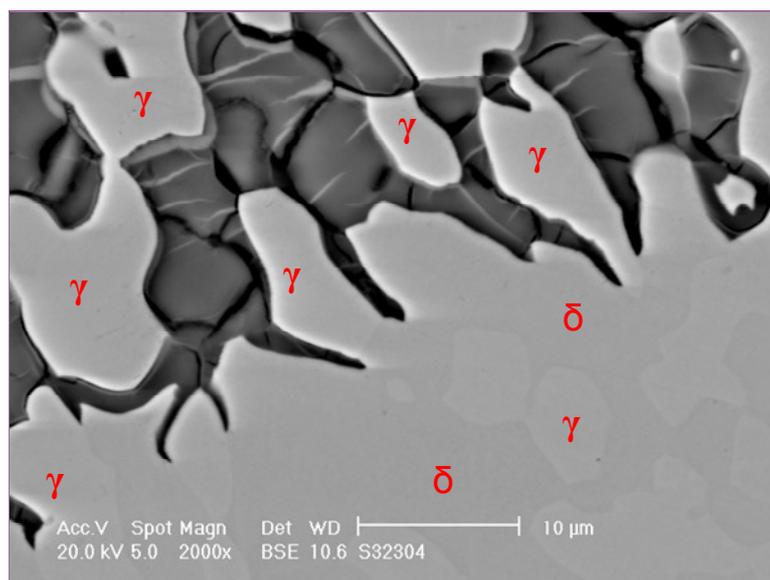


Figura 70 - Imagem do aço S32304, após o ensaio NACE TM 0177 método A, obtida via MEV, com detector BSE e aumento de 2000X. A identificação das fases  $\delta$  e  $\gamma$  foi realizada via EDS. Esta análise evidencia que a fase remanescente foi à fase  $\gamma$ .

A análise via EDS mostrou, conforme a Figura 70, que houve a corrosão seletiva da fase  $\delta$ . Esta conclusão foi baseada na presença de uma fase remanescente, ou seja, a fase  $\gamma$ . Até o momento, tanto os cálculos de  $PRE_N$  quanto o ensaio de DL-EPR apontaram a fase  $\gamma$  como a fase mais suscetível a corrosão. Entretanto, não se pode fazer essa comparação de forma direta. Primeiro, as soluções envolvidas são distintas. As correlações do  $PRE_N$  são em geral realizadas em soluções de NaCl como mostra a Figura 20 e a Figura 21. Já no ensaio DL-EPR realizado neste trabalho, utilizou-se solução de HCl 2M. Quando se trata de uma avaliação de corrosão o sistema, que é composto por metal e solução deve ser avaliado. A mudança da solução logicamente altera o sistema e pode trazer resultados completamente distintos.

Dissolução seletiva na fase  $\delta$  do aço lean duplex S32101 também foi relatada no trabalho de Johanson and Pettersson., [60], na solução NACE TM 0177 método A. Este fenômeno pode ser observado na Figura 71. Ensaio também foram realizados sem aplicação de carga, nesta mesma solução, e a dissolução seletiva da fase  $\delta$  permaneceu. Desta forma, conclui-se que a dissolução seletiva, neste caso, não está associada à carga aplicada.

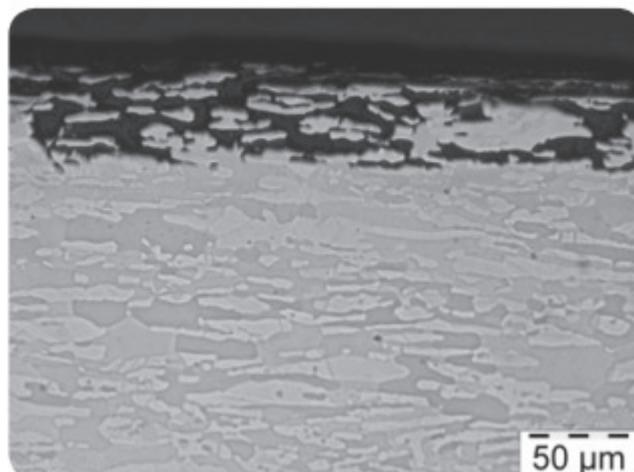


Figura 71 – Corrosão seletiva da fase  $\delta$  do aço *lean* duplex S32101 após ensaio NACE TM 0177 método A com 0,15 bar de  $H_2S$ , adaptado de [60].

