

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE UMA JUNTA SOLDADA DE UM  
AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX COM A UTILIZAÇÃO DE PROTEÇÃO  
CATÓDICA.

**Raphael Aragonês Leite**

Dissertação para obtenção do Título de Mestre  
em Engenharia

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

RAPHAEL ARAGONÊS LEITE  
Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2009

II

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski, PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Álvaro Augusto, CENPES/PETROBRAS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann Coordenador do PPGEM no Ano 2009

Dedico este trabalho à minha mãe,  
Marise Aragonês Leite  
e ao meu pai, Hamilton Vasconcellos Leite.

## AGRADECIMENTOS

Aos Professores Dr. Afonso Reguly e Dr. Telmo Roberto Strohaecker devo meus agradecimentos pela confiança e orientação prestada.

Meus agradecimentos especiais ao D.Sc. Walmar Baptista do Cenpes/Petrobras pelo grande apoio e orientação com a parte eletroquímica dos ensaios.

Aos colegas que colaboraram de alguma forma na realização deste trabalho: Charles Kuhn, Fabrício Pinheiro dos Santos, Marlon Brandi Corrêa, Aldo Altenhofen, Rodrigo Borré, Russel Lysic, Marcio Ribeiro Antunes, Mauricio Lemos, Henrique Oliveira, Guilherme Lemos, Gabriel Dias, Jefferson Borba e a todos os colegas do LAMEF que me receberam como amigo e me acompanharam nesses anos.

A todos os professores que contribuíram na minha formação como engenheiro meus sinceros agradecimentos.

Aos meus pais, Hamilton Vasconcellos Leite e Marise Aragonês Leite; minha vó e minha irmã pelo grande apoio e incentivo para que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

À CAPES, ao LAMEF, à Petrobrás e à UFRGS pelo apoio técnico e financeiro dando condições materiais para a realização do trabalho.

*Thank you Lord.*

## RESUMO

Os aços inoxidáveis super duplex combinam excelentes propriedades de resistência à corrosão com ótimas propriedades mecânicas. Porém, a aplicação destes materiais em regime permanente se restringe a temperaturas abaixo de 280 °C, de modo a evitar fragilização. O material estudado foi o aço inoxidável super duplex de denominação UNS S32760 soldado de acordo com os procedimentos recomendados para estes materiais. Foi avaliado o comportamento em tenacidade à fratura em diferentes regiões da junta soldada. Também se estudou dois tratamentos térmicos de envelhecimento diferentes, a 550 °C por 2 h e 850 °C por 35 min, no material base, avaliando, posteriormente, o comportamento de tenacidade à fratura e a tenacidade ao entalhe Charpy. As microestruturas foram analisadas utilizando-se microscopia ótica e para a análise das fraturas dos corpos de prova ensaiados em tenacidade à fratura utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura. Foram também analisadas as fases precipitadas nos materiais tratados termicamente por difratometria de raios-x. Todas as regiões da junta soldada e os materiais de base tratados termicamente foram posteriormente avaliados quanto a tenacidade à fratura utilizando passos de carregamento por carga prescrita em água do mar sintética sob proteção catódica de -1100mV<sub>ECS</sub>. Os resultados mostraram que o comportamento da junta soldada, metal de solda e zona afetada pelo calor, foi bastante afetado pelo meio com utilização de proteção catódica, assim como o material de base tratado termicamente na temperatura de 850 °C, quando comparados à tenacidade à fratura destes materiais ao ar.

## ABSTRACT

Duplex stainless steels combine excellent corrosion resistance properties with great mechanical properties. However the temperature range for permanent application of these alloys is limited to 280°C because they can experience embrittlement as a consequence of thermal cycles. The studied material was the UNS S32760 superduplex stainless steel welded as the recommended practice. Evaluations of fracture toughness were made on different regions of the welded joint. The present work also study the influence of two different ageing heat treatments – at 550 °C for 2 h and at 850 °C for 35 min – on base material in order to evaluate its resulting fracture toughness and notch toughness utilizing charpy test. Microstructure was analyzed by optical microscopy for the heat treat base material and to the weld joint. The fractures of specimens in fracture toughness tests were analyzed by scanning electronic microscopy. X ray diffraction analyses of extracted residues of heat treated base material were studied. All the regions of weld joint and the heat treated base materials were also evaluated under possible aggressive conditions (cathodic polarization in synthetic sea water). The realized tests were the fracture toughness utilizing the step loading technique with prescribed load sequence in synthetic sea water under -1100mV<sub>SCE</sub> cathodic protection. The results shown that the welded joints fracture toughness behavior were very affected when associated with corrosion environment under cathodic protection and when heat treated at 850 °C in comparison with in air data.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XVII
1 INTRODUÇÃO .....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
2.1 Os Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Generalidades.....	20
2.2 Propriedades Mecânicas.....	24
2.3 Propriedades Físicas.....	27
2.4 Resistência à corrosão.....	28
2.5 Precipitação de fases nos aços inoxidáveis duplex .....	32
2.5.1 Fases intermetálicas .....	36
2.6 Fragilização pelo hidrogênio.....	46
3 OBJETIVOS .....	56
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57



4.1	Material como recebido .....	57
4.2	Tratamentos térmicos .....	57
4.3	Soldagem.....	58
4.4	Corpos de prova .....	58
4.5	Posicionamento do entalhe e da pré trinca de fadiga. ....	60
4.6	Caracterização Microestrutural .....	61
4.7	Quantificação das fases.....	62
4.8	Avaliação do Espaçamento Austenítico.....	62
4.9	Extração de precipitados .....	63
4.10	Difração de Raios X.....	64
4.11	Microdureza .....	64
4.12	Ensaio Charpy .....	65
4.13	Ensaio de tenacidade à fratura ao ar (K X Deslocamento) .....	65
4.14	Integral J como tenacidade à fratura .....	65
4.15	Ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo .....	65
4.16	Fractografias .....	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.1	Caracterização Microestrutural .....	70
5.1.1	Material como recebido .....	70
5.1.2	Materiais tratados termicamente .....	73
5.1.3	Junta soldada.....	77
5.2	Quantificação de fases .....	81
5.2.1	Material como recebido e junta soldada .....	81
5.3	Avaliação do Espaçamento Austenítico.....	83
5.4	Difração de Raios –X.....	84
5.5	Microdureza .....	86
5.6	Ensaio Charpy.....	89
5.7	Ensaio de tenacidade à fratura ao ar .....	90
5.8	Ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo .....	93
5.9	Fractografias .....	101
5.9.1	Fractografias ensaio de tenacidade à fratura ao ar. ....	102
5.9.2	Fractografias ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo. ....	108
6	CONCLUSÕES .....	114
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito da quantidade de ferrita no ensaio de impacto Charpy V (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute) .....	26
Figura 2 – Resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração do íon cloreto (Welding Brazing and Soldering Vol. 6 – ASM Handbook) .....	28
Figura 4 – Diagrama esquemático TTT mostrando as diversas fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex. ASM. Specialty handbook “stainless steels”. Ohio: American Society for Metals; 1994.....	32
Figura 5 – Diagrama esquemático TTT para os aços inoxidáveis duplex e super duplex com relação a algumas ligas e sua composição química <sup>(16)</sup> .....	33
Figura 6- Curvas TTT mostrando a redução de resistência ao impacto em 50% em relação ao material solubilizado e resfriado em água para quatro ligas duplex comerciais diferentes. ( <a href="http://www.outokumpu.com/stainless">http://www.outokumpu.com/stainless</a> -acessado em 08/11/2007) .....	34
Figura 7 - Diagrama TTT evidenciando a formação de algumas fases intermetálicas para o material UNS S 32750 conhecido comercialmente pelo nome de SAF 2507. Estas curvas indicam 1% de fração volumétrica de precipitados <sup>(17)</sup> .....	34
Figura 8 - Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura para a fase ferrítica e austenítica <sup>(25)</sup> .....	42
Figura 9 – Curva TTT para a formação da fase sigma para dois aços diferentes. O número 1.4501 corresponde a liga do AISD de designação UNS S 32760 e o número 1.4462 corresponde a liga do AID de designação UNS S 31803 <sup>(27)</sup> .....	44
Figura 10 – Variação do coeficiente de difusão do hidrogênio com a temperatura para os aços carbono, duplex e austenítico <sup>(46)</sup> .....	49
Figura 11- Esquema da junta empregada. ....	58

Figura 12 - Dimensões do compacto de tração para o metal de base e materiais tratados termicamente, espessura de 10mm. ....	59
Figura 13 - Dimensões do compacto de tração para o metal de solda e zona termicamente afetada, espessura de 8mm. ....	60
Figura 14 – Representação esquemática dos corpos de prova do material de base (MB), metal de solda (S) e zona termicamente afetada (ZTA) em relação à direção de laminação da chapa.....	61
Figura 15 – Desenho esquemático do sistema de filtragem a vácuo. ....	64
Figura 16 - Desenho do projeto do equipamento para ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo por carga prescrita. ....	68
Figura 17 – Equipamento fabricado .....	68
Figura 18 - Microestrutura típica do aço inoxidável super duplex com matriz ferrítica em escuro com ilhas de austenita em branco. Ácido oxálico 10% .....	71
Figura 19 - Grãos da austenita revelados com um ataque mais acentuado, material como recebido. Ácido Oxálico 10% .....	71
Figura 20 - Material de base como recebido. Grãos ferríticos ultrafinos revelados em escuro. KOH 56% .....	72
Figura 21 – Material de base como recebido. Behara. ....	72
Figura 22 – Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco, matriz ferrítica em colorido e fase sigma em marrom. KOH 56%. ....	74
Figura 23 - Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco, matriz ferrítica em colorido e fases sigma em marrom. KOH 56%. ....	74
Figura 24 - Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco, matriz ferrítica em colorido e fase sigma em marrom. KOH 56% .....	75
Figura 25 - Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco e matriz ferrítica transformada em fase sigma (marrom). KOH 56%. ....	75

Figura 26 - Material tratado termicamente a 550 °C, ilhas de austenita em branco e matriz ferrítica em tonalidade mais escura revelando os grãos ultra finos. KOH 56% .....	76
Figura 27 - Material tratado termicamente a 550 °C, ilhas de austenita em branco e matriz ferrítica em tonalidade mais escura revelando os grãos ultra finos. KOH 56%.....	76
Figura 28 – Zona termicamente afetada junto a zona de ligação da junta soldada do AISD. Groesbeck modificado.....	78
Figura 29- Contornos de grão ferríticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas. Groesbeck modificado .....	78
Figura 30 - Contornos de grão ferríticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas. Groesbeck modificado. ....	79
Figura 31 - Contornos de grão ferríticos e ferríticos-austeníticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas . NaOH 20%. 79	79
Figura 32 - Contornos de grão ferríticos e ferríticos-austeníticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas. NaOH 20%..	80
Figura 33 - Região dos passes de enchimento e de reforço da zona fundida. Groesbeck modificado.....	80
Figura 34 – Região do passe de raiz da zona fundida. Aumento de 200x. KOH 56% .....	81
Figura 35 – Espectro de difração do material de base do AISD UNS S 32760 tratado termicamente a 850°C por 35 minutos.....	85
Figura 36 - Fases identificadas no aço UNS S32760 (metal de base) tratado termicamente a 550°C por 2 horas. ....	86
Figura 37 – Perfil de microdureza ao longo da junta soldada. ....	87
Figura 38 – Energia absorvida em ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente e dureza Rockwell B de amostras de AID solubilizado e envelhecido a 475°C nos tempos indicados <sup>(62)</sup> .....	89
Figura 39- Ensaio de tenacidade à fratura. ....	92

Figura 40 - Procedimento executado para validação do $K_{IEAC}$ referente aos corpos de prova da ZTA.....	97
Figura 41 - Procedimento executado para validação do $K_{IEAC}$ referente aos corpos de prova do metal de solda (MS).....	98
Figura 42 - Procedimento executado para validação do $K_{IEAC}$ referente ao corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850°C.....	99
Figura 43 - Corpo de prova do material de base rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar. ....	103
Figura 44-Superfície de fratura do corpo de prova do metal de base como recebido. ....	103
Figura 45 - Corpo de prova do material de base tratado termicamente a 550 °C rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.....	104
Figura 46 - Superfície de fratura do corpo de prova do material de base tratado termicamente a 550 °C no ensaio de tenacidade a fratura ao ar. ....	104
Figura 47 - Corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850 °C rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.....	105
Figura 48 - Superfície de fratura do corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850 °C.....	105
Figura 49 - Corpo de prova da ZTA rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar. ....	106
Figura 50 – Superfície de fratura do corpo de prova da ZTA, no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.....	106
Figura 51 - Corpo de prova do metal de solda rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar. ....	107
Figura 52 - Superfície de fratura do corpo de prova metal de solda no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.....	107
Figura 53 - Corpo de prova da ZTA 2 rompido no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo. ....	109

Figura 54 – Superfície de fratura do corpo de prova ZTA 1 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.....	109
Figura 55 - Superfície de fratura do corpo de prova ZTA 2 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.....	110
Figura 56 - Corpo de prova metal de solda 1 fraturado no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo. ....	110
Figura 57 - Superfície de fratura do corpo de prova metal de solda 1 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.....	111
Figura 58 - Superfície de fratura do corpo de prova metal de solda 2 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.....	111
Figura 59 - Corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850°C fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.....	112
Figura 60 - Superfície de fratura do corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850°C fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo. ....	112
Figura 61 – Caminho da delaminação no corpo de prova da ZTA 2 rompido no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais aços inoxidáveis duplex e super duplex comerciais (Welding Brazing and Soldering Vol. 6 – ASM Handbook) .....	23
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos principais AID e AISD comerciais. Tanto o limite de resistência como o limite de escoamento apresentam valores mínimos. (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute) .....	25
Tabela 3 – Valores de tensões permissíveis em projeto ASME em Ksi para ligas duplex em diversas temperaturas (High Performance Stainless Steel, Nickel Development Institute).....	25
Tabela 4 - Propriedades físicas dos aços inoxidáveis duplex de alta performance. (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute) .....	27
Tabela 5 – Fases observadas nos AID e AISD adaptado de Antônio Londonõ <sup>18</sup> . .....	35
Tabela 6 – Coeficiente de difusão do hidrogênio em diferentes materiais à temperatura ambiente <sup>(46)</sup> .....	50
Tabela 7 – Medidas preventivas contra a fragilização pelo hidrogênio. ....	55
Tabela 8 - Composição química do material estudado UNS S 32760.....	57
Tabela 9 – Parâmetros empregados na soldagem.....	58
Tabela 10 - Reagentes utilizados .....	60
Tabela 11 - Fração volumétrica das fases para o material de base como recebido .....	81
Tabela 12 - Fração volumétrica das fases para a zona termicamente afetada. ....	82
Tabela 13 - Fração volumétrica das fases para a zona fundida. ....	82
Tabela 14 - Espaçamento austenítico para o MB e ZTA da liga estudada.....	83
Tabela 15 – Fases identificadas no aço UNS S32760 (metal de base) tratado termicamente a 850°C por 35 minutos. ....	85

Tabela 16 – Possíveis fases no aço UNS S32760 (metal de base) tratado termicamente a 550°C por 2 horas. ....	86
Tabela 17 - Microdurezas das regiões da junta soldada. ....	87
Tabela 18 - Microdurezas nas condições tratadas termicamente e no material base como recebido. ....	88
Tabela 19 - Resultados do ensaio Charpy V a temperatura de 20°C. ....	90
Tabela 20 – Valores de tenacidade à fratura.....	93
Tabela 21- Valores medidos nos corpos de prova fraturados no ensaio em meio agressivo, resultando no fator intensidade de tensões máximo obtido. ....	94
Tabela 22 – Valores finais de tenacidade à fratura em meio agressivo.....	100



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\alpha$ :	Ferrita
$\gamma$ :	Austenita
$\alpha'$ :	Alpha prime
$\gamma_2$ :	Austenita secundária
$\sigma$ :	Sigma
$\chi$ :	Chi
$\pi$ :	pi
K:	Fator intensidade de tensões
AID:	Aços Inoxidáveis Duplex.
AISD:	Aços Inoxidáveis Super Duplex
ASME:	American Society of Mechanical Engineers
HIC:	Hydrogen-induced cracking
HISC:	Hydrogen induced stress cracking
MS:	Metal de solda
PRE:	Índice de equivalência a resistência ao pite.
ZTA:	Zona termicamente afetada

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de ligas de maior resistência à corrosão e mecânica tem sido objetivo de muitos fabricantes para atender a indústria petrolífera nos dias atuais. A escassez do petróleo e seu elevado preço possibilita a extração deste em ambientes mais agressivos, como a prospecção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas. Desta forma torna-se necessário o desenvolvimento de ligas que suportem às exigências para que os equipamentos trabalhem em condições extremamente adversas (nível de solicitação mecânica, ambiente agressivo, dificuldade de inspeção e manutenção, etc). Um dos mais modernos aços com relação à resistência à corrosão/custo no dias de hoje, e cuja demanda cresce a cada ano na indústria do petróleo, são os aços inoxidáveis super duplex. Essa nova classe de aços inoxidáveis vem substituindo os aços inoxidáveis tradicionais. Estes materiais possibilitam que os equipamentos da indústria de petróleo offshore fiquem mais leves devido à maior resistência mecânica, e com maior vida útil, favorecida pela maior resistência à corrosão.

Contudo, o uso destes materiais mais novos traz consigo à falta de experiência técnica para com esses. Em se tratando de estruturas offshore, o conhecimento do comportamento à fratura desses aços estruturais e sua relação com o ambiente de trabalho encontrado é de suma importância para a confiabilidade destas.

Os aços inoxidáveis da família duplex quando expostos a um meio agressivo (polarização catódica) em conjunto com solicitações mecânicas e microestrutura desfavorável podem vir a apresentar o fenômeno do trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (Hydrogen Induced Stress Cracking). Como o aparecimento de trincas em estruturas fabricadas com esse tipo de material pode ser inevitável, fica evidente a importância da avaliação da resistência dos materiais à propagação de trincas nos meios em que estes materiais virão a ser utilizados. A taxa de crescimento destes defeitos e o tamanho de defeito admissível na estrutura, para o material em questão, é que determinarão o tempo de vida útil de equipamentos, bem como as condições de segurança na operação destes.

Este trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento à fratura da junta soldada do aço inoxidável super duplex de denominação UNS S32760 frente a uma solução aquosa

com aplicação de proteção catódica. Adicionalmente foi avaliado o comportamento à fratura, em conjunto com o meio agressivo, do material de base tratado termicamente utilizando dois tratamentos térmicos distintos, buscando temperaturas diferentes de precipitações intermetálicas.

Foi avaliado também o comportamento à fratura destas mesmas condições citadas anteriormente, junta soldada e material de base tratado termicamente, com a ausência do meio agressivo.

A análise do comportamento apresentado pela junta soldada mostra-se importante, já que a zona termicamente afetada e a zona fundida podem apresentar susceptibilidade à fratura assistida pelo ambiente maior que para o metal base. Os materiais de base tratados termicamente podem também ter maior susceptibilidade à fratura devido ao aparecimento de fases intermetálicas de baixa tenacidade em sua microestrutura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Os Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Generalidades

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) são ligas baseadas no sistema ferro-cromo-níquel e apresentam uma estrutura mista de ferrita (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) e austenita (estrutura cristalina cúbica de face centrada). A exata quantidade de cada fase é função da composição química e do tratamento térmico. A maioria destas ligas são projetadas para conterem iguais quantidades de cada fase em sua microestrutura na condição recozida, e são caracterizadas por terem uma baixa quantidade de carbono (<0,03% em peso) incluindo adições de molibdênio, tungstênio, cobre e nitrogênio <sup>(1)</sup>. As vantagens específicas oferecidas pelos aços inoxidáveis duplex e super duplex em relação à série 300 convencional dos aços inoxidáveis são a resistência ao escoamento (aproximadamente o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos), a maior resistência ao trincamento de corrosão sob tensão por cloretos e a maior resistência à corrosão por pites <sup>(2)</sup>. Assim como a família dos aços inoxidáveis austeníticos, estes materiais não podem ser endurecidos por meio de tratamentos térmicos. Estas ligas são usadas em uma faixa de temperaturas intermediárias, (entre - 60°C a 300°C) onde resistências a ácidos e soluções contendo cloretos são requeridas. Os aços inoxidáveis duplex e super duplex requerem cuidadosos procedimentos de fabricação para se evitar a formação de fases secundárias indesejáveis e para manterem iguais proporções tanto da fase ferrítica como da austenítica.

As primeiras classificações desses aços continham aproximadamente 18% em cromo, entre 4 a 6% de níquel, e algumas vezes molibdênio. As classificações comerciais atuais contêm entre 22 a 26% de cromo, 4 a 7 % de níquel, molibdênio maior que 4,5%, 0,7% de cobre e tungstênio sendo também ligados com 0,08 a 0,35% de nitrogênio <sup>(3)</sup>. Contínuas modificações na composição destas ligas têm sido feitas para melhorar as propriedades de resistência à corrosão, usinabilidade e soldabilidade. Em particular, as adições de nitrogênio têm sido efetivas na melhora da resistência à corrosão por pites e soldabilidade.

Os aços inoxidáveis duplex comerciais podem ser divididos em cinco tipos genéricos que são:

- FE-23CR-4NI-0.1N

- FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N
- FE-25CR-5NI-2.5MO-0.17N-CU
- FE-25CR-7NI-3.5MO-0.25N-W-CU
- FE-27CR-6.5NI-5MO-0.4N

Em consideração ao primeiro dos cinco tipos genéricos dos aços inoxidáveis duplex (FE-23CR-4NI-0.1N), este grupo pode ser melhor representado pelo material 2304 ou pela denominação UNS S32304. Embora este material não apresente melhores características de resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos padrões, a liga 2304 está incluída entre os aços inoxidáveis de alto desempenho devido ao baixo carbono e o alto nitrogênio, comum aos aços inoxidáveis duplex de segunda geração. Este grupo de AID podem ser soldados e oferecem alta resistência mecânica e melhor resistência à corrosão sob tensão do que os tipos AISI 316L e AISI 317L <sup>(4)</sup>.

As ligas do segundo tipo genérico (FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N) são as mais úteis da família dos AID. A liga 2205 é uma das mais conhecidas tendo a designação UNS S 31803. Estas ligas combinam boa capacidade de conformação com boas propriedades de resistência à corrosão com um menor custo em relação aos outros tipos de AID. Esta família de ligas apresenta grande versatilidade em resistência à corrosão e facilidade de fabricação. Possuem também melhor resistência à corrosão sob tensão que o aço inoxidável austenítico AISI 316 <sup>(4)</sup>.

Os materiais da família FE-25CR-5NI-2.5MO-0.17N-CU são mais conhecidos como 25 cromo. Um desses materiais é o Ferralium 255, tendo designação UNS S 32550. Estas ligas possuem grande quantidade de cromo favorecendo uma melhor resistência à corrosão localizada quando comparadas ao do segundo tipo genérico de AID. O cromo existente nesses materiais fornece boa capacidade de resistência na presença de ácidos oxidantes. A quantidade de níquel é também aumentada para que haja um balanço com a quantidade de cromo, o que melhora também a resistência para com ácidos redutores. A grande quantidade de cromo tem a desvantagem de acelerar a cinética de precipitação de fases que deterioram as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão quando o material sofre algum ciclo térmico.

Existe também outra classe dos AID com também 25 % de cromo (FE-25CR-7NI-3.5MO-0.25N-W-CU). A alta quantidade de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio nesses materiais os levam a ter excelente resistência à corrosão, superior aos três tipos anteriores.

Este tipo genérico dos AID também possui alta resistência mecânica sendo frequentemente denominados de aços inoxidáveis super duplex. A resistência à corrosão por pites e por frestas em água do mar em temperatura ambiente é similar a liga austenítica com 6% de molibdênio. Devido à grande quantidade de elementos de liga, estes materiais podem sofrer mais facilmente com a precipitação de fases indesejáveis quando submetidos a condições de algum tratamento térmico na sua fabricação. Esses materiais são utilizados em ambientes corrosivos na indústria do petróleo, aplicações marinhas, na indústria química e da celulose. O índice de resistência à corrosão por pites (*Pitting Resistance Equivalent*) para os aços inoxidáveis super duplex tem um valor mínimo de 40. Este PRE é definido em função da composição química, sendo:

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

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

A última classe da família de inoxidáveis duplex é representada pelo material chamado de hyper duplex (FE-27CR-6.5NI-5MO-0.4N) fabricado pela empresa Sandvik. Este material segundo o fabricante apresenta as melhores propriedades de resistência à corrosão entre todas as ligas duplex até hoje comercializadas. Na página da internet do grupo de tecnologia em materiais da Sandvik [www.sandvik.com](http://www.sandvik.com)<sup>(5)</sup>, há diversos estudos com essa liga mostrando uma maior temperatura crítica de piting e de fresta em comparação com as ligas austeníticas com alto molibdênio e para com as ligas de aços inoxidáveis super duplex em meios contendo cloretos. O PRE da liga tem valor de 49, variando de apenas uma unidade na estrutura ferrítica e austenítica. Em relação à resistência mecânica, a tensão de escoamento alcança valores de 800 MPa e a resistência à tração valores de 1000 MPa, apresentando valores maiores que 25 % de alongamento no estado recozido e solubilizado. Todas essas propriedades de resistência mecânica foram medidas a temperatura ambiente. Essas ligas são recomendadas para meios contendo alta quantidade de cloretos. Podem ser utilizadas em trocadores de calor, condensadores de topo que operam em temperaturas mais altas, equipamentos que operam em meios altamente agressivos como em refinarias de petróleo e etc.

Na Tabela 1 mostram-se os principais aços inoxidáveis duplex, super duplex e hiper duplex com sua composição química e PRE próprios.

**Tabela 1-** Principais aços inoxidáveis duplex e super duplex comerciais (Welding Brazing and Soldering Vol. 6 – ASM Handbook)

FABRICANTE DO MATERIAL	CLASSE SEGUNDO FABRICANTE	COMPOSIÇÃO %							Valor Típico PRE	Classe
		Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outro			
<b>FE-23CR-4NI-0.1N</b>										
AVESTA	2304	23	4	...	0.10	...	...	25	S32304	
CLI	UR 35 N	23	4	...	0.12	...	...	25	S32304	
SANDVIK	SAF 2304	23	4	...	0.10	...	...	25	S32304	
<b>FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N</b>										
ALLEGHENY LUDLUM	AL 2205	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
AVESTA	2205	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
BOHLER	A 903	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
CLI	UR 45 N	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
KRUPP	FALC 223	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
MANNESMANN	AF22	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
NIPPON KOKAN	NKCR22	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
SANDVIK	SAF 2205	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
SUMITOMO	SM22CR	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
THYSSEN	REMANIT	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
VALOUREC	VS22	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
BRITISH STEEL	HYRESIST	22	5.5	3.0	0.16	...	...	33-35	S31803	
<b>FE-25CR-5NI-2.5MO-0.17N-CU</b>										
BOHLER	A 905	25.5	3.7	2.3	0.37	...	5.8	39	...	
CARPENTER	7-MO PLUS	27.5	4.5	1.5	0.25	...	...	37	...	
CLI	UR 47N	25	7	3.0	0.16	0.2	...	38	S31260	
CLI	UR 52N	25	7	3.0	0.16	1.5	...	38	S32550	
LANGLEY ALLOYS	FERRALIUM 225	26	5.5	3.3	0.17	2.0	...	39	S32550	
MATHER AND PLATT	ZERON 25	25	4	2.5	0.15	...	...	36	...	
SUMITOMO	DP-3	25	6.5	3.0	0.2	0.5	0.3 W	38	...	
<b>FE-25CR-7NI-3.5MO-0.25N-CU-W</b>										
KRUPP-VDM	FALC 100	25	7	3.5	0.25	0.7	0.7 W	41	S32760	
AVESTA	2507	25	7	4	0.28	...	...	43	S32750	
SANDVIK	SAF 2507	25	7	4	0.28	...	...	43	S32750	
WEIR MATERIALS	ZERON 100	25	6.5	3.7	0.25	0.7	0.7 W	41	S32760	
CLI	UR 52N +	25	6.5	3.7	0.24	1.6	...	41	S32550	
<b>FE-27CR-6.5NI-5MO-0.4N</b>										
SANDVIK	SAF 2707 HD	27	6.5	5	0.4	...	...	49	S32707	

O desempenho dos aços inoxidáveis duplex e super duplex pode ser seriamente afetado pela soldagem. Devido à importância em manter a microestrutura desses materiais balanceada e evitar a formação de fases intermetálicas indesejáveis, os parâmetros de soldagem e os metais de adição empregados devem ser minuciosamente especificados e controlados. O balanço microestrutural do metal base (iguais proporções de ferrita e austenita) será afetado pelo ciclo térmico de soldagem. Se houver mudança no balanço da

microestrutura ao longo do material soldado, a perda das propriedades dos AID pode ser significativa. Esses materiais apresentam propriedades que derivam tanto da fase ferrítica quanto da austenítica em sua microestrutura. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem excelente soldabilidade e tenacidade em baixas temperaturas, ao passo que a resistência à corrosão sob tensão por cloretos é baixa, assim como sua resistência mecânica. Já os aços inoxidáveis ferríticos possuem alta resistência à corrosão sob tensão por cloretos, mas baixa tenacidade. A microestrutura duplex com alta quantidade de fase ferrítica terá então baixa tenacidade ao entalhe, enquanto que uma grande quantidade de fase austenítica levará a uma menor resistência associada à corrosão sob tensão por cloretos <sup>(6)</sup>.

## 2.2 Propriedades Mecânicas

A resistência à tração e ao escoamento dos AID é considerada alta. A ductilidade está entre os tipos de inoxidáveis ferríticos e austeníticos. A resistência aumenta e a ductilidade diminui na condição em que são adicionados mais elementos de liga, especialmente o elemento nitrogênio. A resistência mecânica é uma propriedade a ser ressaltada nesses materiais, em parte devido ao efeito combinado da estrutura ferrítica em aumentar a resistência ao escoamento e da estrutura austenítica em aumentar o limite de resistência devido ao endurecimento por deformação. A resistência ao escoamento mínima para chapas de AISD é de 550 MPa como pode ser visto na Tabela 2.

A resistência em temperaturas elevadas das ligas duplex é boa. As tensões de projeto do código ASME (American Society of Mechanical Engineers) são mostradas na Tabela 3.



**Tabela 2** - Propriedades mecânicas dos principais AID e AISD comerciais. Tanto o limite de resistência como o limite de escoamento apresentam valores mínimos. (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute)

Nome Comercial	Código UNS	Limite de Resistência	Limite de Escoamento	Dureza (Máxima)	Alongamento (Mínimo)
		MPa	MPa	Brinell	%
Type 239	S32900	620	485	269	15.0
3RE60	S31500	630	440	290	30.0
2304	S32304	600	400	290	25.0
45M	--	588	392	277	40.0
44LN	S31200	690	450	293	25.0
2205	S31803	620	450	293	25.0
7-Mo Plus	S32950	690	485	293	15.0
DP3	S31260	690	485	290	20.0
UR 47N	--	690	500	-----	25.0
64	--	620	450	302	18.0
255	S32550	760	550	302	15.0
DP3W	S39264	800	550	-----	25.0
100	S32760	750	550	270	25.0
2507	S32750	795	550	310	15.0

**Tabela 3** – Valores de tensões permissíveis em projeto ASME em Ksi para ligas duplex em diversas temperaturas (High Performance Stainless Steel, Nickel Development Institute)

NOME	Código UNS	Especificação ASME	38°C	93°C	149°C	204°C	260°C	315°C
Type 329	S32900	SA-240	25.7	25.7	24.8	24.3	24.3	-
3RE60	S31500	SA-789, AS-790	19.6	18.9	18.1	18.0	18.0	18.0
2304	S32304	SA-240	24.9	24.0	22.5	21.7	21.3	21.0
44LN	S31200	SA-240	28.6	28.6	27.1	26.3	26.1	26.1
2205	S31803	SA-240	25.7	25.7	24.8	23.9	23.3	23.1
7-Mo PLUS	S32950	SA-240	28.6	28.5	27.0	26.4	26.4	26.4
DP3	S31260	SA-240	28.6	28.5	27.1	26.4	26.3	26.3
255	S32550	SA-240	31.4	31.3	29.5	28.6	28.2	-
DP3W	S39274	SA-789, AS-790	33.1	33.1	31.6	31.4	31.4	31.4
100	S32760	SA-240	33.1	31.0	29.4	29.0	29.0	29.0
2507	S32750	SA-789, AS-790	33.1	33.0	31.2	30.1	29.6	29.4

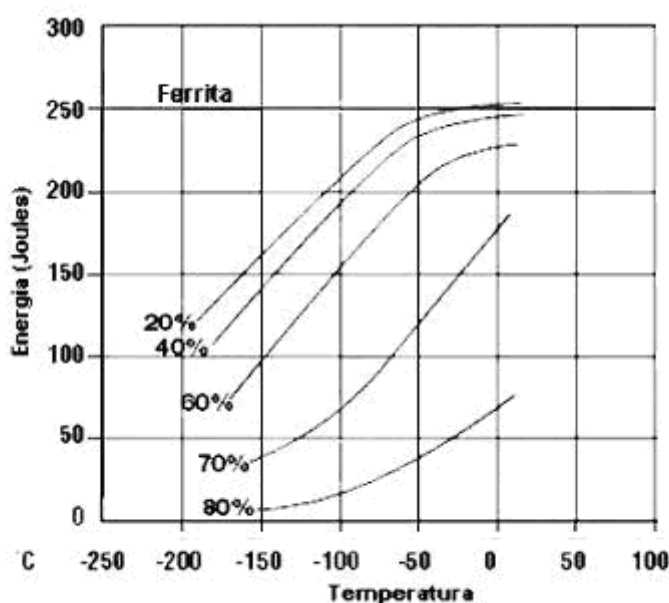
Para a maioria das ligas duplex o código ASME admite carregamento na temperatura máxima de 315 °C devido à fragilização pela fase *alpha prime*. Apesar de

ocorrer o aparecimento dessa fragilização em temperaturas maiores que 315 °C, esta não é tão prejudicial na queda de tenacidade à temperatura ambiente como nas ligas ferríticas. Isto se deve pelo fato dos AID conterem em geral 50% de fase austenítica em sua microestrutura, a qual não é afetada pela precipitação desta fase.

Os AID retêm boa tenacidade em temperaturas suficientemente baixas para a maioria das aplicações de engenharia, mas estas ligas não podem ser usadas em serviços criogênicos. Para este tipo de aplicação as ligas devem ser totalmente austeníticas.

A tenacidade e a temperatura de transição dos AID e AISD variam com a quantidade de ferrita presente na microestrutura. Quanto maior a quantidade de ferrita menor a tenacidade e conseqüentemente, a temperatura de transição dútil frágil se desloca para temperaturas maiores. Isto ocorre principalmente quando se tem um excesso de ferrita, comum em processos de soldagem mal executados para esses tipos de ligas.

A Figura 1 mostra o efeito do aumento da quantidade de ferrita em aços inoxidáveis duplex no ensaio de impacto Charpy.



**Figura 1** – Efeito da quantidade de ferrita no ensaio de impacto Charpy V (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute)

### 2.3 Propriedades Físicas

Os AID apresentam menores coeficientes de expansão térmica comparado aos aços inoxidáveis austeníticos, seu coeficiente é similar aos dos aços inoxidáveis ferríticos. Desta forma quando submetidos a temperaturas até 280 °C podem ser usados em regime de temperaturas cíclicas.

São fortemente magnéticos devido à ferrita na microestrutura. Maior condutividade térmica em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 4 mostra algumas propriedades físicas dos aços inoxidáveis duplex e super duplex e suas variações com a temperatura.

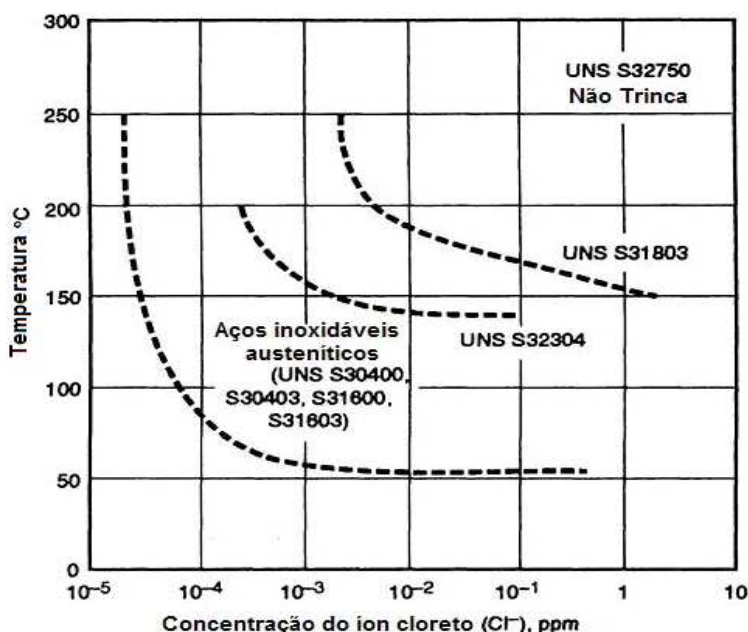
**Tabela 4** - Propriedades físicas dos aços inoxidáveis duplex de alta performance. (High Performance Stainless Steels, Nickel Development Institute)

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX DE ALTA PERFORMANCE					
Nome	Número UNS	20°C (68°F)	100°C (212°F)	200°C (392°F)	300°C (572°F)
Módulo de Elasticidade Gpa (ksi x 1.000)					
Type 369	S32900	200(29.0)	195(28.0)	185(27.0)	-
3RE60	S31500	200(29.0)	190(27.6)	180(26.1)	170(24.7)
2304	S32304	200(29.0)	190(27.6)	180(26.1)	170(24.7)
2205	S31803	200(29.0)	190(27.6)	180(26.1)	170(24.7)
UR 47N	-	205(29.7)	194(28.1)	181(26.2)	170(24.7)
255	S32550	210(30.5)	200(29.9)	198(28.7)	192(27.8)
2507	S32750	200(29.0)	190(27.6)	180(26.1)	170(24.7)
Coeficiente de Expansão Térmica cm/cm°C x 10-6 (in./in.°F x 10)					
Type 329	S32900	-	10.9(6.10)	11.0(6.30)	11.6(6.40)
3RE60	S31500	12.6(7.00)	13.0(7.22)	13.5(7.50)	14.0(7.78)
2304	S32304	12.6(7.00)	13.0(7.22)	13.5(7.50)	14.0(7.78)
2205	S31803	12.6(7.00)	13.0(7.22)	13.5(7.50)	14.0(7.78)
7- MO Plus	S32950	9.5(5.27)	10.5(5.83)	11.5(6.39)	12.4(6.89)
UR 47N	-	12.0(6.67)	12.5(6.94)	13.0(7.22)	13.5(7.50)
255	S32550	11.7(6.5)	12.1(6.72)	12.6(7.00)	13.0(7.22)
2507	S32750	12.6(7.00)	13.0(7.22)	13.5(7.50)	14.0(7.78)
Condutividade Térmica - W/m °C (Btu in/hr ft² °F)					
Type 369	S32900	-	-	-	-
3RE60	S31500	16.0(110)	17.0(118)	19.0(132)	20.0(138)
2304	S32304	16.0(110)	17.0(118)	19.0(132)	20.0(138)
2205	S31803	16.0(110)	17.0(118)	19.0(132)	20.0(138)
7- MO Plus	S32950	14.1(97)	16.4(114)	19.0(132)	21.5(149)
UR 47N	-	17.0(118)	18.0(124)	19.0(132)	20.0(138)
255	S32550	13.5(94)	15.1(105)	17.2(119)	19.1(133)
2507	S32750	16.0(110)	17.0(118)	19.0(132)	20.0(138)

## 2.4 Resistência à corrosão

Nas últimas décadas a grande aplicabilidade dos AIDs se deve a boa resistência à corrosão localizada (pites e frestas). Estes aços foram principalmente desenvolvidos para melhor resistir à corrosão sob tensão por cloretos. A resistência a corrosão sob tensão por cloretos dos AIDs é bem superior a dos aços inoxidáveis austeníticos, devido principalmente pela presença da fase ferrítica, que interage mecanicamente e eletroquimicamente com a fase austenítica diminuindo a susceptibilidade a este tipo de corrosão <sup>(1)</sup>.

A Figura 2 compara a resistência à corrosão sob tensão de alguns aços inoxidáveis austeníticos (UNS S30400, UNS S30403, UNS S31600 e UNS S31603) com alguns aços inoxidáveis duplex (UNS S31803 e UNS S32304) e um aço inoxidável super duplex (UNS S32750) em função da temperatura e concentração de cloreto, em meio neutro com concentração de aproximadamente 8 ppm de O<sub>2</sub> em solução. As tensões aplicadas são da ordem do limite de escoamento desses materiais. Abaixo da linha pontilhada o material não sofre o trincamento associado ao fenômeno.



**Figura 2** – Resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração do íon cloreto (Welding Brazing and Soldering Vol. 6 – ASM Handbook)

O nitrogênio é essencial como elemento de liga nos aços super duplex. Quando se tem uma maior quantidade deste elemento na liga, há uma melhora na resistência à corrosão por pites. O nitrogênio em conjunto com o molibdênio e o cromo agem

sinergisticamente em benefício da resistência à corrosão localizada, sendo, portanto essenciais no cálculo do PRE.