No ensaio NACE TM 0177 método A houve dissolução seletiva da  $\delta$  do aço S32304. Portanto a fase  $\delta$  atuou como anodo e a fase  $\gamma$  como catodo. Já foi comentado que a fase  $\gamma$  pode atuar como um reservatório de hidrogênio devido à alta solubilidade dos prótons na rede CFC [48]. Se o contrário tivesse ocorrido, ou seja, a fase  $\delta$  tivesse atuado como o catodo e a fase  $\gamma$  como anodo poderia ter havido um risco maior de trinca induzida por hidrogênio na fase  $\delta$  o que poderia aumentar a favorabilidade a uma corrosão sob tensão. Isto porque a solubilidade do hidrogênio na fase  $\delta$  é menor e a difusão é bem superior a da fase  $\gamma$  o que favorece a trinca induzida por hidrogênio.

## 5 CONCLUSÕES

O Mo influenciou o diagrama de fases aumentando a estabilidade da fase  $\delta$  deslocando a temperatura de 50/50%  $\delta/\gamma$  para menores temperaturas. Além disso, aumentou os intervalos de temperatura com possibilidades termodinâmicas de precipitação de fases  $\sigma$  e nitretos.

O Mo atua como endurecedor por solução sólida substitucional. Este fenômeno foi responsável pela maior dureza e conseqüentemente os parâmetros LE e LR no aço S31803.

O Mo diminuiu a cinética de precipitação de nitretos. A presença deste elemento estabilizou a fase  $\delta$  evitando sua transformação em  $\gamma_2$  durante a precipitação dos nitretos. Sendo assim a precipitação dos nitretos aumentou em função do tempo de encharque na temperatura de 700°C. Este resultado foi divergente no aço S32304. Neste aço o crescimento dos nitretos ficou estável com leve tendência a decrescer em função do tempo de encharque à 700°C provavelmente devido redissolução desta fase em  $\gamma_2$ .

Os elementos Mo e Ni atuaram na estabilização da fase  $\gamma$  mantendo a temperatura de Md30 sempre menor no aço S31803 reduzindo, assim o risco de transformação martensítica. O efeito da transformação martensítica induzida por deformação no aço S32304 aumentou o alongamento total deste aço.

A técnica de DL-EPR mostrou claramente a influência do Mo no aumento da estabilidade do filme passivo e conseqüentemente a resistência à corrosão do aço S31803. Em solução de HCl 2M o aço S31803 apresentou  $Q_r/Q_a$  de 16% enquanto que o aço S32304 apresentou  $Q_r/Q_a$  de 74%. As correntes anódicas no aço S31803 ficaram uma ordem de grandeza menor que no aço S32304. Além disso, este ensaio mostrou que a fase  $\gamma$  foi preferencialmente dissolvida em ambos os aços. Este resultado foi concordante com a simulação dos  $PRE_N$  por fase, ou seja, mostrou que a fase  $\gamma$  seria menos resistente a corrosão localizada.

O ensaio de DL-EPR também mostrou que a precipitação de nitretos promoveu ampla desestabilização do filme passivo de ambos os AID. O Mo contido no aço S31803 reduziu este impacto, entretanto em ambos os aços os efeitos deletérios da precipitação de nitretos também foram confirmados.

Os aços S31803 e S32304 foram imunes à fragilização por hidrogênio no ensaio NACE TM 0284. Neste ensaio não se percebe nenhum impacto relevante do Mo.

Os aços S31803 e S32304 não falharam no teste NACE TM 0177. Isto significa que são resistentes a corrosão sob tensão. Entretanto, ao contrário do aço S31803, o aço S32304 sofreu corrosão superficial. Assim, percebe-se o efeito benéfico do Mo evitando a corrosão do aço S31803. A análise mais aprofundada da corrosão do aço S32304 mostrou que a fase ferrita sofreu dissolução seletiva.

Os resultados mostraram que existem desvios entre o percentual de fases simulado no software ThermoCalc e medidos por microscopia ótica. Alguns destes desvios podem estar relacionados ao fato de não haver abordagem cinética na simulação.

Observou-se que os ensaios de dureza não são sensíveis as precipitações de nitretos.

Os valores mínimos de absorção de energia estabelecidos na norma ASTM A923 podem negligenciar a presença dos nitretos de cromo. Mesmo assim este ensaio mostrou a redução significativa, em torno de 50%, da energia absorvida. Caracterizando a fase nitreto como deletéria as propriedades mecânicas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PETROLEO BRASILEIRO S.A. **Plano de Negócios e Gestão 2012-2020**. Petrobras. Rio de Janeiro. 2012.
2. CRUZ, P. O maior desafio do país. **Exame**, São Paulo, v. 46, n. 1019, p. 40-54, Junho 2012.
3. CHARLES, J.; CHEMELLE, P. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends. In: CHARLES, J. **Duplex stainless steel**. Beaune: EDP sciences, 2010. p. 29-82.
4. SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Material Science and Engineering**, A 444, 28 Agosto 2006. 271-276.
5. GENET, M.; ORBAN, C. **Steel, Alloys and Stainless**. Duplex Stainless Steel. Beaune: EDP Sciences. 2010. p. 5-28.
6. TECHNIP. **Flexible pipes**. Technip. Paris. 2012.
7. COELHO, S. et al. **Corrosion Resistant Alloy for Ultra Deep Water Petroleum Production Applications**. Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Rio de Janeiro.
8. SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. In: SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, v. 2, 1996.
9. GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
10. DONIK, C. et al. Initial oxidation of duplex stainless steel. **Applied surface science**, Slovenia, 13 March 2009. 7056-7061.
11. JUNIOR, R. C. **Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2012.
12. INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION (IMOA). **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel**. Second Edition. ed. London: International Molybdenum Association (IMOA), 2009.
13. ASSIS, K. S. **Aspectos metalúrgicos e susceptibilidade à corrosão localizada do aço inoxidável superduplex UNS S32760**. Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE. Rio de Janeiro, p. 1-144. 2011.
14. OLIVEIRA, T. R. D. **Comportamento de juntas soldadas de aço inoxidável duplex**

- UNS S31803 com teores variados de níquel no metal depositado.** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 1994.
- 15 CLAYTON, C. R. A Bipolar Model of The Passivity of Stainless Steel - III. The Mechanism of Molybdates Formation and Incorporation. **Corrosion Science**, New York, 18 August 1988. 881-898.
- 16 MERRELLO, R. et al. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steel, Cadiz, p. 909-921, 5 August 2002. ISSN 0010-938X.
- 17 GALLO, G.; EDMONSON, J. The effect of Molybdenum on Stainless Steel and Naphthenic Acid Corrosion Resistance. **NACE International Corrosion 2008 Conference & Expo**, 2008.
- 18 MESQUITA, T. J. et al. Lean duplex stainless steels - The role of molybdenum in pitting . corrosion of concrete reinforcement studied with industrial and laboratory castings. **Materials Chemistry and Physics**, n. 132, 2012. 967-972.
- 19 CLAYTON, C. R.; LU, Y. C. A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition. **Journal of The Electrochemical Society**, 26 July 1985. 2465-2473.
- 20 LU, Y. C.; CLAYTON, C. R.; BROOKS, A. R. A Bipolar Model of The Passivity of Stainless Steels - II. The Influence of Aqueous Molybdate. **Corrosion Science**, 18 october 1988. 863-880.
- 21 HASHIMOTO, K.; ASAMI, K.; TERAMOTO, K. An X-ray Photo-Electron Spectroscopy Study on The Role of Molybdenum In Increasing The Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steels in HCl. **Corrosion Science**, Sendai, 15 Março 1978. 3-14.
- 22 OLSSON, C.-O. A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. **Corrosion Science**, Great Britain, 37, 1995. 467-479.
- 23 KIM, S.-B.; PAIK, K.-W.; KIM, Y.-G. Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steel. **Materials Science & Engineering A**, 13 November 1997. 67-74.
- 24 WILLENBRUCH, R. D. et al. An XPS and Electrochemical Study of The Influence of Molybdenum and Nitrogen on The Passivity of Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, 1990. 179-190.
- 25 YOUNG, M. C. et al. Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel welds.