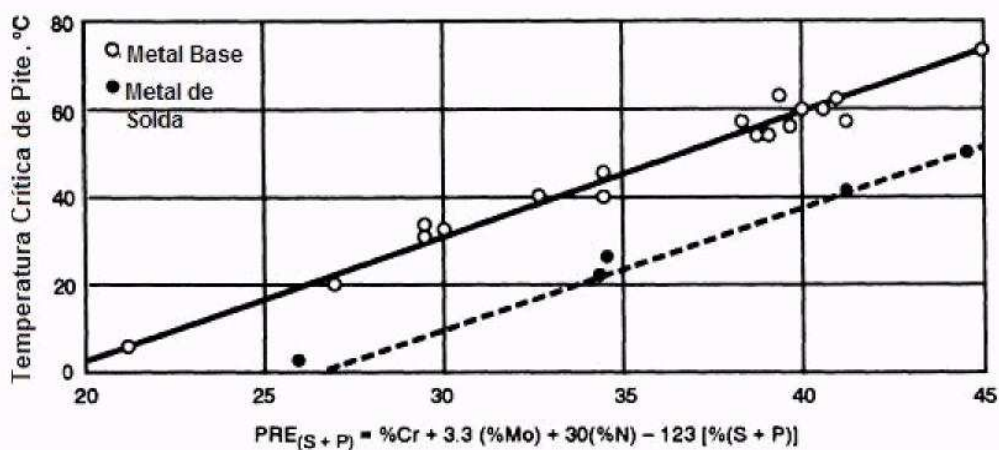
A estabilidade em altas temperaturas da estrutura dos AISD é influenciada positivamente com o elemento nitrogênio, particularmente na zona termicamente afetada de soldas <sup>(7)</sup>. Segundo Merello et al <sup>(8)</sup> a formação de fases intermetálicas, tal como a Sigma, Chi, etc, formadas em temperaturas altas, que deterioram tanto as propriedades de resistência à corrosão como mecânicas são cineticamente retardadas pelo elemento nitrogênio em solução.

A maior parte das fases intermetálicas precipitadas nesses materiais são ricas em cromo e molibdênio. Devido à precipitação, acaba por existir regiões na matriz que ficam empobrecidas nesses elementos, favorecendo o aparecimento de corrosão, principalmente a localizada.

A partição dos elementos de liga na estrutura duplex ocorre de forma que os elementos cromo e molibdênio enriquecem a fase ferrítica, enquanto os elementos níquel e nitrogênio se concentram na fase austenítica. Segundo Weber e Uggowitzer <sup>(9)</sup> se a partição é significativa, as frações volumétricas de ferrita e austenita se tornam importantes também na concentração dos elementos de liga em cada fase da estrutura duplex. Dessa maneira é necessário considerar o PRE para cada fase separadamente. A partição ocorre mais facilmente em juntas soldadas onde há o reaquecimento devido a uma maior quantidade de passes de solda. Quanto maior a energia imposta à junta, mais significativa se torna a partição <sup>(3)</sup>. Esta partição dos elementos de liga em cada fase dos AID causa uma diferença no potencial eletroquímico entre a ferrita e austenita o que leva a dissolução de uma dessas fases preferencialmente em um dado meio corrosivo. Wen Ta Tsai e Shiang Liang Chou <sup>(10)</sup> citaram em seu trabalho o estudo da corrosão galvânica da liga duplex FeCr-10%Ni em meio contendo ácido redutor encontrando que o ataque preferencial ocorre na fase ferrítica. Os mesmos autores citando Fourie et al observaram que a austenita do AID de composição Fe-21.96Cr-5.58Ni-2.95Mo-0.15N obteve um potencial de 20mV mais nobre que a fase ferrítica no meio com solução de 1 M NaCl + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, revelando que a fase austenítica foi catodicamente protegida pela fase ferrítica. Citando Sridhar e Kolts os mesmos observaram o comportamento do AISD Fe-25.6Cr-5.7Ni-3.4Mo-0,17N e encontraram que a corrosão ocorria preferencialmente na austenita em alguns meios tais como o ácido

sulfúrico e o fosfórico, enquanto que a corrosão preferencial da fase ferrítica ocorria em meios como o ácido clorídrico e meios oxidantes contendo cloretos.

Quando houver na microestrutura do metal de solda e da zona afetada pelo calor muita quantidade de ferrita, a resistência à corrosão por pites é bastante afetada. A estrutura ferrítica é propensa à precipitação de nitretos de cromo, o que leva a uma diminuição da concentração de cromo na estrutura, diminuindo a resistência à corrosão por pite. O ensaio ASTM G48 <sup>(11)</sup>, de resistência à corrosão por pites, é utilizado de forma avaliar o metal de base e o metal de solda, ambos com o mesmo PRE, com o intuito de avaliar a temperatura crítica de pite. O ensaio se baseia no aparecimento do pite junto à temperatura de ensaio em uma solução de cloreto férrico. Observa-se na Figura 3 que a temperatura crítica de pite é aproximadamente 20°C mais baixa para o metal de solda em relação ao metal de base de um AID 22Cr, mostrando assim a perda de propriedade em relação a resistência a corrosão devido a soldagem.



**Figura 3** – Resistência à corrosão por pites (ASTM G48 - Método A) do metal de base de um AID 22Cr relativo ao metal de solda em uma solução de cloreto férrico 6% com duração de 24 h. (Welding Brazing and Soldering Vol. 6 – ASM Handbook)

Se o princípio da corrosão sob tensão por cloretos ocorre por meio de um ataque localizado do tipo pite, regiões soldadas que já são susceptíveis devido às altas tensões residuais, combinadas com uma microestrutura não homogênea devido à solidificação do metal de solda, tornam-se propensas ao aparecimento deste tipo de fenômeno.

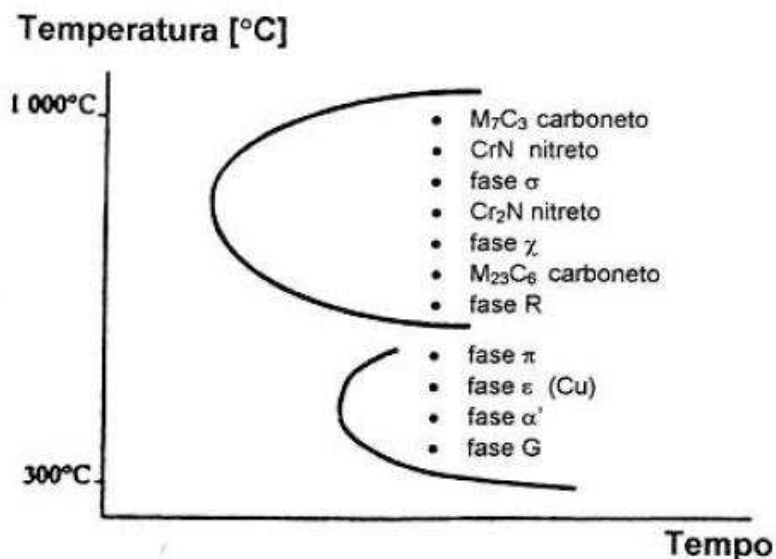
No trabalho de Chan Jin Park e Hyuk Sang Know <sup>(12)</sup> eles estudaram o comportamento de quatro aços inoxidáveis super duplex, todos projetados para o mesmo PRE, e sua relação com a temperatura crítica de pite num ensaio de polarização. A composição química destes quatro aços mudou basicamente em dois elementos de liga, o molibdênio e o tungstênio. As ligas continham aproximadamente 25% de cromo e 6,5% de níquel e 0,28 de nitrogênio. As designações das ligas eram 3Mo, 2Mo-2W, 3W-1.5 Mo e 6 W, ou seja, continham além dos elementos básicos citados, a proporção em percentagem em peso na designação da liga. O ensaio de polarização foi realizado em meio desauerado, em solução 4M de NaCl na temperatura de 80°C. A liga 3W-1,5 Mo obteve o mais alto potencial de pite entre as ligas estudadas, revelando que há um efeito sinérgico entre o Mo e o W na melhora na resistência à corrosão por pite nos AISD com 25 % de cromo, e quando os elementos de liga W e Mo estavam numa razão de 2 para 1. Estudos anteriores já comprovaram o efeito benéfico do elemento tungstênio na resistência à corrosão localizada, como mostra o cálculo do PRE dos AISD em ligas que contém esse elemento químico.

As ligas duplex e super duplex são obtidas com modernas técnicas de refino, que permitem a fabricação de ligas com teores extremamente baixos de carbono, dificultando ao máximo a precipitação de carbonetos de cromo, o que os torna muito resistentes a sensitização no sentido clássico. No trabalho de V.M Linton et al <sup>(13)</sup> eles reportam que está se tornando usual a designação de sensitização para descrever a precipitação de intermetálicos, tais como sigma, chi, nitretos e *alpha prime*, que causam depleção de cromo em regiões adjacentes a esse precipitados.

## 2.5 Precipitação de fases nos aços inoxidáveis duplex

A alta quantidade de elementos de liga e a presença da matriz ferrítica nos aços inoxidáveis duplex os tornam susceptíveis a formação de diversas fases não desejáveis, mas que acabam por se formar em temperaturas que variam de 300°C a 1000°C. A exposição destas ligas nessa faixa de temperatura pode ocorrer devido a tratamentos térmicos mal executados, exposição em condições de trabalho e ciclos térmicos devido a operações de soldagem. Por esta razão é recomendado que a temperatura superior de aplicação dos AID seja de 280°C para materiais não soldados e de 250°C para materiais soldados<sup>(14)</sup>.

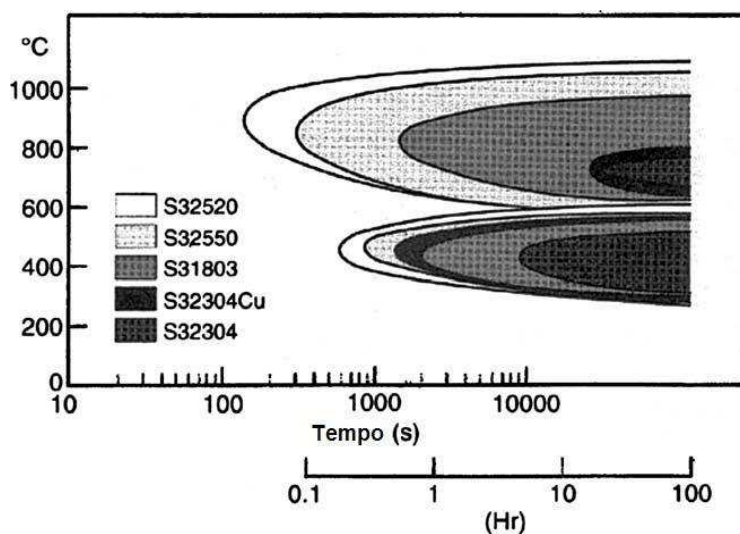
A Figura 4 mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para os aços inoxidáveis duplex, enfatizando duas faixas de temperaturas distintas para o aparecimento de diversas fases. A primeira faixa de temperatura se situa entre 300°C e 600°C, onde o aparecimento da fase *alpha prime* ( $\alpha'$ ) (fragilização à 475°C) é de maior relevância. A segunda faixa se situa entre 600°C e 1000°C, onde a fase sigma ( $\sigma$ ) é a mais deletéria, em conjunto com outras fases que também se formam, como a austenita secundária ( $\gamma_2$ ), chi ( $\chi$ ), nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), fase R e carbonetos ( $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ).



**Figura 4** – Diagrama esquemático TTT mostrando as diversas fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex. ASM. Specialty handbook “stainless steels”. Ohio: American Society for Metals; 1994.

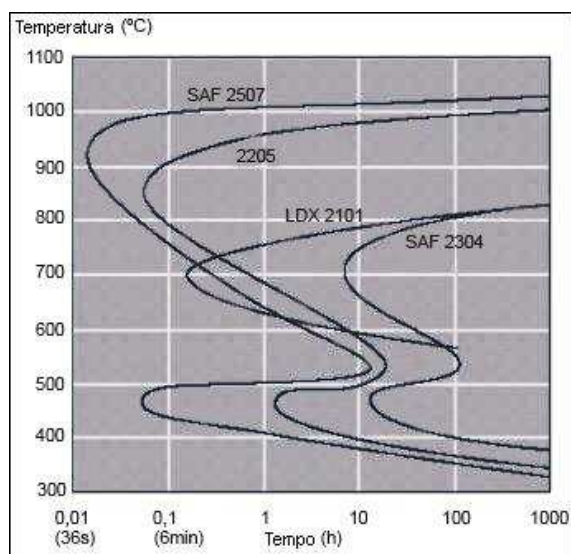


No trabalho de Otárola, Hollner et al <sup>(15)</sup> referenciando Charles, o fenômeno de precipitação de fases secundárias em termos da cinética em AID é extremamente favorecido pelo aumento nos níveis de elementos de liga nestes materiais. A Figura 5 mostra a cinética de precipitação de fases para as duas faixas de temperaturas anteriormente citadas, com relação a especificação UNS (unified number system) das ligas duplex. As ligas UNS S32520 e UNS S32550 são consideradas aços inoxidáveis super duplex em comparação as restantes que são apenas duplex e conseqüentemente menos ligadas (menor quantidade de elementos de liga).



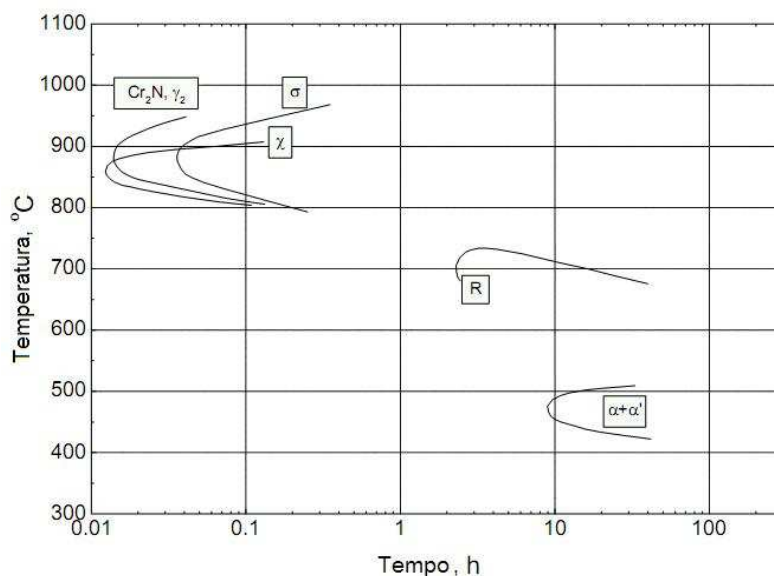
**Figura 5** – Diagrama esquemático TTT para os aços inoxidáveis duplex e super duplex com relação a algumas ligas e sua composição química <sup>(15)</sup>.

Devido à precipitação de fases nos AID ocorre uma grande redução na resistência ao impacto destes materiais, ocasionando que os mesmos se tornem frágeis do ponto de vista de tenacidade, o que realmente não é uma característica desejada nessas ligas. A Figura 6 mostra a relação de perda em 50% de resistência ao impacto com relação a quatro ligas comerciais diferentes quando expostas a determinadas temperaturas. O que pode ser facilmente percebido é que a cinética de precipitação a temperaturas mais altas é notavelmente maior que em temperaturas mais baixas. E quanto mais ligado o material, como é o caso do aço inoxidável super duplex SAF 2507, menos tempo é necessário em determinada temperatura para que se reduza em 50% a sua tenacidade.



**Figura 6-** Curvas TTT mostrando a redução de resistência ao impacto em 50% em relação ao material solubilizado e resfriado em água para quatro ligas duplex comerciais diferentes. (<http://www.outokumpu.com/stainless> - acessado em 08/11/2007)

Nilsson <sup>(16)</sup> estudando a precipitação de fases intermetálicas para o AISD 2507 revela as curvas tempo-temperatura-transformação na Figura 7 para algumas destas fases encontradas neste material.



**Figura 7 -** Diagrama TTT evidenciando a formação de algumas fases intermetálicas para o material UNS S 32750 conhecido comercialmente pelo nome de SAF 2507. Estas curvas indicam 1% de fração volumétrica de precipitados <sup>(16)</sup>

A Tabela 5 resume as principais fases, e suas características, que precipitam e nucleiam nos aços inoxidáveis duplex e super duplex.

**Tabela 5** – Fases observadas nos AID e AISD adaptado de Antônio Londono<sup>17</sup>.

Fase (Fórmula Química)	Est. Cristalina [Grupo Espacial]	Parâmetro de Rede [ângstrom]	Faixa de Temperatura [°C]	Composição Química [%]				
				Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
Ferrita <sup>(a)</sup>	ccc [1m3m (229)]	a=2,86-2,88	-	54.5	27.9	8.4	2.9	0,05 N
Austenita <sup>(a)</sup>	fcc [Fm3m (225)]	a=3,58-3,62	-	55.5	27	10	3.6	0,54 N
Austenita Secundária <sup>(a)</sup>	fcc [Fm3m (225)]	a=3,539	600-1000	56.8	25.3	11.2	2.4	0,19 N
Nitreto <sup>(b)</sup> (Cr <sub>2</sub> N)	Hexagonal [P31m (162)]	a=4,750-4,796 c=4,429-4,470	550-1000	4.6	85.5	-	4.8	N
Nitreto <sup>(b)</sup> (CrN)	fcc [Fm3m (225)]	a=4,140	550-1000	5.8	83.1	-	9.3	1,8 Mn N
$\pi$ <sup>(b)</sup> (Mo <sub>13</sub> F <sub>7</sub> N <sub>4</sub> )	Cúbica prim. [P4 <sub>3</sub> 2 (213)]	a=6,47	500-600	28.4	34.9	2.8	33.9	N
Carboneto (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	fcc [Fm3m (225)]	a=10,56-10,68	550-900	35	60	2	3	C
Carboneto (M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> )	Ortorrômbica [Pnma (62)]	a=4,52 b=6,99 c=12,11	950-1100	-	-	-	-	-
$\chi$ (Fe <sub>18</sub> Cr <sub>6</sub> Mo <sub>5</sub> )	ccc [143m (217)]	a=8,920 a=8,862-8,878	400-950	48.2	26.7	3.3	21.8	-
$\sigma$ (FeCr)	Tetragonal [P4 <sub>2</sub> /mnm (136)]	a=8,799-8,828 c=4,544-4,597	650-1000	55	29	5	11	-
$\epsilon$ (rica em Cu)	fcc [Fm3m (225)]	a=3,615	400-650	-	-	-	-	Cu
G <sup>o</sup>	Cúbica [Fm3m (225)]	a=10,9-11,6	300-500	16	25	26	16	14 Si
$\alpha'$ ( $\alpha$ rica em Cr)	ccc [14/m32/m]	a=2,87-2,89	350-750	12	72	3	10	3 Si
R (Fe <sub>28</sub> Cr <sub>13</sub> Mo <sub>12</sub> )	Trigonal romboédrica  Hexagonal [R3 (146:11)]	a=9,01 $\alpha=74^{\circ}30'$  a=10,937 c=19,346	550-800	44.8	25.6	-	27.8	1,8 Co
$\tau$ (Fe-Cr-Mo)	Ortorrômbica [Fmmm (69)]	a=4,054 b=3,436 c=2,867	550-650	43.4	23.9	5.9	22.8	3,6 Mn
Laves (Fe <sub>2</sub> Mo)	Hexagonal	a=4,73 c=7,72	650-815	-	-	-	-	-

**Notas:**

**a:** As composições da ferrita, austenita, e austenita secundária são ilustrativas para a liga 25,66% Cr - 9,24%Ni – 3,8%Mo – 0,26N

**b:** Medidos só os elementos metálicos

**c:** % atômica

## 2.5.1 Fases intermetálicas

### 2.5.1.1 (Fragilização a 475°C)

Ligas ferro-cromo contendo 13% a 90% de cromo são susceptíveis a fragilização quando submetidas a temperaturas que se situam na faixa de 300°C a 600°C. Este fenômeno, chamado fragilização a 475°C, aumenta a resistência à tração e dureza, diminuindo a ductilidade, a resistência ao impacto, resistividade elétrica e resistência à corrosão. Os efeitos na microestrutura são menores, os contornos de grão ficam mais atacados e o interior dos grãos ficam mais escurecidos.