- Materials Chemistry and Physics**, 91, 2005. 21-27.
- 26 ZANOTTO, F. et al. Stress corrosion cracking of LDX 2101 duplex stainless steel in chloride solutions in the presence of thiosulphate. **Corrosion Science**, v. 80, p. 205-212, November 2013. ISSN 0010-938X.
- 27 LEAL, P. H. M. **ANÁLISE DA TÉCNICA DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIOCINÉTICA EM DUPLO LOOP (DL-EPR) APLICADA A AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX: LIMITAÇÕES E POTENCIALIDADES**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2013.
- 28 CHARLES, J. et al. **Duplex stainless steel recently enlarged offer including a focus on the new lean duplex grades: a review paper**. Aperam South America. Isbergues. 2012.
- 29 CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. Quinta Edição. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- 30 DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2ª Edição. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1981.
- 31 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, 1982.
- 32 NILSSON, J.-O.; CHAI, G. **The physical metallurgy of Duplex Stainless Steels**. Duplex Stainless Steel. Beaune: EDP Sciences. 2010. p. 369-389.
- 33 WEI, Z. et al. Study of Mechanical and Corrosion Properties of a Fe-21.4Cr-6Mn-1.5Ni-0.24N-.6Mo duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, 25 July 2008. 501-504.
- 34 OLIVEIRA, T. R. D. **Comportamento de juntas soldadas de aço inoxidável duplex UNS S31803 com teores variados de níquel no metal depositado**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 72. 1994.
- 35 SANTOS, M. R. D. **Efeito do Nitrogênio e do Cobre na Formação de Martensita em Aços Inoxidáveis Austeníticos e sua Influência sobre o Fenômeno de Delayed Cracking**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 33-34. 2008.
- 36 PICKERING, F. B. Physical metallurgy of stainless steel developments. **International Metals Reviews**, Sheffield, December 1976.
- 37 ASTM INTERNATIONAL. **A923 - 08 Standard Test Methods for Detection of Detrimental Intermetallic phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steel**. ASTM

- International. Pennsylvania. 2008.
- 38 WEBER, L.; UGGOWITZER, P. J. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. **Materials Science & Engineering**, 17 January 1997. 222-229.
- 39 JONES, D. A. Principles and prevention of corrosion. second. ed. Reno: Prentice Hall, 1996. Cap. 7, p. 200-211.
- 40 ISO 12732. **Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)**. ISO. Switzerland. 2006.
- 41 ASSIS, K. S. et al. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 59, p. 71-80, February 2012. ISSN 0010/938X.
- 42 AMADOUU, T.; BRAHAM, C.; SIDHOM, H. Double Loop Eletrochmical Potentiokinetic Reactivation Test Optimizattion in Checking of Duplex Sainless Steel Intergranular Corrosion Susceptibility. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35A, October 2001.
- 43 GARCIA, R. R. A. **Estudo da corrosão do aço superduplex UNS S32705 com diferentes proporções ferrita/austenita em soluções ácidas contendo cloretos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2012.
- 44 CHAVES, R. et al. Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, 19 August 2005. 1842-1846.
- 45 JONSTA, P. et al. **Evaluation of duplex steel resistance to sulfide stress cracking using tensile test and four point bending test**. Metal 2012. Brno: [s.n.]. 2012.
- 46 GARCIA, L. A. et al. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. **Electrochimica Acta**, Rio de Janeiro, v. 46, p. 3879-3886, February 2001. ISSN 0013/4686.
- 47 INTERNATIONAL, N. **Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H2S Environments**. NACE International. Houston. 1996. (1-57590-036-X).
- 48 MORAES, F. D.; BASTIAN, F. L.; PONCIANO, J. A. Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 e UNS-S31803 steels in a low H2S