Numerosas teorias têm sido propostas para explicar a fragilização a 475°C. O problema ocorre com as ligas ferríticas ferro-cromo e com os aços inoxidáveis duplex, mas não com as ligas austeníticas. A teoria mais aceita foi proposta em 1953 em um estudo usando microscopia eletrônica de transmissão onde se observou que essa fragilização era causada pela precipitação de uma fase cúbica de corpo centrado coerente, rica em cromo, com parâmetro de rede levemente maior que a fase cúbica de corpo centrado ferrítica rica em ferro <sup>(18)</sup>. Estes precipitados eram extremamente pequenos, por volta de 15 a 30 nanômetros em diâmetro para uma liga Fe-27Cr envelhecida 10.000 à 34.000 horas na temperatura de 480°C. Os precipitados eram não magnéticos contendo aproximadamente 80% Cr. A taxa de crescimento dos precipitados é muito baixa e parece não haver super envelhecimento. Outros estudos confirmaram estas descobertas. Um trabalho posterior foi capaz de explicar baseando-se no diagrama Fe-Cr. Concluiu-se que a fragilização pela fase alpha prime ( $\alpha'$ ), ou fragilização a 475°C, é um fenômeno de endurecimento por precipitação resultante da presença de um "Gap" de miscibilidade no sistema Fe-Cr abaixo da temperatura de 600°C. O envelhecimento a 475°C mostrou um endurecimento rápido com um envelhecimento entre 20 e 120 horas, devido a precipitação homogênea. A taxa de endurecimento mostrou-se muito baixa com a continuação do envelhecimento entre 120 à 1000 horas, durante este tempo os precipitados crescem. O envelhecimento além de 1000 horas produz um pequeno aumento na dureza devido à estabilidade dos precipitados, os quais não crescem mais que 30 nm <sup>(18)</sup>.

A precipitação da fase ( $\alpha'$ ) rica em cromo nas ligas Fe-Cr podem ocorrer ou por decomposição espinodal ou por nucleação e crescimento, dependendo da temperatura de envelhecimento e da composição da liga. Por exemplo, uma liga Fe-30Cr se decomporá em precipitados ricos em cromo dentro de uma matriz rica em ferro, espinoidalmente na

temperatura de 475°C, formando uma fase esférica ( $\alpha'$ ). A liga Fe-20Cr formará os precipitados ricos em cromo por nucleação e crescimento na temperatura de 470°C, enquanto para as ligas Fe-30Cr, Fe-40Cr e Fe-50Cr a fase rica em cromo se formará pela decomposição espinodal em 470°C.

Mesmo as ligas fragilizadas severamente pela formação da fase  $\alpha'$  podem reverter esta deterioração. Propriedades podem ser recuperadas dentro de minutos pelo reaquecimento da liga em 675°C ou em temperaturas superiores.

O grau de fragilização aumenta com a quantidade de cromo, sendo a fragilização muito menos eficaz em ligas contendo menos que 13% de cromo. A adição de ligantes que formam carbeto, tais como Mo, V, Ti, e Nb parecem aumentar a fragilização, particularmente com maiores níveis de cromo. O aumento dos níveis de carbono e nitrogênio também aumenta a fragilização. O trabalho mecânico a frio, primário a exposição destas ligas na faixa de temperaturas onde há o aparecimento da fase  $\alpha'$ , acelera a fragilização, principalmente para as ligas de alto cromo.

A cinética de formação da fase  $\alpha'$  é consideravelmente mais lenta do que as fases que precipitam em altas temperaturas ( $\Sigma$  e  $\chi$ ). Desta forma é improvável que a fragilização a 475°C ocorra no resfriamento do processo de soldagem de estruturas em AID e AISD <sup>(4)</sup>.

Chan Jin Park e Hyuk Sang Know <sup>(12)</sup> acabaram estudando o comportamento de quatro aços inoxidáveis super duplex, todos projetados com o mesmo PRE, com relação a fragilização a 475° C. A composição química destes quatro aços mudou basicamente em dois elementos de liga, o molibdênio e o tungstênio. As ligas continham aproximadamente 25% de cromo e 6,5% de níquel e 0,28 de nitrogênio. As designações das ligas eram 3Mo, 2Mo-2W, 3W-1.5 Mo e 6 W, ou seja, continham além dos elementos básicos citados, a proporção em percentagem em peso na designação da liga. Estes materiais foram envelhecidos na temperatura de 475° C por dez, cem e trezentas horas. Posteriormente foi realizado o ensaio de polarização anódica em uma solução quatro molar de NaCl a 80°C para estas ligas envelhecidas nos diferentes tempos de envelhecimento. Enquanto os potenciais de pite das ligas 3Mo e 2Mo-2W diminuíram com o envelhecimento, os potenciais de pite para as ligas 3W-1.5 Mo e 6 W se mantiveram altos, caindo muito pouco em relação ao potencial de pite para as ligas solubilizadas e não envelhecidas. A degradação da resistência à corrosão por pite nas ligas envelhecidas foi menos prejudicial

para as ligas onde a razão tungstênio para molibdênio aumentava, revelando resultados que a adição de W atrasava o processo de precipitação da fase  $\alpha'$  rica em cromo nesses AISD. Aqueles autores citaram outros pesquisadores como Lizlovs e Bond indicando que o decaimento do potencial de pite em aços inoxidáveis ferríticos envelhecidos a 475° C e polarizados anodicamente era devido à precipitação da fase  $\alpha'$ . Chan Jin Park e Hyuk Sang Know também estudaram a tenacidade ao entalhe Charpy para os AISD 3Mo e 3W-1.5Mo envelhecidos a 475°C. Os resultados mostraram que o AISD 3Mo teve uma perda em energia absorvida maior para todas os tempos de envelhecimento em relação ao AISD 3W-1.5Mo, indicando que a adição de W realmente diminuía a taxa de precipitação da fase  $\alpha'$ .

Iacoviello, Casari e Gialanella<sup>(19)</sup> estudaram a influência da fragilização a 475°C em dois AID com 22% Cr, 5%Ni e 3%Mo com relação ao comportamento à corrosão e mecânico. A diferença entre estes dois materiais estudados era com a relação à proporção de ferrita/austenita. Um dos AID continha a relação ferrita/austenita igual a 1 e o outro a relação igual a 1,5. Os AID foram envelhecidos na temperatura de 475°C por 1, 10, 100 e 1000 horas. Os ensaios de resistência à corrosão foram feitos utilizando-se a técnica de reativação potenciodinâmica eletroquímica de duplo "loop" em uma solução 0,5 molar de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mais 0,01 molar de KSCN. Este teste é muito utilizado para a avaliação quantitativa do grau de sensitização de aços inoxidáveis e sua susceptibilidade a corrosão. Os resultados mostraram que o AID com maior quantidade de ferrita apresentou uma maior susceptibilidade a corrosão localizada devido a precipitação da fase  $\alpha'$ , principalmente para tempos de envelhecimento da ordem de 1000 horas. A precipitação foi observada ocorrer somente na fase ferrítica, a micrografia feita no microscópio eletrônico de varredura mostrou uma precipitação bastante fina com o tamanho dos precipitados ficando em torno de 5 a 10 nanômetros. Os mesmos autores estudaram também o comportamento em fadiga e o envelhecimento a 475°C. Foram realizados ensaios de crescimento de trinca por fadiga. Estes mostraram que para a totalidade da variação do fator intensidade de tensões a taxa de crescimento de trinca mostrou-se mais elevada para os AID envelhecidos por 1000 horas na temperatura de 475°C, em comparação ao material solubilizado e não envelhecido e aos outros materiais envelhecidos por tempos menores. Desta forma os autores puderam constatar não apenas a piora com relação à corrosão como também o pior comportamento em fadiga quando os AID sofrem a fragilização a 475°C.

### 2.5.1.2 Fase G

Entre 300°C e 600°C outros tipos de fase podem aparecer nos AID. Entre estas podemos destacar os precipitados com composição baseada em níquel, silício e uma maior quantidade de molibdênio denominada fase G. Esta fase é composta de partículas da ordem de 1 a 10 nanômetros, ocasionalmente alcançando 50nm. Elas precipitam mais ou menos uniformemente, dentro dos grãos ferríticos, dependendo da composição química dos aços inoxidáveis. Aços inoxidáveis contendo molibdênio mostram uma precipitação mais uniforme do que aqueles que não possuem molibdênio em sua composição. Estas partículas da fase G precipitam preferencialmente em sítios de discordâncias e nas interfaces ferrita/austenita em AID. Sua composição depende dos elementos presentes no aço e das condições de envelhecimento. A concentração total dos elementos que compõem a fase G aumenta de 40% a 60% quando alguns aços inoxidáveis, como os AID, são mantidos numa faixa de temperatura ao redor de 350°C, mais precisamente para tempos de envelhecimento de 1000 a 30000 horas <sup>(16)</sup>.

### 2.5.1.3 Carbonetos de Cromo ( $M_7C_3$ e $M_{23}C_6$ )

Os carbonetos de cromo podem ser encontrados nos AID com composição mais rica em carbono em contornos de grão entre as fases ferrítica e austenítica, assim como entre os contornos de grão entre duas fases ferríticas e também em alguns casos entre duas fases austeníticas. A temperatura em que esses carbonetos precipitam usualmente está entre 950°C e 1050°C dependendo muito da composição química dos AID. Estes carbonetos também podem precipitar em temperaturas menores que 950°C. Com a fabricação dos modernos AISD, que possuem uma quantidade muito baixa do elemento carbono, a precipitação destes carbonetos torna-se menos usual.

### 2.5.1.4 Fase R

A fase R é um composto intermetálico enriquecido em molibdênio. Esta fase tem uma célula unitária contendo 159 átomos. A precipitação ocorre na faixa de 550-700°C. Devido à formação deste intermetálico observa-se uma redução na tenacidade e na temperatura crítica de pite. A precipitação pode se dar tanto intergranularmente como intragranularmente. Estudos como o de Nilsson e Liu <sup>(20)</sup> reportaram que os precipitados intergranulares podem ser mais deletérios do ponto de vista da corrosão por pite desde que estes tenham tanto quanto 40% de Mo, causando portanto a depleção deste elemento na

vizinhança do precipitado. A fase R torna-se instável para tempos longos de envelhecimento <sup>(20)</sup>.

#### 2.5.1.5 Fase Pi ( $\pi$ )

A fase  $\pi$  foi descoberta por NILSSON e LIU em 1991 <sup>(20)</sup> no metal de solda do aço inoxidável duplex 22Cr-8Ni-3Mo. Esta fase tem uma estrutura cristalina cúbica e precipitou intragranularmente neste material quando tratado na temperatura de 600 °C. Assim como a fase R a fase  $\pi$  contribui para a diminuição da resistência à corrosão e para a diminuição de tenacidade.

#### 2.5.1.6 Precipitados ricos em Cobre (fase $\epsilon$ )

O elemento cobre adicionado em aços vem sendo estudado por muito tempo, principalmente em aços fundidos e aços baixa liga. A solubilidade desse elemento diminui quando há um decréscimo na temperatura, dessa forma partículas ricas em cobre precipitam na fase ferrítica. Esse processo pode ser dividido em três estágios.

- A formação e crescimento de "clusters" coerentes de fase cúbica de corpo centrado ricos em cobre
- A transformação destes "clusters" em partículas de fase cúbica de face centrada; esta fase contém além do cobre, o ferro e outros elementos em pequenas quantidades, e muitas vezes essas partículas são referidas como fase  $\epsilon$ .
- O subsequente crescimento destas partículas em precipitados na forma de bastão depois de um prolongado envelhecimento.

A adição de cobre aos aços inoxidáveis tem sido usada para melhorar as propriedades de resistência à corrosão e também induzir um endurecimento por precipitação <sup>(21)</sup>.

Devido à existência da precipitação desta fase rica em cobre em temperaturas mais baixas, por volta dos 300°C, há um endurecimento da matriz atribuída a esses finos precipitados. De outra forma este endurecimento provoca também uma queda de tenacidade ao impacto nos AID que contém este elemento, devido a tratamentos térmicos na faixa de 260°C a 320°C como reportado por Smuk citando Charles <sup>(22)</sup>.



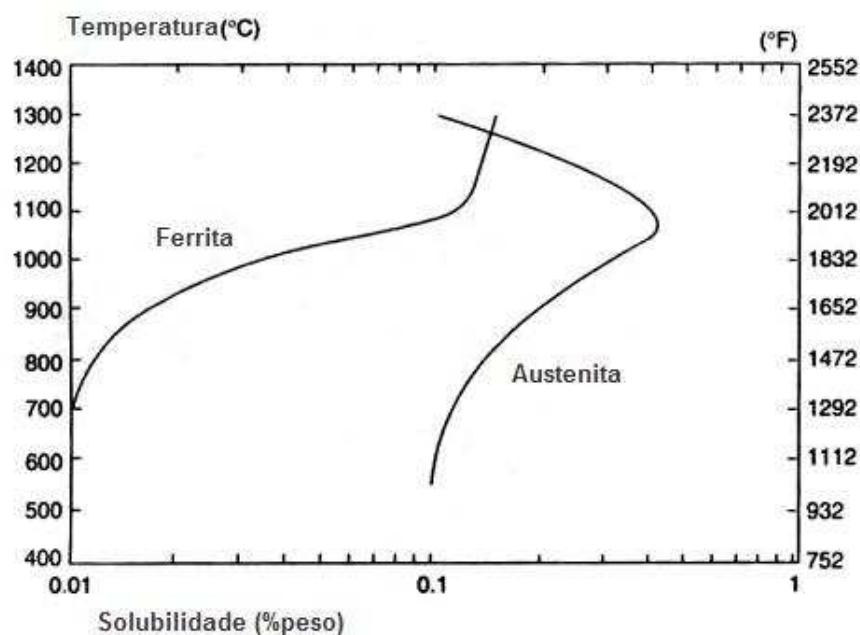
De acordo com Banas e Mazurkiewics <sup>(23)</sup> o cobre em solução sólida nos AID facilita a passivação da austenita. Os estudos seguintes mostraram que a precipitação da fase rica em cobre na matriz ferrítica diminuiu a resistência ao pite no meio com solução 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M NaCl, pelo decréscimo da estabilidade do filme passivo devido a atuação do íon cloreto em regiões próximas a precipitação desta fase rica em cobre. A conclusão segundo Banas e Mazurkiewics é que a alta concentração de cobre na fase ferrítica conduz a precipitação de uma fase rica neste elemento em aços ferríticos e austeno-ferríticos, levando ao aumento da dureza do material e da deterioração da resistência à corrosão da fase ferrítica.

#### 2.5.1.7 Nitretos de Cromo

A precipitação dos nitretos de cromo tem se tornado um dos assuntos mais importantes para os AID e AISD devido à evolução destes materiais com o aumento de nitrogênio em solução.

Os nitretos de cromo aparecem na microestrutura dos AID e AISD por nucleação e crescimento devido à precipitação, seguindo uma curva de cinética em ‘‘C’’. A nucleação se dá nas inclusões, discordâncias, contornos de grão ( $\alpha/\alpha$  e  $\gamma/\gamma$ ) e interfaces ( $\alpha/\gamma$ ), mas pode ocorrer intragranularmente também. A cinética de precipitação é altamente dependente da composição química, temperatura e da história térmica da liga.

O nitreto de cromo pode precipitar a partir da ferrita ou da austenita. Nos AID e AISD, segundo Londoño <sup>(17)</sup> citando Simmons et al, bastonetes de Cr<sub>2</sub>N ou plaquetas de CrN precipitam a partir da ferrita. A formação destes nitretos precipitados se dá durante o resfriamento rápido de temperaturas mais altas, frequentemente onde o material se encontra solubilizado, devido à supersaturação da fase ferrítica em temperaturas mais baixas. Se a quantidade de fase austenítica formada durante o resfriamento for tal que se aproxime da condição de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio estará na solução austenítica devido à partição deste elemento na liga. Como consequência, a quantidade de nitreto de cromo precipitada na ferrita é praticamente nula. Por outro lado se a fase austenítica for retardada ou suprimida, a ferrita torna-se super saturada em nitrogênio, precipitando nitreto de cromo na matriz ferrítica. A Figura 8 mostra o efeito da temperatura na solubilidade do nitrogênio para a fase ferrítica e austenítica.



**Figura 8** - Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura para a fase ferrítica e austenítica <sup>(24)</sup>

A precipitação de nitretos de cromo pode levar a diminuição da resistência à corrosão nos AID e AISD, sendo que ao redor destes precipitados pode-se iniciar corrosão localizada devido ao empobrecimento de cromo, como verifica Londonõ <sup>(17)</sup> em sua dissertação de mestrado e citando referências na sua revisão bibliográfica.

As propriedades mecânicas podem ser afetadas pela precipitação destes nitretos, levando a queda de tenacidade. De uma maneira geral, devido a frações volumétricas menores, a presença dos nitretos de cromo nos AID e AISD é menos prejudicial do que outras fases como a fase sigma <sup>(17)</sup>.

#### 2.5.1.8 Fase Chi

A fase Chi se forma na mesma faixa de temperatura da fase sigma e tem quase a mesma cinética de formação que esta. A cinética máxima de sua curva de precipitação em "C" se localiza a temperaturas levemente inferiores e para tempos mais curtos em comparação a curva em "C" da fase sigma. Ela ocorre frequentemente em aços inoxidáveis ferríticos e em aços inoxidáveis duplex concorrendo com a fase sigma <sup>(16)</sup>. Os efeitos da fase chi na tenacidade e nas propriedades de resistência à corrosão se mostram prejudiciais quando esta está presente na microestrutura dos AID. Contudo é muito difícil distinguir se o comportamento prejudicial se dá mais pela fase sigma ou pela chi, pois as

fases freqüentemente coexistem. Embora a fração volumétrica dessa fase nos AID não seja tão elevada, ela consome quantidades significantes de cromo e molibdênio da matriz, e simultaneamente com a sua precipitação, nucleação e crescimento forma-se austenita secundária empobrecida nesses elementos. Devido à maior quantidade de molibdênio na composição desta fase pode-se distinguir a chi da fase sigma quando se utiliza o microscópio eletrônico de varredura com o modo de elétrons retroespalhados. A fase chi se apresenta com o contraste mais brilhoso que a sigma <sup>(17)</sup>.

O trabalho a frio acelera a precipitação desta fase intermetálica que tem como sítios preferenciais de nucleação os contornos de grão, contornos de macla incoerentes e discordâncias intragranulares <sup>(25)</sup>.

No trabalho realizado por Pohl et Al <sup>(26)</sup> o material utilizado foi AISD UNS S32760. Este material foi tratado termicamente visando à precipitação de fases intermetálicas. Com relação à fase chi ele observou que a precipitação desta fase ocorreu sempre primeiro que a precipitação da fase sigma para temperaturas entre 750°C e 850°C. Eles observaram também que com o começo da precipitação da fase sigma, a fase chi desaparece em favorecimento a sigma <sup>(26)</sup>.

#### 2.5.1.9 Fase Sigma

A fase sigma é um composto intermetálico de Fe-Cr em que a razão de composição é aproximadamente 1 átomo de ferro para 1 átomo de cromo. Forma-se a altas temperaturas (550°C-900°C) em aços ferríticos, ou em regiões ferríticas de ligas austeníticas, ou mesmo nas ligas austeníticas.

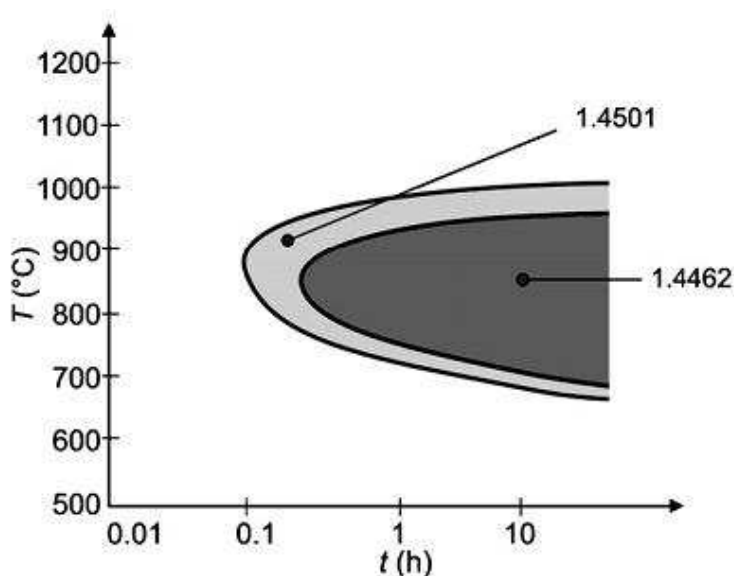
Esta fase intermetálica pode alcançar dureza de até 1000 Vickers, tem estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária e seu aparecimento nas ligas causa grande perda de tenacidade.

Normalmente a fase sigma só se forma em teores de Cr acima de 20%, após grande tempo de exposição, que se reduz bastante se o aço é totalmente ferrítico. O trabalho a frio ajuda na formação da fase sigma principalmente quando é seguido de recristalização. A grande movimentação atômica produzida por este fenômeno promove a formação de núcleos de sigma. O grão grosseiro retarda o seu aparecimento.

Quanto à formação de fase sigma nos aços austeníticos, a velocidade é mais lenta e o mecanismo aceito é o de precipitação e redissolução de carbonetos. O carbono se difunde

mais rapidamente e o cromo aumenta sua concentração, podendo formar ferrita localmente que, nas circunstâncias propícias, dará fase sigma. A tendência à formação da fase sigma diminui então com o aumento do teor de carbono, e aumenta com o aumento do cromo e molibdênio. O níquel aumenta a tendência de obtenção da fase sigma até 25%, a partir daí, para teores maiores, reduz rapidamente até impossibilitar a sua formação <sup>(18)</sup>.

Tipicamente a fase sigma em AID precipita em temperaturas entre 600°C e 1000°C. O mecanismo de precipitação é uma reação de transformação eutetóide da ferrita em austenita mais fase sigma ( $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma$ ), já que a ferrita é uma fase metaestável na faixa de temperatura onde há a precipitação da fase sigma <sup>(27)</sup>. A reação ocorre por nucleação e crescimento, apresentando uma curva de transformação em ‘C’. A Figura 9 mostra a curva tempo temperatura transformação para duas ligas diferentes. Uma destas ligas tem a denominação UNS S 32760 (1.4501 é a designação deste material na compilação), pode-se perceber que a cinética máxima para a formação da fase sigma para esta liga fica por volta dos 850°C - 900°C.



**Figura 9** – Curva TTT para a formação da fase sigma para dois aços diferentes. O número 1.4501 corresponde a liga do AISD de designação UNS S 32760 e o número 1.4462 corresponde a liga do AID de designação UNS S 31803 <sup>(27)</sup>.

A precipitação da fase intermetálica sigma é acompanhada pela formação de uma nova fase austenítica, muitas vezes chamada de austenita secundária. Assim que a fase sigma se forma, o cromo e o molibdênio fazem parte desta fase intermetálica que acaba sendo enriquecida com esses elementos. Simultaneamente o níquel acaba por difundir

dentro da fase ferrítica. O enriquecimento de elementos gamagênicos, como o níquel, na ferrita e a concentração de elementos alfa gênicos em determinadas regiões onde existe a fase sigma formada, conduzem a uma desestabilização da ferrita que acaba por se transformar na austenita secundária.

Pohl et al <sup>(26)</sup> em seu trabalho citam que cálculos e técnicas de análise executadas por Kobayashi e Wolyneec mostram que a quantidade de cromo da austenita secundária cai para valores menores que 11% em peso, tornando essa fase susceptível à corrosão. Os autores também verificaram que a quantidade de molibdênio também diminuía em relação à austenita original. A baixa quantidade dos elementos cromo e molibdênio não são somente o fator determinante para a susceptibilidade desta fase à corrosão. A proximidade com fases mais nobres que a austenita secundária aumenta a dissolução anódica desta, principalmente em meios altamente corrosivos.

Palmer et al <sup>(28)</sup> verificaram o crescimento e a dissolução da fase sigma em tempo real utilizando a técnica de difração de raios X *in situ* no AID 2205, produzido pela empresa Sandvik. A formação e o crescimento da fase sigma foi monitorada em função do tempo durante um tratamento isotérmico a 850°C durante 36000 segundos. Após 40 segundos de ensaio observou-se o pico da fase tetragonal sigma. Com o andamento do teste, o pico identificado como ferrita delta de plano cristalino (110) diminui em intensidade, enquanto o pico identificado como austenita de plano cristalino (111) aumenta. A fase sigma acompanha o crescimento em intensidade da fase austenítica, o que nos revela que a fração volumétrica dessas duas fases aumenta com o prosseguimento do ensaio até aproximadamente 5000 segundos. Após este tempo, as fases não mostram muita variação em termos de fração volumétrica na microestrutura até o final do ensaio, indicando que a microestrutura alcançou um certo nível de estabilidade, principalmente para a fase sigma. As maiores mudanças nas frações volumétricas medidas destas três fases ocorrem nos estágios iniciais deste tratamento isotérmico. Tanto a fase sigma como a austenita detêm a maior taxa de crescimento até os 5000 segundos. Antes de começar o ensaio, as proporções de ferrita e austenita para o AID 2205 eram de 54% e 46% respectivamente. Ao término do ensaio, após 36000 segundos, as frações volumétricas das fases ficaram com 3,8 % para a fase ferrítica, 82,3% para a fase austenítica e 13,9% para a fase sigma. Com relação à dissolução da fase sigma na microestrutura, a temperatura foi aumentada chegando ao valor de 1000°C, esta fase que possuía o valor de 13,9% em fração volumétrica na microestrutura do AID, desapareceu completamente em apenas 200 segundos. A diferença na taxa de

transformação da fase sigma na temperatura de 1000°C em comparação ao tratamento isotérmico a 850°C pode ser atribuída, segundo os autores, a temperatura mais alta, a qual desestabiliza a fase sigma, em conjunto com o aumento da cinética de difusão.

A cinética favorável de precipitação da fase sigma a partir da ferrita nos AID e AISD deve-se a:

- Potencial termodinâmico elevado disponível na ferrita, devido ao seu enriquecimento nos elementos formadores da fase sigma;
- Grande quantidade de sítios para nucleação (interfaces ferrita/austenita)
- Crescimento favorecido da fase sigma na ferrita, onde a difusão é mais rápida do que na austenita.

A precipitação da fase sigma reduz a resistência à corrosão dos AID. A presença dessa fase pode aumentar a velocidade de corrosão em até oito vezes <sup>(29)</sup>.

As propriedades mecânicas dos AID também são seriamente prejudicadas com a precipitação da fase sigma. A precipitação de 25 a 30% em volume de fase sigma eleva a dureza dos AID de 250 para 450 Vickers <sup>(30)</sup>. O limite de escoamento e o limite de resistência à tração aumentam ligeiramente, mas o alongamento pode cair de 40% para 7%, com a precipitação da fase sigma <sup>(27)</sup>. A tenacidade é enormemente afetada pela precipitação da fase sigma. A precipitação de 1% de fase sigma leva a energia absorvida no ensaio de impacto Charpy a cair em 50% do valor em relação à tenacidade do material solubilizado e temperado <sup>(17)</sup>.

## 2.6 Fragilização pelo hidrogênio.

A fragilização pelo hidrogênio é um problema frequentemente associado a ligas de alta resistência. Em alguns materiais, o mecanismo de fragilização já se encontra razoavelmente elucidado, como em aços inoxidáveis austeníticos e metais com forte formação de hidretos. Várias teorias têm sido propostas para explicar a fragilização pelo hidrogênio, não havendo uma teoria única aceita como geral para todos os casos. Vários mecanismos poderiam atuar simultaneamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e de ensaio do material.

Uma das teorias propostas para a fragilização pelo hidrogênio é a transformação martensítica da austenita. Com a conseqüente introdução de hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos este elemento acaba produzindo expansão da rede cristalina e tensões internas suficientes para que parte da austenita se transforme em martensita  $\epsilon$ , de estrutura hexagonal compacta. A formação de martensita, o surgimento de tensões internas e a conseqüente nucleação de microtrincas se restringem às zonas superficiais, pois a difusibilidade do hidrogênio na austenita é baixa. Berthier et al <sup>(31)</sup> citam Miranda onde este mostrou que além da formação de trincas superficiais retardadas podem ocorrer transformações de fases martensíticas nos aços inoxidáveis austeníticos 304, 310 e 316 quando submetidos a meios hidrogenantes. Os mesmos pesquisadores estudaram a junta soldada do aço super austenítico 904 L onde este foi protegido catodicamente em solução com aço sulfúrico 1 N visando a hidrogenação deste. Após a degaseificação a temperatura ambiente a junta soldada apresentou trincas superficiais em todas as regiões desta. As trincas aumentaram de tamanho com o tempo de hidrogenação. Apesar do surgimento das trincas não houve transformação martensítica neste material estudado. O aço inoxidável superaustenítico 904 L é considerado resistente em meio hidrogenante, sendo muito usado no processo de refino do petróleo, pois apesar do trincamento superficial não sofre transformação de fase martensítica.

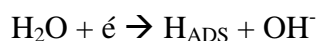
A teoria das pressões internas foi a primeira das teorias sobre a fragilização pelo hidrogênio, provavelmente devido aos casos de empolamento. Segundo esta teoria, o hidrogênio atômico em excesso na rede cristalina precipitaria, sob a forma molecular, em defeitos internos, tais como microporosidades, desenvolvendo pressões internas suficientes para o alargamento dos poros e a conseqüente formação de microtrincas, sendo um mecanismo válido para a nucleação destas em altas concentrações de hidrogênio.

A fragilização pelo hidrogênio é fortemente dependente da resistência mecânica do material. Materiais de alta resistência mecânica apresentam maior susceptibilidade ao fenômeno. Para muitos aços existe uma relação entre material e concentração crítica de hidrogênio, abaixo da qual nenhum trincamento ocorre. A concentração de hidrogênio no material depende de vários fatores tais como, temperatura, composição química e estrutura cristalina, supervoltagem catódica e pressão <sup>(31)</sup>.

Em água do mar a maior probabilidade de se gerar hidrogênio vem da reação de hidrólise dentro de trincas e frestas ou devido à polarização catódica de estruturas submersas.

Pohjane e Festy<sup>(32)</sup> estudaram o comportamento do AID de composição 25%Cr-7%Ni-3%Mo-0,20%N fundido, com relação à taxa de crescimento de trinca e sua relação com o delta do fator intensidade de tensões ( $\Delta K$ ) em água da mar sintética em pressão atmosférica e também em pressão da ordem de 10 MPa, para simular o efeito de estruturas “offshore” submersas em profundidades da ordem de 1000m. Os ensaios foram realizados no potencial de corrosão deste material em água do mar sintética e com utilização de proteção catódica no valor de  $-950\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Os corpos de prova tinham espessura de 25mm e eram do tipo ‘carregado mecanicamente por um parafuso’ (Bolt loaded wedge) da mecânica da fratura. Os pesquisadores tiveram o cuidado em manter constantes as variáveis como temperatura, pH, e concentração de oxigênio. Os resultados mostram que há uma maior taxa de crescimento de trinca quando o material é submetido à proteção catódica em relação ao potencial de corrosão em pressão atmosférica, e maior ainda quando submetido a pressões da ordem de 10 MPa com a utilização de proteção catódica em relação ao potencial de corrosão do corpo de prova nesta mesma pressão.

Os termos “fragilização pelo hidrogênio” e “corrosão sob tensão” algumas vezes têm sido usados na literatura de forma indistinta. A fragilização pelo hidrogênio é causada pela absorção deste elemento que acaba por difundir na rede cristalina do metal enquanto que na corrosão sob tensão deve ocorrer necessariamente a dissolução anódica para que ocorra o fenômeno. Com o uso da proteção catódica se elimina a corrosão sob tensão, mas não a fragilização pelo hidrogênio, podendo o material ser fragilizado. A reação de redução da molécula de água em água do mar sintética com a utilização de proteção catódica é mostrada na reação abaixo. Esta reação ocorre na interface metal/solução, resultando em hidrogênio atômico e o íon hidroxila.



Como consequência dessa reação o hidrogênio atômico é adsorvido na superfície metálica e por meio de difusão e movimento de discordâncias chega a regiões de defeitos na estrutura cristalina dos metais, ou permanecendo como elemento em solução sólida intersticial. A severidade da fragilização pelo hidrogênio depende da quantidade de hidrogênio envolvido, da habilidade deste hidrogênio em ser absorvido na superfície

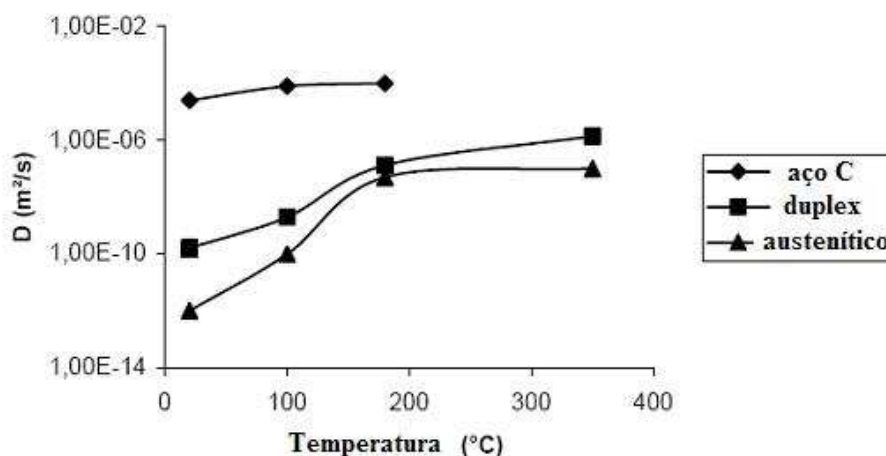


metálica e da taxa de difusão deste elemento na estrutura cristalina do material. A absorção deste elemento na superfície metálica é fortemente favorecida pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio, retardando a passagem de hidrogênio atômico para molecular, tais como sulfetos, arsênio e cianeto <sup>(33)</sup>.

O fluxo de difusão do hidrogênio através do metal se desenvolve não somente devido a um gradiente de concentração, mas também devido a um gradiente de tensão, esta relação é descrita segundo a equação (4) <sup>(34)</sup>.

$$J = -D \left( \nabla c - \frac{c\bar{V}}{RT} \nabla \sigma_h \right) \quad (4)$$

A Figura 10 mostra a variação do coeficiente de difusão do hidrogênio em alguns aços em função da temperatura. <sup>(34)</sup>.



**Figura 10** – Variação do coeficiente de difusão do hidrogênio com a temperatura para os aços carbono, duplex e austenítico <sup>(34)</sup>.

A família dos aços inoxidáveis duplex são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio que aumenta com o teor de ferrita. Isto se deve basicamente ao fato de que o coeficiente difusional do hidrogênio na ferrita chega a ser cinco ordens de grandeza superior ao seu coeficiente de difusão na austenita, conforme pode ser observado na Tabela 6.

**Tabela 6** – Coeficiente de difusão do hidrogênio em diferentes materiais à temperatura ambiente <sup>(34)</sup>.

Material	D (cm <sup>2</sup> /s)
Aço carbono	$2,5 \times 10^{-6}$
Aço inoxidável ferrítico	$10^{-7}$
Aço inoxidável austenítico	$2,15 \times 10^{-12}$
Aço inoxidável martensítico	$2 \times 10^{-9}$
Aço inoxidável duplex	$10^{-6} - 10^{-10}$ (dependendo da razão ferrita/austenita)

A norma NACE MR0175 <sup>(35)</sup> diferencia os mecanismos de trincas induzidas pelo hidrogênio (hydrogen-induced cracking, HIC) e do trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio, (hydrogen induced stress cracking, HISC) usualmente chamado de fragilização pelo hidrogênio. O primeiro é dado pelas trincas planares que ocorrem em aços baixa liga quando o hidrogênio atômico difunde no aço e se combina para formar hidrogênio molecular em sítios ou zonas de aprisionamento. As trincas são resultado da pressurização desses sítios pelo hidrogênio. Nenhuma tensão externa é necessária para a formação das trincas induzidas pelo hidrogênio. As zonas de aprisionamento capazes de causar o trincamento induzido pelo hidrogênio são comumente encontradas em aços com altos níveis de impureza, que possuem uma alta densidade de inclusões planares e/ou regiões de microestrutura anômala produzidas pela segregação de impurezas e elementos de liga no aço.

Já o trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (hydrogen stress induced cracking, HSIC) resulta da presença de hidrogênio em um metal submetido a tensões trativas (residuais ou aplicadas). Marsh et al <sup>(36)</sup> afirmam que os fatores requeridos para que haja uma falha por “HISC” são:

- A presença de uma fonte de hidrogênio.

- A presença de uma tensão aplicada acima de um valor crítico. Ainda que o material seja susceptível e estiver saturado de hidrogênio, a falha não irá ocorrer a menos que a tensão crítica mínima seja atingida.
- A dureza do material estiver acima de um valor crítico.

Esse mecanismo representa essencialmente a manifestação do decréscimo da tensão de falha ou deformação na falha na presença do hidrogênio. Em falhas retardadas (delayed failure), a fratura tem início em regiões de tensões altamente localizadas, nas quais há concentração de hidrogênio como resultado da maior difusão de hidrogênio em sítios tensionados triaxialmente <sup>(37)</sup>.

A probabilidade da falha associada a este fenômeno depende da disponibilidade do hidrogênio no metal. Muitos fatores podem influenciar esta disponibilidade quando os equipamentos estão submetidos à proteção catódica em água do mar <sup>(38)</sup>, entre estes estão:

- Potencial de proteção catódica
- Temperatura superficial do equipamento
- Profundidade / pressão hidrostática
- Condição superficial
- Carregamento (tensões / deformações)
- Fluência / deformação plástica
- Tipo do material – liga incluindo a microestrutura
- Resistência ao escoamento

Concentrações de tensões e deformações locais como entalhes, assim como tensões residuais resultantes do processo pós-soldagem causam acúmulos locais de hidrogênio, o que torna esses pontos críticos em projetos que envolvem possíveis falhas associadas ao trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio.

A família dos AID mostra susceptibilidade a este fenômeno em aplicações submarinas. O ‘‘HISC’’ é um modo de falha que apresenta ausência de ductilidade pela interação da proteção catódica aplicada, tensões e a susceptibilidade dos AID a este modo

de falha. Todas as contribuições que causam qualquer tipo de tensões e deformações devem ser levadas em consideração.

A interação do hidrogênio com os aços se apresenta pela deterioração das propriedades mecânicas, como a tenacidade e ductilidade. Uma avaliação indireta da presença do hidrogênio em aços estruturais utilizados na indústria “offshore” do petróleo são obtidas através do método da baixa taxa de deformação (slow strain rate test). A principal vantagem deste ensaio é que ele permite avaliar os efeitos das variáveis metalúrgicas (composição da liga, tratamento térmico e processamento, etc.) em conjunto com parâmetros relativos ao meio onde este material vai ser ensaiado (aeração, concentração, uso de inibidores de corrosão, etc.) em um período relativamente curto de tempo. As taxas de deformação utilizadas são da ordem de  $1-4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . Estes ensaios fornecem resultados em termos relativos ao tempo de falha, cujo resultado só é relevante quando se comparam materiais iguais, e também de redução da ductilidade.

No trabalho de Zucchi e colaboradores<sup>(39)</sup> eles estudaram o comportamento do AID 2205 nos ensaios de baixa taxa de deformação em água do mar sintética desaerada com pH de 6,5. Os ensaios foram realizados ao ar, no potencial de corrosão deste aço no meio em questão e em diferentes potenciais de proteção catódica ( $-900\text{mV}_{\text{ECS}}$  e  $-1000\text{mV}_{\text{ECS}}$ ) com e sem adição de íons sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ). Os resultados obtidos mostraram uma queda de ductilidade nos potenciais de  $-900\text{mV}_{\text{ECS}}$  e  $-1000\text{mV}_{\text{ECS}}$ , representado pela percentagem de alongamento em comparação aos ensaios realizados ao ar e no potencial de corrosão sem a adição de íons sulfeto. Os valores referentes ao potencial de  $-900\text{mV}_{\text{ECS}}$  já ficaram evidentes em relação a fragilização pelo hidrogênio. O valor de  $-1000\text{mV}_{\text{ECS}}$  apresentou o menor valor da percentagem de alongamento em comparação aos outros ensaios realizados, mostrando a susceptibilidade deste material quanto a fragilização pelo hidrogênio em potenciais ainda mais catódicos. Quando foi adicionado o íon sulfeto em conjunto com a proteção catódica, nos dois potenciais estudados, observaram-se valores ainda mais baixos na percentagem de alongamento em comparação com os ensaios sem a presença deste íon, o que ocasionou um aumento na fragilização pelo hidrogênio. A fragilização se mostrou maior quanto maior foi à concentração de íon sulfeto adicionado. Fractografias utilizando o microscópio eletrônico de varredura, na zona de fratura, mostraram que as trincas surgiam na fase ferrítica.

Estudos com relação a deformação plástica dinâmica têm mostrado um aumento significativo em relação à absorção do elemento hidrogênio e sua conseqüente difusão. A família dos AID apresenta o fenômeno chamado de fluência a frio (cold creep) quando estes materiais são solicitados mecanicamente em tensões da ordem de 80% do limite de escoamento ou maiores. Este fenômeno contribui com o aumento das deformações em AID e AISD favorecendo a falha por trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio quando estes estão protegidos catodicamente <sup>(40) (41)</sup>.

A relação entre o potencial de aplicação da proteção catódica nos AID e a susceptibilidade ao trincamento tem sido muito estudada nos últimos anos. Para se obter uma redução significativa com relação ao “HISC” pelo controle apenas do potencial de proteção catódica, os potenciais teriam que ser necessariamente mais elevados do que  $-800\text{mV}_{\text{EAC}}$  <sup>(42)</sup>. Os AID já estão bem protegidos catodicamente em potenciais da ordem de  $-650\text{mV}_{\text{ECS}}$ , o grande problema de estruturas fabricadas com estes materiais é que elas estão ligadas eletricamente a outras estruturas que estão protegidas a  $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$  em muitas das aplicações submarinas na indústria do petróleo.