- concentration environment. **Corrosion Science**, Rio de Janeiro, v. 47, p. 1325-1335, Setember 2004. ISSN 0010-938X.
- 49 LIU, Z. Y. et al. Stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> environment. **J Mater Sci**, 44, 14 Junho 2009. 4228-4234.
- 50 KLYK-SPYRA, K.; SOZANSKA, M. Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after sulfide stress cracking test. **Materials Characterization**, n. 56, p. 384-388, November 2005. ISSN 1044-5803.
- 51 PETTERSON, R. F.; JOHANSSON, E. **Stress Corrosion Resistance of Duplex Grades. DUPLEX STAINLESS STEEL**. Beune: EDP Sciences. 2010. p. 279-293.
- 52 BARTERI, M. et al. ENGINEERING DIAGRAMS AND SULFIDE STRESS CORROSION CRACKING OF DUPLEX STAINLESS STEEL IN DEEP SOUR WELL ENVIRONMENT. **Corrosion Science**, v. 27, p. 1239-1250, 1987. ISSN 0010/938X.
- 53 SOJKA, J. et al. Microstructural Aspects of Sulphide Stress Cracking of Duplex Stainless Steel. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 12, p. 250-256, Março 2006.
- 54 ZUCCHI, F. et al. Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions. **Corrosion Science**, 8 March 2005. 522-530.
- 55 LUU, W. C.; LIU, P. W.; WU, J. K. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel. **Corrosion Science**, 12 September 2002. 1783 - 1791.
- 56 INTERNATIONAL NACE. **Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking**. NACE International. Texas. 2003.
- 57 DENG, B. Application of modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**, n. 52, p. 969-977, June 2009. ISSN 0010-938X.
- 58 FLORENT KRAJCARZ - APERAM SOUTH AMERICA INTERNAL REPORT. **Influence of phase balance and Cr<sub>2</sub>N precipitation on HRAP DX2202 mechanical properties**. Aperam South America. [S.l.]. 2013.
- 59 SOZANSKA, M.; KLYK-SPYRA, K. Investigation of hydrogen induced cracking in 2205 duplex stainless steel in wet H<sub>2</sub>S environments after isothermal tretment at 675, 750 and 900°C. **Materials Characterization**, n. 56, p. 399-404, November 2005. ISSN 1044/5803.

- 60 OUTOKUMPU STAINLESS AB. Lean Duplex Stainless Steel Within the Oil and Gas Industry. **ACOM**, Avesta, n. 1-2011, 2011.
- 61 APERAM SOUTH AMERICA. **Soluções Sustentáveis em Aço Inoxidável para toda cadeia de Óleo e Gás**. São Paulo. 2012.
- 62 ASTM INTERNATIONAL. **A240/A240M-13c - Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. ASTM. [S.l.]. 2013.
- 63 APERAM STAINLESS EUROPE. [www.aperam.com](http://www.aperam.com), 2014. Disponível em: <[http://www.aperam.com/uploads/stainlesseurope/TechnicalDataSheet/FT\\_DX2202\\_Eng.pdf](http://www.aperam.com/uploads/stainlesseurope/TechnicalDataSheet/FT_DX2202_Eng.pdf)>. Acesso em: 03 March 2014.
- 64 ASTM INTERNATIONAL A923-08. **Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steel**. ASTM. Pennsylvania. 2008.
- 65 CHEHUAN, T. S. C. F. **Influência do aporte térmico nas transformações de fases secundárias e sua influência na resistência a corrosão de juntas de aços inoxidáveis super duplex soldadas pelo processo GMAW-P**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2013.
- 66 BSTIDAS, J. M. et al. Influence of Molybdenum on Passivation of Polarised Stainless Steels in a Chloride Environment. **Corrosion Science**, 27 March 2001. 625-633.
- 67 PARANÁ, DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECANICA UNIVERSIDADE FEDERAL DO. [demec.ufpr.br](http://demec.ufpr.br). Disponível em: <[demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/Mecanismos\\_de\\_endurecim](http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/Mecanismos_de_endurecim)>. Acesso em: 28 Março 2014.
- 68 MESQUITA, T. J. et al. Anomalous corrosion resistance behaviour of Mo-containing SS in alkaline media: The role of microstructure. **Material Chemistry and Physics**, 8 January 2011. 602-606.