Com relação às solicitações mecânicas de equipamentos fabricados em AID e AISD submetidos à proteção catódica concluem – se que níveis de deformações em torno de 0,3% ou maiores podem desenvolver o “HISC” implicando que as tensões não deveriam exceder, conservadoramente, 80% do limite de escoamento destes materiais. Estes estudos já levam em conta tensões devido ao carregamento externo, tensões de fabricação, tensões oriundas de flutuações de temperatura, tensões residuais e de concentradores de tensões <sup>(40)</sup>.

Requisitos microestruturais dos AID e AISD também devem ser avaliados quanto ao risco ao “HISC”. As trincas devido a este fenômeno de falha comumente propagam pelo mecanismo frágil de clivagem através da fase ferrítica. Estas trincas podem ser imobilizadas ou propagadas através da fase austenítica dependendo do tamanho da trinca e do nível de tensões aplicado. Conseqüentemente, todas as técnicas de fabricação que tendem a diminuir o espaçamento austenítico são favoráveis. Estudos têm mostrado que materiais com distribuição mais refinada da fase ferrítica são mais resistentes ao trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio “HISC” do que os materiais com distribuição mais grosseira <sup>(40), (41), (42)</sup>. Requerimentos como o da DNV-RP\_F112 <sup>(40)</sup> que avaliam a redução do risco ao trincamento associado ao hidrogênio, estipula um tamanho do espaçamento austenítico crítico de  $30\mu\text{m}$ . Acima deste valor, os equipamentos

fabricados em aços inoxidáveis duplex e super duplex estariam mais sujeitos ao fenômeno. Para componentes muito grandes fabricados pelo processo de forjamento, o tamanho crítico de espaçamento austenítico ficaria em torno de 60 $\mu$ m. A microestrutura destes componentes forjados deve estar livre da presença de fases frágeis, devendo ser resfriado rapidamente com altas taxas de resfriamento posteriormente ao forjamento e ao tratamento térmico de solubilização <sup>(40)</sup>.

A quantidade de ferrita nos AID também tem relação com a susceptibilidade ao "HISC". Quando a quantidade de ferrita está dentro da faixa de 40% a 67%, os riscos quanto à susceptibilidade a este modo de falha se tornam menores <sup>(41)</sup>.

A orientação dos grãos também tem uma relação direta com o aumento da susceptibilidade ao "HISC", quando os grãos ferríticos estão orientados perpendicularmente as tensões principais, a susceptibilidade ao "HISC" é favorecida <sup>(40)</sup>. Componentes fabricados por forjamento e laminação que possuem uma microestrutura não isotrópica devem ser fabricados de maneira que as tensões principais atuantes nesses componentes não fiquem perpendiculares à orientação dos grãos ferríticos.

Os AID e AISD têm sido extensivamente utilizados em aplicações submarinas nos últimos 20 anos. O conhecimento do grupo de trabalho composto por petrolíferas que atuam na extração de petróleo em águas rasas e profundas reporta até hoje apenas oito casos documentados de falha associado ao "HISC" em componentes fabricados em AID. Entre as falhas até hoje estudadas as seguintes conclusões foram feitas <sup>(43)</sup>:

- Em quatro dos oito casos de falha reportados pela literatura, solicitações muito altas em termos de carregamento acabaram acarretando deformações que excederam o limiar crítico para que as trincas iniciassem e propagassem nos AID.
- Em três dos oito casos houve grande quantidade de ferrita na zona de fusão de soldas em ângulo, quantidades maiores que 80%. Em um caso destes três houve grande deformação devido a um dimensionamento incorreto da garganta de uma das soldas em ângulo.
- Em cinco dos oito casos nem um revestimento foi aplicado, nos três casos remanescentes o revestimento estava danificado.

- Tanto o AID como o AISD sofrem com a falha associada ao “HISC”.

Como medidas preventivas ou que ao menos atenuem a fragilização pelo hidrogênio. Timmins <sup>(37)</sup> recomenda algumas práticas, conforme a Tabela 7.

**Tabela 7** – Medidas preventivas contra a fragilização pelo hidrogênio.

1.	A deposição indireta de um sólido (metálico ou não) na superfície do metal reduz a entrada de hidrogênio no material.
	1.1 A aluminização da superfície do metal ocasiona um grande aprisionamento de hidrogênio através da formação de vazios de Kirkendall
	1.2 Utilização de ligas de cobre, porque o sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) é impermeável ao hidrogênio, ou outros elementos cujos produtos de corrosão atuem como barreiras à entrada do hidrogênio.
2.	Deformar a superfície por “peening” ou por jateamento com areia introduz tensões compressivas que reduzem a difusão e a permeabilidade ao hidrogênio.
3.	Utilizar inibidores que atuem na reação de formação de $\text{H}^+$ , facilitando a combinação de $\text{H}^+$ em moléculas de $\text{H}_2$ que podem sair da superfície, ou prevenindo a formação de $\text{H}^+$ .

### 3 OBJETIVOS

- Verificar a precipitação de fases intermetálicas através de tratamentos isotérmicos no aço inoxidável super duplex UNS S 32760
- Avaliar à tenacidade a fratura da junta soldada do aço inoxidável super duplex UNS S 32760 e do metal de base tratado termicamente em duas temperaturas distintas. As duas temperaturas estudadas compreendem temperaturas encontradas no ciclo térmico de soldagem para estes materiais. Enfatiza-se a zona termicamente afetada de temperatura alta e de temperatura baixa.
- Avaliar o comportamento a fratura da junta soldada do aço inoxidável super duplex UNS S 32760 e do metal de base tratado termicamente em duas temperaturas distintas com a utilização de proteção catódica no potencial -  $1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ .



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Material como recebido

O material estudado neste trabalho é o aço inoxidável super duplex de especificação UNS S32760, com o nome comercial de Zeron 100, fabricado pela Weir Materials. A análise química foi realizada utilizando-se um espectrômetro de emissão ótica modelo Spectrolab tipo LAVFA18B, da Spectro. Os resultados apresentados na Tabela 8 são uma média para três análises executadas.

**Tabela 8** - Composição química do material estudado UNS S 32760

Designação UNS	Designação Comercial	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N
S32760	Zeron 100	0,024	0,26	0,79	0,025	0,003	25,82	7,84	3,85	0,86	0,61	0,28

O material recebido estava em forma de chapa laminada com 10mm de espessura no estado solubilizado.

O índice de equivalência a resistência ao pite (PRE) foi calculado baseado na composição química realizada via espectrômetro de emissão ótica. O valor do índice de equivalência a corrosão por pite está de acordo com o especificado para os AISD, valores maiores ou iguais a 40, como pode ser visto na equação abaixo.

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

$$PRE_w = 25,82 + 3,3 (3,85 + 0,5(0,86)) + 16 (0,28) = 44,4 \quad (6)$$

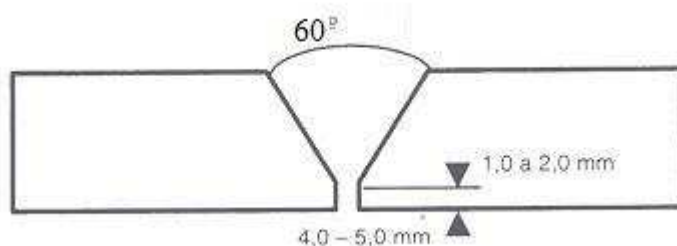
### 4.2 Tratamentos térmicos

O material na condição como recebido foi tratado termicamente a 850°C por 35 minutos já na condição usinada em forma de compacto de tração (CT – compact tension) da mecânica da fratura e resfriado ao ar.

O segundo tratamento térmico foi executado no material na condição como recebido a 550°C por 2 horas já na condição usinada em forma de compacto de tração (CT – compact tension) da mecânica da fratura e resfriado ao ar.

#### 4.3 Soldagem

A soldagem foi realizada na chapa de 10mm de espessura e foi preparada com um chanfro em V com característica como mostrado na Figura 11.



**Figura 11-** Esquema da junta empregada.

Os processos de soldagem utilizados foram ``Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) e Shielded Metal Arc Welding (SMAW)`. Foram utilizados 5 passes de soldagem. Os parâmetros e os processos de soldagem utilizados estão na Tabela 9.

**Tabela 9** – Parâmetros empregados na soldagem.

Passe	Processo	Consumível		Corrente		Tensão (V)	Veloc (mm/s)	Energia (KJ/mm)
		Marca Comercial	φ (mm)	Tipo	(A)			
1°passe: passe raiz	GTAW	Thermanit 25/9 CUT	2,40	CCEN	100-120	10-12 (V)	0,8-2,0	0,5-1,6
2°passe: passe frio	GTAW	Thermanit 25/9 CUT	2,40	CCEN	80-100	10-12 (V)	1,2-2,0	0,4-1,0
Passes de enchimento	SMAW	Thermanit 25/9 CUT	3,25	CCEP	80-105	22-27 (V)	2,2-5,8	0,4-1,2
Passes de acabamento	SMAW	Thermanit 25/9 CUT	3,25	CCEP	80-105	22-27 (V)	2,2-5,8	0,4-1,2
Passes atrás (back pass)	GTAW	Thermanit 25/9 CUT	2,40	CCEN	100-120	10-12(V)	0,8-2,0	0,5-1,2

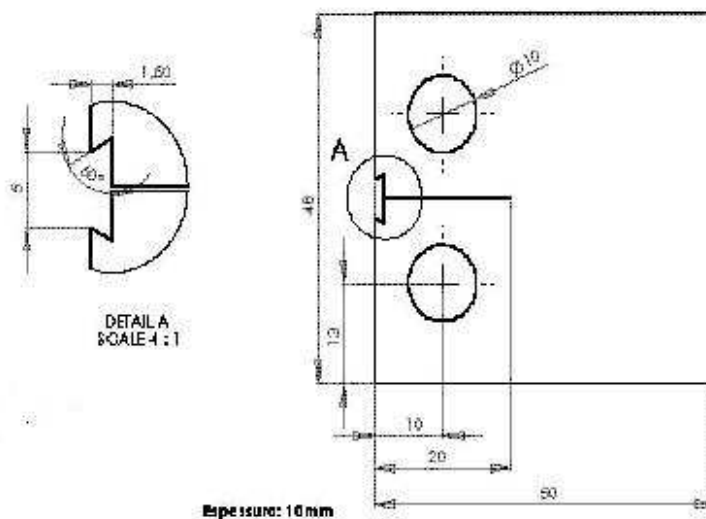
O gás utilizado no processo de soldagem GTAW foi o argônio com 99,997% de pureza com uma vazão em torno de 12-15 litros por minuto. A temperatura interpasse não ultrapassou 150°C.

#### 4.4 Corpos de prova

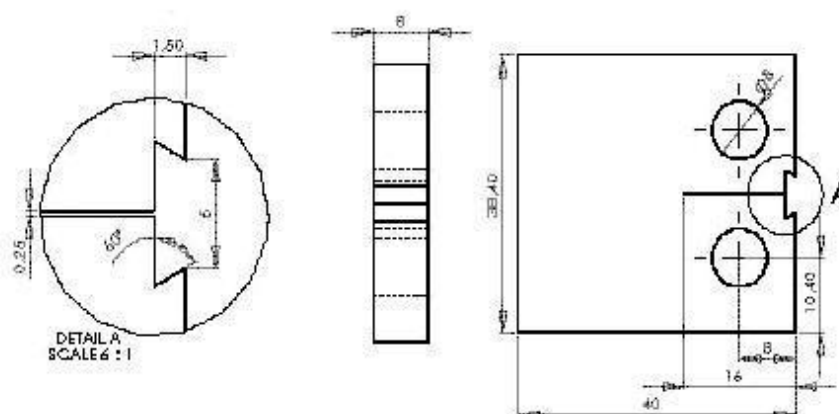
Após a soldagem da chapa procedeu-se a usinagem para a confecção dos corpos de prova utilizados no estudo de tenacidade à fratura com e sem a utilização de proteção catódica. A chapa após soldada apresentou uma leve deformação angular (embicamento) o que dificultou a retirada dos corpos de prova do metal de solda (zona fundida) e da zona

termicamente afetada. Desta forma as dimensões dos corpos de prova para o material de base e material de base tratado termicamente ficaram diferentes em relação aos corpos de prova da região da zona fundida (metal de solda) e zona termicamente afetada. As dimensões de todos os corpos de prova utilizados no trabalho estão de acordo com os critérios dimensionais da norma ASTM E-1820-99<sup>(44)</sup>.

As dimensões dos corpos de prova para o metal de base e para os materiais tratados termicamente estão representados na Figura 12, enquanto que as dimensões dos corpos de prova da região do metal de solda e da zona termicamente afetada estão representados na Figura 13.



**Figura 12** - Dimensões do compacto de tração para o metal de base e materiais tratados termicamente, espessura de 10mm.



**Figura 13** - Dimensões do compacto de tração para o metal de solda e zona termicamente afetada, espessura de 8mm.

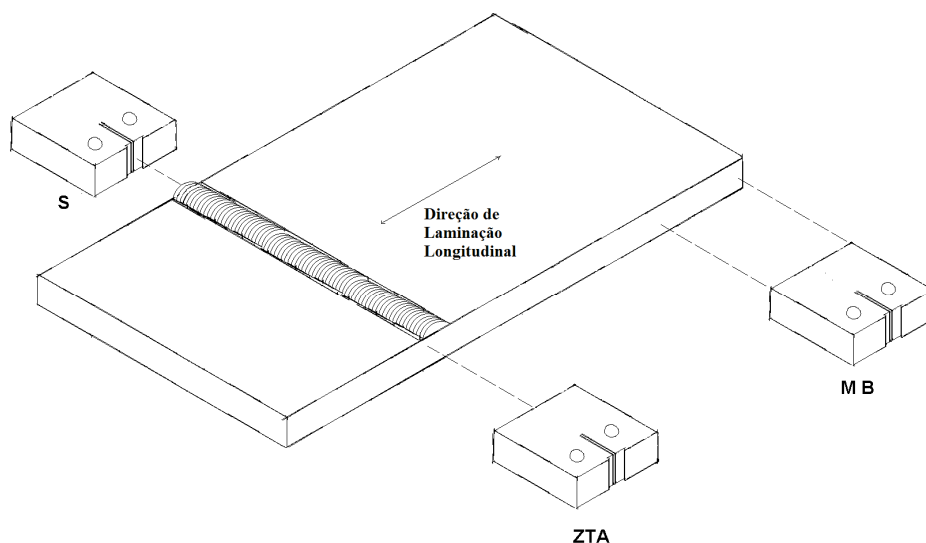
#### 4.5 Posicionamento do entalhe e da pré trinca de fadiga.

Para a perfeita identificação das regiões onde o entalhe foi posicionado procedeu-se uma comparação de reagentes macrográficos para a escolha daquele que apresentasse a melhor visualização da zona termicamente afetada pela soldagem. A Tabela 10 mostra os ataques utilizados com seus respectivos reagentes. A melhor visualização macrográfica foi utilizando-se o reagente de número dois.

**Tabela 10** - Reagentes utilizados

Ataque nº.	Reagentes
1	50 mL HCl, 10 g CuSO <sub>4</sub> , 50 mL H <sub>2</sub> O (pode ser a quente).
2	50 mL HCl, 50 mL H <sub>2</sub> O, 20 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%); 70-75 °C.
5	10-40 mL HNO <sub>3</sub> , 3-10 mL HF (48%), 25-50 mL H <sub>2</sub> O; 70-80 °C.
6	50 mL HCl, 25 mL CuSO <sub>4</sub> saturado em água; 75 °C.

A Figura 14 mostra esquematicamente os corpos de prova utilizados nos ensaios e sua relação com a direção de laminação da chapa do AISD estudado.



**Figura 14** – Representação esquemática dos corpos de prova do material de base (MB), metal de solda (S) e zona termicamente afetada (ZTA) em relação à direção de laminação da chapa.

Utilizou-se para abertura da pré trinca de fadiga a máquina servo-hidráulica MTS modelo 810. Os critérios do pré trincamento em fadiga para os compactos em tração seguiram os procedimentos da norma ASTM E-1820-99<sup>(44)</sup>. Os corpos de prova foram pré-trincados a 20 Hz considerando uma relação de  $a/W$  do compacto de tração de 0,5, obtendo-se um fator de forma  $f(a/w)= 9,66$ .

#### 4.6 Caracterização Microestrutural

Foi feita a caracterização microestrutural da chapa estudada para a avaliação da direção de laminação da mesma, para a avaliação microestrutural dos materiais tratados termicamente e também para a avaliação das regiões da junta soldada. Foi utilizado o microscópio ótico da marca Olympus. A caracterização seguiu o procedimento metalográfico padrão sendo as amostras posteriormente atacadas com e sem o uso de corrente elétrica com diversos reagentes químicos para a melhor observação da microestrutura do material. Entre os reagentes utilizados eletroliticamente estão o ácido Oxálico 10%, KOH 56%, NaOH 20% e o Behara modificado. Os ataques eletrolíticos foram realizados com o potencial de 3 a 5 Volts com tempo de ataque variando de 5 a 20 segundos em uma amostra de área de 3 cm<sup>2</sup>. O único reagente em que não se precisou do

método eletrolítico foi o reagente modified Groesbeck utilizado a quente na temperatura de 90°C por 20 segundos.

#### 4.7 Quantificação das fases

Para a quantificação da fração volumétrica das fases na microestrutura do material recebido e das regiões da junta soldada utilizou-se o software analisador de imagens Image Tools <sup>(45)</sup> com o processamento de imagens em tons de cinza para que os pontos brancos e pretos pudessem ser diferenciados, obtendo-se assim a percentagem relativa de cada fase. Para melhorar as micrografias usadas na quantificação, utilizou-se um filtro para uniformizar a luz usada pelo microscópio óptico para a obtenção das imagens.

Foram realizadas três medidas em três imagens metalográficas diferentes com relação ao material de base como recebido, à zona termicamente afetada e ao metal de solda (zona fundida), podendo-se assim ter um valor representativo médio de cada fase na chapa estudada.

As imagens metalográficas obtidas para a quantificação seguiram a direção longitudinal de laminação da chapa.

#### 4.8 Avaliação do Espaçamento Austenítico

Para a quantificação do espaçamento austenítico na microestrutura do material de base utilizou-se o software analisador de imagens Image J <sup>(46)</sup> com o processamento de imagens em tons de cinza para que a medida média da fase de tonalidade escura (ferrita) fosse medida (espaçamento entre uma austenita e outra). Foram obtidas imagens metalográficas no sentido de laminação da chapa do material estudado, onde via software originou-se linhas verticais à direção de laminação. A partir destas linhas originadas subtraíram-se as linhas que atravessavam a fase austenítica, ficando apenas as linhas que atravessavam a fase ferrítica. Desta forma se obteve a medida da média do espaçamento austenítico para três regiões diferentes do material de base e da ZTA para o material estudado, considerando o aumento de 200x no microscópio óptico. O espaçamento austenítico foi medido no plano onde o pré trincamento por fadiga foi realizado, ou seja, perpendicular à direção de laminação das chapas recebidas. Para melhorar as micrografias usadas na quantificação, utilizou-se um filtro para uniformizar a luz usada pelo microscópio óptico para a obtenção das imagens.

O reagente utilizado para a obtenção das micrografias foi o KOH 56% eletroliticamente com um potencial de 5 Volts por 10 segundos em uma amostra de área de 3 cm<sup>2</sup>.

A avaliação do espaçamento austenítico para o metal de solda não foi necessária, pois a microestrutura mostrou-se bem mais refinada em comparação ao material base.

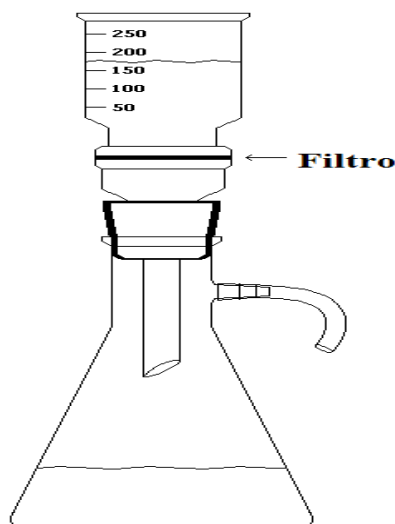
#### 4.9 Extração de precipitados

Para a identificação das fases que podem precipitar durante os tratamentos térmicos executados recorreu-se à técnica de extração de precipitados mediante a dissolução eletrolítica da matriz. Para o método de extração de precipitados nesse AISD utilizou-se como eletrólito uma solução de 10% de HCl em 90% de metanol <sup>(47)</sup>, empregando como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado. O cátodo é um fio de platina e o corpo de prova atua como anodo.

A dissolução eletrolítica foi realizada numa célula eletroquímica convencional. Foram usados dois corpos de prova com volume aproximado de 3 cm<sup>3</sup>, um relativo ao tratamento térmico realizado a 850°C e outro do tratamento realizado a 550°C.

Para a realização do ensaio utilizou-se o potenciostato da ACM Instruments utilizando-se um potencial de 1,5V por dois dias de ensaio.

Após os corpos de prova serem quase dissolvidos em sua totalidade, o eletrólito foi cuidadosamente filtrado num sistema a vácuo com um filtro de membrana de politetrafluoretileno de tamanho de poro de 0,2µm. A Figura 15 mostra o desenho esquemático do sistema de filtragem.



**Figura 15** – Desenho esquemático do sistema de filtração a vácuo.

#### 4.10 Difração de Raios X

Os resíduos extraídos dos materiais tratados termicamente foram submetidos à difração de raios X no difratômetro Siemens Bruker-AXS modelo D5000, usando radiação de Cu, com tensão de 40 KV, corrente de 25 mA, varredura passo a passo de 0,02° e tempo de passo de 1 segundo.

Para fazer a difração do resíduo no difratômetro, primeiramente foi colocado um filtro limpo no difratômetro e feito a difração. Os picos correspondentes ao filtro sem resíduo foram identificados para serem subtraídos no espectro final.

Os picos que apareceram nos espectros foram comparados com cartões JCPDS correspondentes às fases ferrita, austenita, sigma, chi, Cr<sub>2</sub>N, CrN, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

#### 4.11 Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado utilizando-se uma carga de 200 g onde se traçou um perfil de microdureza Vickers ao longo da região do metal de solda e regiões adjacentes. A medida toma como centro a região central do metal de solda. As fases austenítica e ferrítica do material base também foram medidas, assim como para os materiais tratados termicamente a 850 °C e a 550°C.



O microdurômetro que foi utilizado é da marca Struers Duramin, com capacidade de até 1 kg na escala Vickers.

#### 4.12 Ensaio Charpy

Para a realização do ensaio de impacto Charpy utilizou-se um total de três corpos de prova para cada condição de material. O ensaio foi feito na temperatura de 20°C e a norma de referência utilizada foi a ASTM A370 de 2005<sup>(48)</sup>. O ensaio foi feito para o material como recebido, para o tratado termicamente a 850°C por 35 minutos e para o tratado termicamente a 550°C por 2 horas. O entalhe em V foi aberto na direção perpendicular à de laminação da chapa.

#### 4.13 Ensaio de tenacidade à fratura ao ar (K X Deslocamento)

Os ensaios ao ar foram realizados na máquina servo-hidráulica MTS modelo 810 levando os corpos de prova até a fratura. O ensaio fornece resultados de carga ou K (fator intensidade de tensões) em função da medida da abertura da boca da trinca (*Crack Mouth Open Displacement*). O gráfico resultante de cada fratura está em função de K em relação à medida da abertura da trinca que é monitorada por um extensômetro de fratura do tipo “*Clip Gage*”.

Foram ensaiados um total de cinco corpos de prova (compactos em tração) pré-trincados em fadiga neste ensaio, entre eles estão o material de base como recebido, tratado termicamente a 850° C, tratado termicamente a 550°C, metal de solda e zona termicamente afetada.

#### 4.14 Integral J como tenacidade à fratura

Os AISD são materiais estruturais que apresentam grande plasticidade. Com a utilização da norma ASTM E-1820-99<sup>a</sup> (44) foi possível calcular o valor de J máximo para cada condição de corpo de prova estudado neste trabalho no ensaio de tenacidade à fratura ao ar. O J máximo é calculado utilizando-se basicamente a área abaixo da curva até o valor da maior carga obtida no ensaio.

#### 4.15 Ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo

Este ensaio determina o limite do fator intensidade de tensões,  $K_{IEAC}$  ou  $K_{EAC}$ , em corpos de prova de materiais metálicos pré-trincados da mecânica da fratura. Os ensaios são realizados com carga prescrita em ambiente agressivo por um tempo determinado,

onde o possível crescimento da trinca poderá levar ou não a fratura o corpo de prova ensaiado. Este ensaio segue a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup>.

O fator intensidade de tensões é calculado a partir das considerações da mecânica da fratura linear – elástica.

A partir das dimensões utilizadas nos corpos de prova é possível calcular o fator de intensidade de tensões nos mesmos em função da carga aplicada através da seguinte equação prevista na norma ASTM E 1820<sup>(44)</sup>:

$$K = \frac{P}{B(W)^{1/2}} f(a/W) \quad (7)$$

Onde:

K é o fator de intensidade de tensões

P é a carga Aplicada

B é a espessura do corpo de prova

W é a largura do corpo de prova

f(a/W) é o fator de forma para a geometria.

O  $K_{IEAC}$  ou  $K_{EAC}$  é definido como o valor mais alto do fator intensidade de tensões onde não há a fratura.

O meio agressivo consiste em água do mar fabricada sinteticamente conforme a norma ASTM D 1141-98<sup>(50)</sup>. Os corpos de prova estavam então submersos nesta solução e protegidos catodicamente por meio de corrente impressa no potencial de -1100mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Os ensaios foram conduzidos utilizando-se passos de carregamento da ordem de uma unidade de K (fator intensidade de tensões =  $1\text{MPa} \cdot \sqrt{m}$ ). A carga era aplicada ao corpo de prova e mantida constante por vinte quatro horas. Após o término deste tempo pré-estabelecido, a carga aplicada era aumentada de maneira a variar o K em uma unidade. O término do ensaio foi à fratura do corpo de prova. Para os corpos de prova que não fraturaram, os ensaios foram conduzidos a valores próximos ao da carga aplicada obtidos

nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar, valores estes de carga associado ao K aparente máximo.

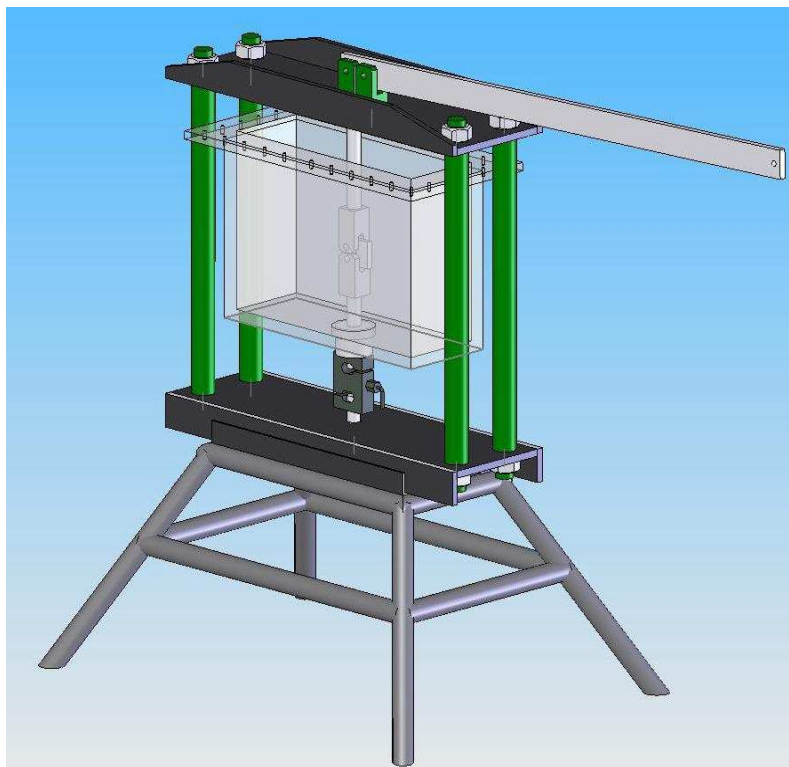
Neste ensaio é determinante dar tempo suficiente para que o hidrogênio possa difundir pelo material e conseqüentemente migrar para o defeito (trinca de fadiga) via a um gradiente de concentrações de tensões maior na ponta da trinca do que em relação ao resto do corpo de prova devido à aplicação de carga externa.

Os ensaios começaram com o primeiro passo de carregamento com uma carga associada a um K igual  $5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ , no segundo passo o K aplicado foi igual a  $10 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$  e no terceiro o K aplicado era de  $15 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ . Após estes três primeiros passos a variação do K foi de uma unidade como mencionado anteriormente.

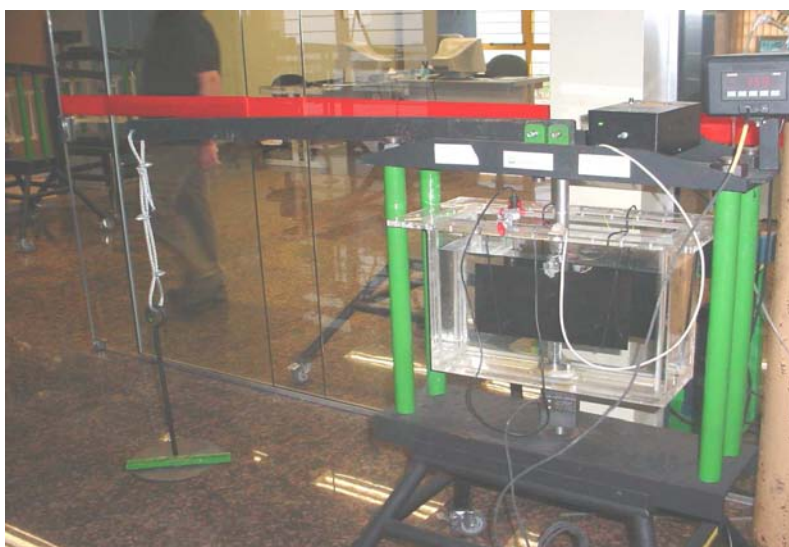
Foram ensaiados um total de sete corpos de prova (compactos em tração) pré-trincados por fadiga neste ensaio, entre eles estão o material de base como recebido, tratado termicamente a  $850^\circ \text{C}$ , tratado termicamente a  $550^\circ \text{C}$ , metal de solda (2 corpos de prova), e zona termicamente afetada (2 corpos de prova). Desta forma foi possível avaliar o efeito do meio agressivo com relação aos materiais ensaiados sem a presença deste.

Para a realização dos ensaios de tenacidade à fratura em meio agressivo foi construído um equipamento que continha uma cuba de acrílico para armazenar a água do mar sintética, com capacidade para 13 litros, uma célula de carga marca HBM com faixa de medida de até cinco toneladas. Esta célula de carga foi ligada a um indicador universal, marca Novus, que realizava o sistema de leitura da mesma. O equipamento era dotado de um braço de alavanca para amplificar a carga aplicada. Foram utilizados um total de quatro equipamentos para os ensaios.

O corpo de prova foi isolado do dispositivo mecânico necessário à solicitação em tração por um revestimento elastomérico colocado neste para evitar um contato galvânico. Os pinos que permitiam a fixação do corpo de prova ao mesmo dispositivo eram revestidos com politetrafluoretileno, evitando assim também um contato galvânico entre eles. A aplicação da carga permitia o modo I de carregamento (tração). A Figura 16 mostra o desenho esquemático do equipamento e a Figura 17 o equipamento fabricado.



**Figura 16** - Desenho do projeto do equipamento para ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo por carga prescrita.



**Figura 17** – Equipamento fabricado

Com relação à proteção catódica por corrente impressa foi utilizado um potenciostato de quatro canais da ACM Instruments para a monitoração dos potenciais de quatro máquinas simultaneamente.

Os contra eletrodos utilizados foram fabricados em titânio revestido com elementos nobres. Os eletrodos de referência eram de calomelano saturado.

#### 4.16 Fractografias

As fraturas dos corpos de prova foram primeiramente documentadas com o auxílio de uma máquina fotográfica digital. A superfície das fraturas foram posteriormente analisadas no microscópio eletrônico de varredura Philips XL 20 para análise dos micromecanismos de fratura.

As fraturas analisadas são referentes aos ensaios de tenacidade à fratura ao ar e em meio agressivo.

As imagens de interesse principal são capturadas logo após a trinca de fadiga, região da interface entre a trinca e a fratura. Os corpos de prova fraturados no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo foram limpos com ácido nítrico a 60°C, por vinte minutos, conforme a norma ASTM G1<sup>(51)</sup>, para a remoção do carbonato de cálcio e do hidróxido de magnésio (camada calco-magnésiana) precipitados durante o ensaio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Microestrutural

#### 5.1.1 Material como recebido

Foi realizada a caracterização microestrutural do material no estado como recebido, tratado termicamente e da junta soldada.

Para a identificação da microestrutura do material como recebido e da direção de laminação da chapa utilizou-se primeiramente o reagente ácido oxálico 10% como mostra a Figura 18 (sentido de laminação) e Figura 19 (transversal à direção de laminação). Na Figura 19 o ataque foi mais intensificado, maior tempo de exposição no reagente sob a influência da corrente, podendo-se assim revelar os grãos da austenita da estrutura duplex.

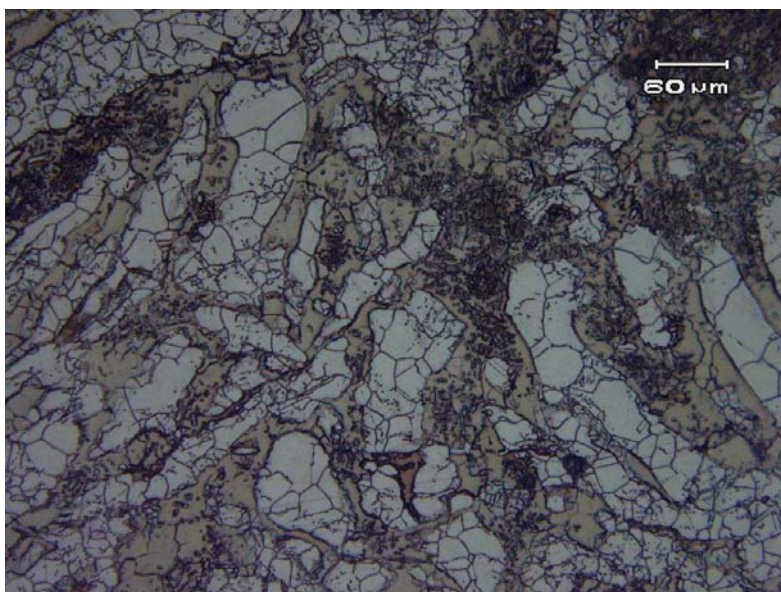
O reagente KOH 56% e Behara também foram testados no material como recebido. A Figura 20 revela a microestrutura do AISD onde utilizou-se o reagente KOH, as ilhas austeníticas estão em branco e a matriz ferrítica em escuro. Com a utilização deste ataque revelam-se os grãos ferríticos ultrafinos do material. A Figura 21 mostra a estrutura com as ilhas austeníticas em branco e a matriz ferrítica em escuro, reagente Behara.

Pelas micrografias podemos perceber o equilíbrio entre as fases austenita e ferrita na microestrutura do material recebido.

Todos os reagentes utilizados apresentaram boa capacidade para o uso em análise de imagens com relação ao material de base.

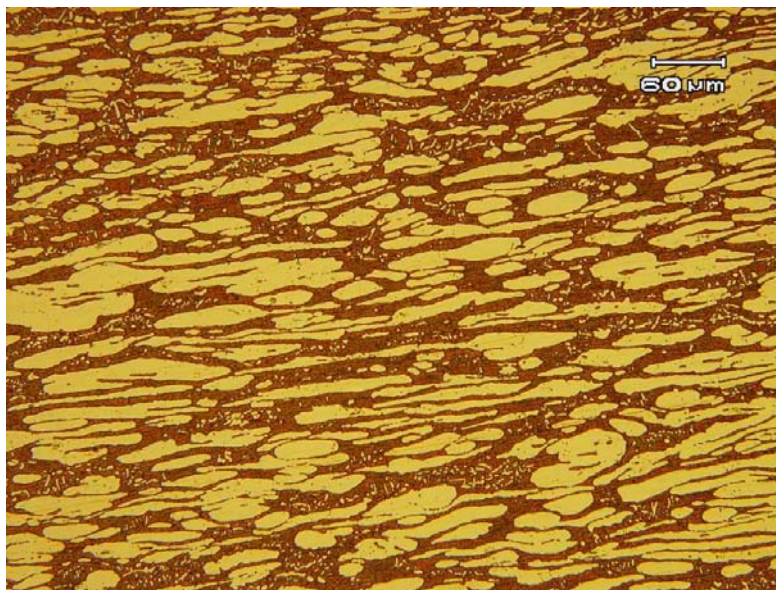


**Figura 18** - Microestrutura típica do aço inoxidável super duplex com matriz ferrítica em escuro com ilhas de austenita em branco. Ácido oxálico 10%



**Figura 19** - Grãos da austenita revelados com um ataque mais acentuado, material como recebido. Ácido Oxálico 10%





**Figura 20** - Material de base como recebido. Grãos ferríticos ultrafinos revelados em escuro. KOH 56%



**Figura 21** - Material de base como recebido. Behara.



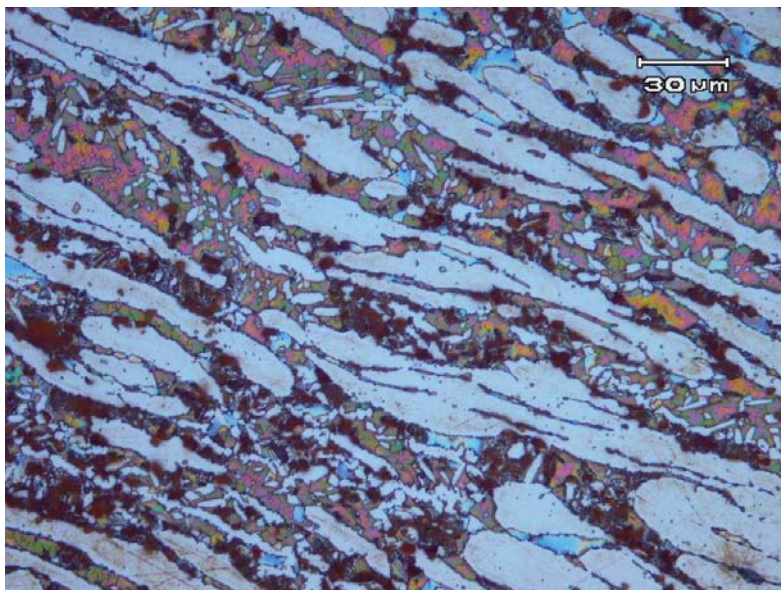
### 5.1.2 Materiais tratados termicamente

O reagente KOH 56% usado eletroliticamente foi capaz de revelar a precipitação da fase sigma no material de base tratado termicamente a 850°C por 35 minutos e resfriado ao ar. Nos aços AID a fase sigma pode-se formar pela decomposição eutetóide da ferrita, formado austenita secundária e fase sigma. A cinética máxima de formação desta fase está entre 850°C e 900°C conforme visto em diagramas tempo-temperatura-transformação (figura 7 e figura 9).

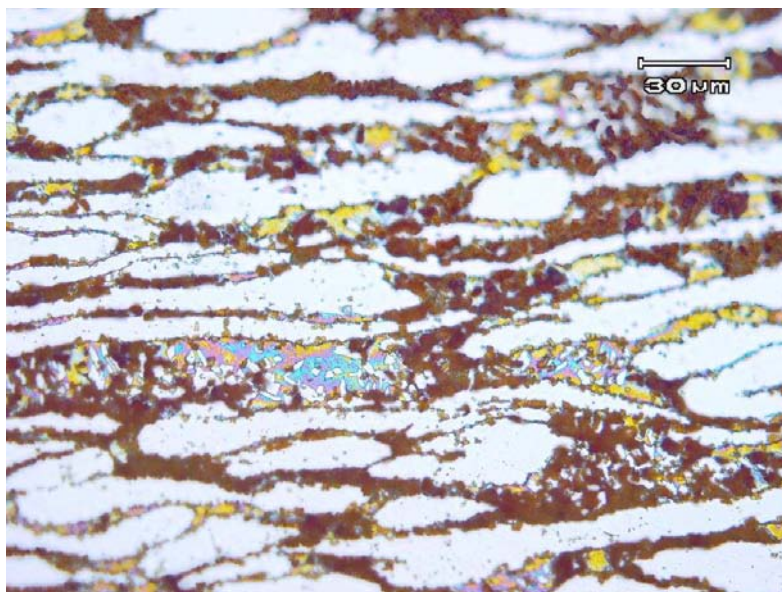
A nucleação da fase sigma se dá nas interfaces ferrita-ferrita e ferrita austenita nos AID, crescendo posteriormente na matriz ferrítica destes materiais. Como pode ser visto nas micrografias apresentadas nas Figuras 22 a 25, as fases intermetálicas incluindo a fase sigma aparecem em marrom na microestrutura e acabam tomando o lugar da fase ferrítica em colorido na microestrutura.

Provavelmente essa nucleação e crescimento da fase sigma vem precedida e acompanhada de outras fases intermetálicas secundárias precipitadas, tais como a fase chi, nitretos de cromo e etc, estas acabam não sendo discerníveis da fase sigma em microscopia óptica <sup>(16)</sup>.

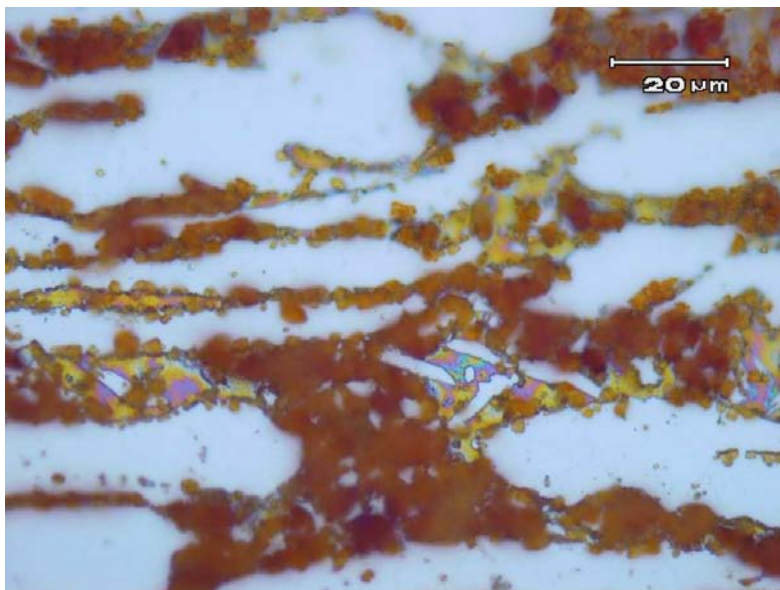
Com relação ao material de base tratado termicamente a 550°C por 2 horas e resfriado posteriormente ao ar, as micrografias não apresentam indicio de formação de fases intermetálicas para esta condição de tempo e temperatura (Figura 26 e Figura 27). Os grãos ferríticos são revelados assim como para o material de base como recebido. Apesar de não haver qualquer indicio de fases intermetálicas na microestrutura utilizando a técnica metalográfica, estas possivelmente podem estar presentes na matriz onde poderiam ser visualizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão. Estas fases são muito pequenas, geralmente da ordem de nanômetros e não são discerníveis por meio de microscopia óptica. Se observarmos o diagrama tempo-temperatura-transformação da Figura 9 para um AISD de composição muito semelhante do estudado, o tempo de 2 horas na temperatura 550°C não é suficiente para que haja qualquer precipitação intermetálica no aço AISD UNS S 32750 do diagrama.



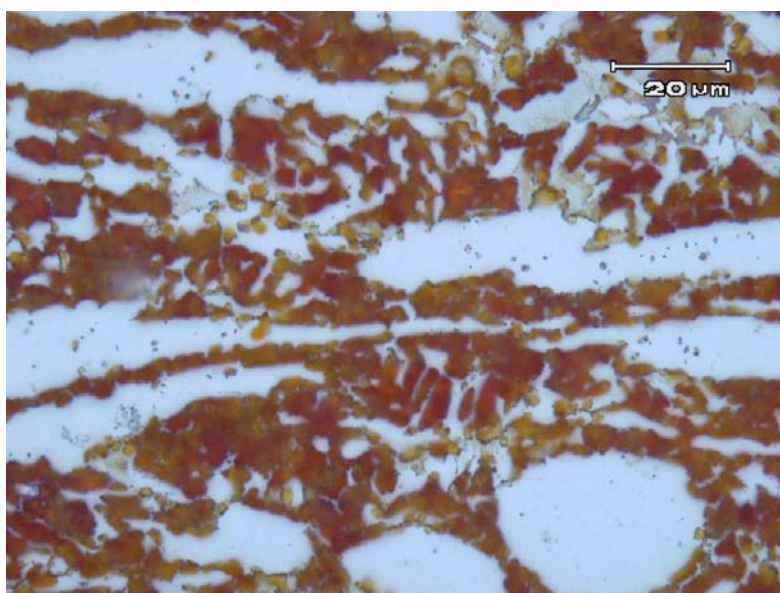
**Figura 22** – Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco, matriz ferrítica em colorido e fase sigma em marrom. KOH 56%.



**Figura 23** - Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco, matriz ferrítica em colorido e fases sigma em marrom. KOH 56%.

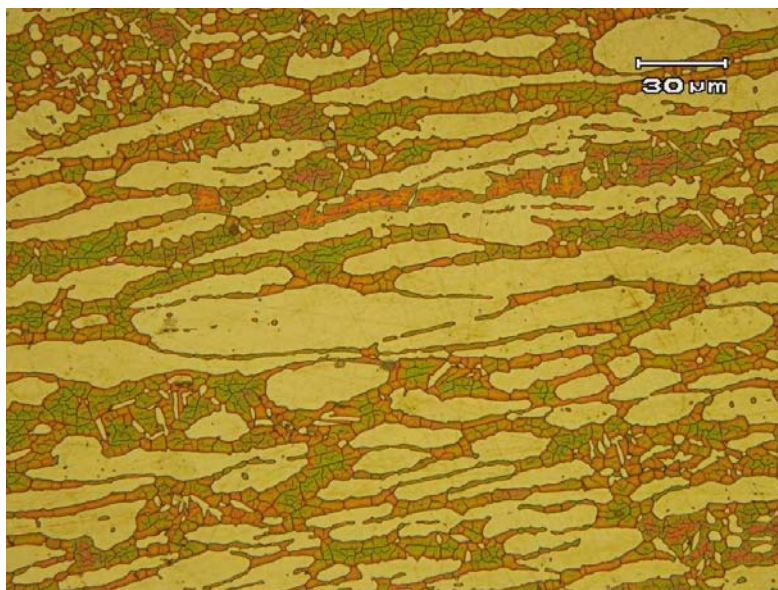


**Figura 24** - Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco, matriz ferrítica em colorido e fase sigma em marrom. KOH 56%

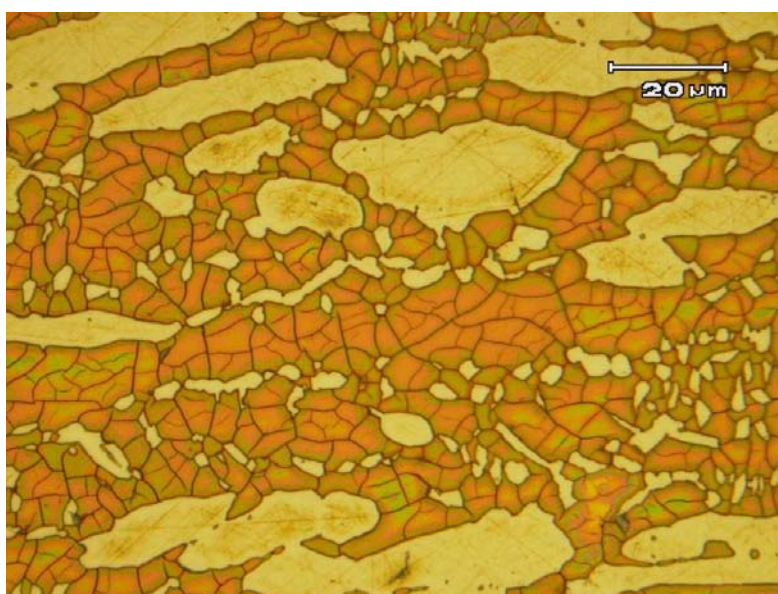


**Figura 25** - Material tratado termicamente a 850°C. Ilhas austeníticas em branco e matriz ferrítica transformada em fase sigma (marrom). KOH 56%.





**Figura 26** - Material tratado termicamente a 550 °C, ilhas de austenita em branco e matriz ferrítica em tonalidade mais escura revelando os grãos ultra finos. KOH 56%



**Figura 27** - Material tratado termicamente a 550 °C, ilhas de austenita em branco e matriz ferrítica em tonalidade mais escura revelando os grãos ultra finos. KOH 56%.

### 5.1.3 Junta soldada

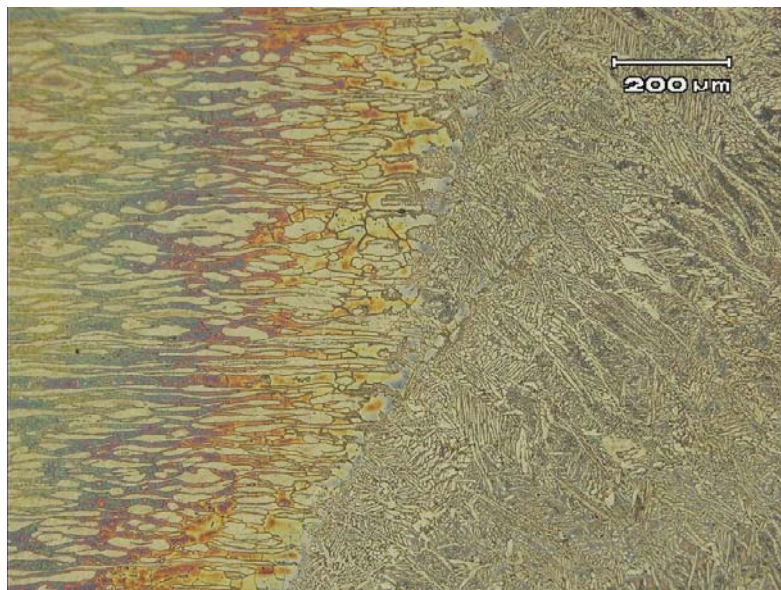
Para a região da junta soldada os reagentes como ácido Oxálico e Behara não foram aptos para a identificação com relação à precipitação intermetálica. Estes reagentes escurecem demais a matriz ferrítica dificultando a observação.

Para a região da zona termicamente afetada pela soldagem os reagentes Groesbeck modificado e o NaOH apresentaram bons resultados facilitando a observação das fases intermetálicas possivelmente precipitadas.

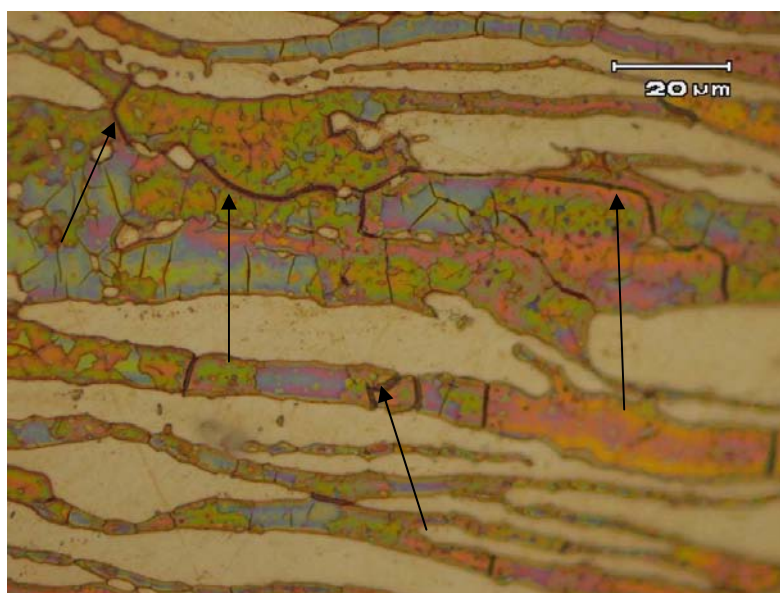
A Figura 28 revela a região da zona de ligação da junta soldada. O ataque utilizado foi o Groesbeck modificado.

A possível precipitação intermetálica foi observada ao longo da ZTA para a junta como um todo, apesar de ser muito fina, podendo-se ver apenas em maiores aumentos. As Figuras 29 e 30 mostram um ataque mais acentuado no interior da matriz ferrítica em colorido seguindo os contornos de grão ferríticos, indicando possível precipitação intermetálica nesta região. O ataque utilizado foi o Groesbeck modificado, com os corpos de prova sendo seccionados longitudinalmente a direção de laminação da chapa. As Figuras 31 e 32 foram obtidas com um ataque eletrolítico com NaOH em uma seção da ZTA transversal a direção de laminação da chapa soldada. Podemos observar um ataque mais acentuado no interior da matriz ferrítica seguindo os contornos de grão desta fase e também nas interfaces ferríticas austeníticas da região da ZTA.

Com relação à zona fundida da junta soldada, as micrografias indicam um desbalanço microestrutural entre as fases. A fase ferrítica está em escuro enquanto a fase austenítica está em branco. A Figura 33 é referente as regiões de enchimento e reforço da solda enquanto a Figura 34 refere-se ao passe de raiz. Os reagentes Groesbeck modificado e KOH 56% se mostraram os melhores para com a distinção entre as fases, facilitando desta forma a posterior análise de imagens para determinação da fração volumétrica mais precisa destas. Via microscopia óptica não se observou nem um ataque mais pronunciado nos contornos das fases e no interior das mesmas, indicando que a princípio não há precipitação intermetálica nesta região.

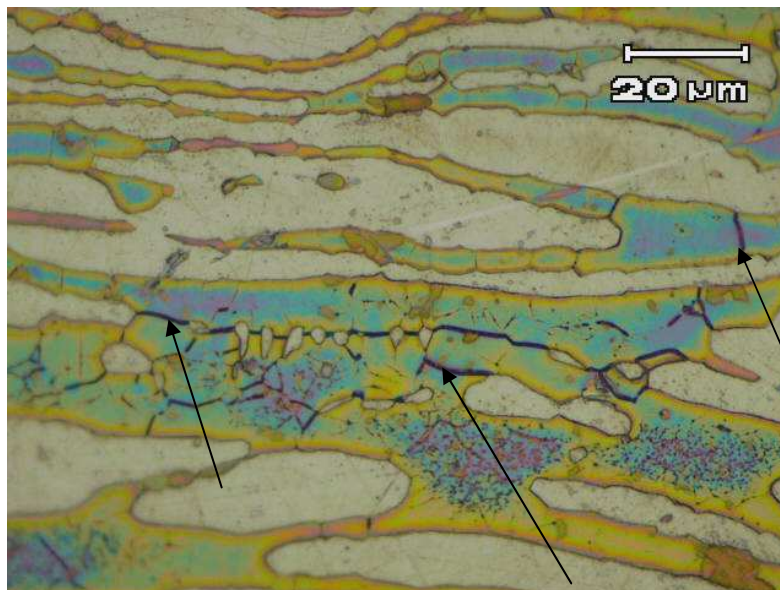


**Figura 28** – Zona termicamente afetada junto a zona de ligação da junta soldada do AISD. Groesbeck modificado

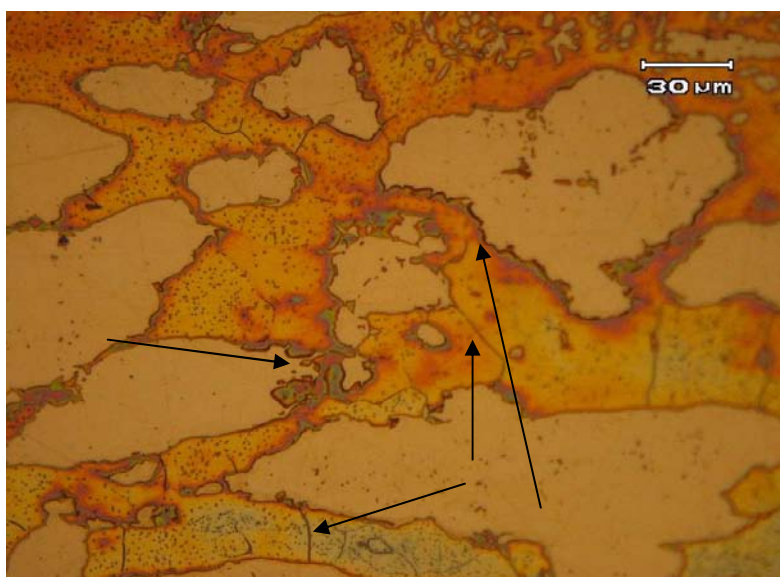


**Figura 29-** Contornos de grão ferríticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas. Groesbeck modificado

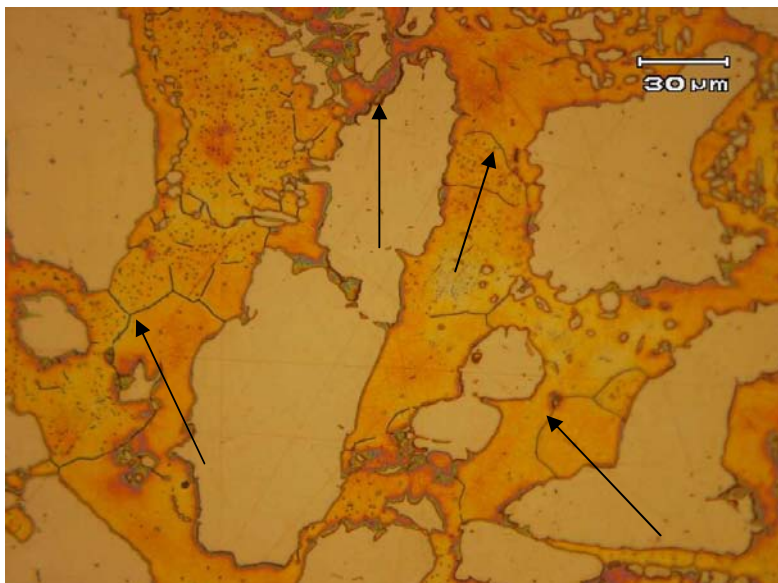




**Figura 30** - Contornos de grão ferríticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas. Groesbeck modificado.



**Figura 31** - Contornos de grão ferríticos e ferríticos-austeníticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas . NaOH 20%.

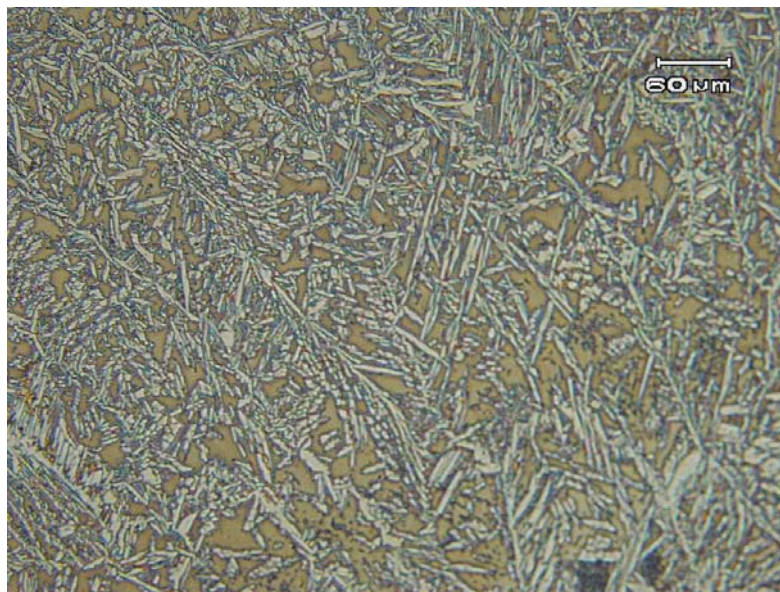


**Figura 32** - Contornos de grão ferríticos e ferríticos-austeníticos da ZTA mais atacados indicando possível precipitação intermetálica como mostram as setas. NaOH 20%.



**Figura 33** - Região dos passes de enchimento e de reforço da zona fundida. Groesbeck modificado.





**Figura 34** – Região do passe de raiz da zona fundida. Aumento de 200x. KOH 56%

## 5.2 Quantificação de fases

### 5.2.1 Material como recebido e junta soldada

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são projetados metalurgicamente para conterem iguais proporções de austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) em sua microestrutura, na condição solubilizada. Esta característica microestrutural possibilita a estes aços adquirirem melhores propriedades com a proporção equilibrada destas fases. Com a garantia de um balanço microestrutural equilibrado esses aços podem fornecer uma boa combinação de resistência, ductilidade e resistência à corrosão.

Os resultados da quantificação das fases via software Image tools <sup>(45)</sup> para o metal base como recebido estão identificados na Tabela 11. Percebe-se o equilíbrio entre as fases na chapa laminada recebida com 52,5% de fase ferrítica e 47,5% de fase austenítica.

**Tabela 11** - Fração volumétrica das fases para o material de base como recebido

Imagens Metalográficas	Porcentagem de Ferrita	Porcentagem de Austenita
1/3	53,2%	46,8%
2/3	54%	45,9%
3/3	50,2%	49,8%
Média	52,5%	47,5%

Para a zona termicamente afetada da junta soldada o valor médio para as três medidas foi de 46,9% de fase ferrítica e 53,1% de fase austenítica como mostra a Tabela 12.

Em soldas multipasse o reaquecimento devido aos passes anteriores permite um aumento da taxa de difusão, o que resulta no coalescimento da austenita presente e/ou na nucleação de novas partículas de austenita. Esta austenita nucleada após o reaquecimento é chamada de austenita secundária. O aumento da quantidade de austenita na ZTA observada pode ser explicado pelo aparecimento desta fase em soldagens multipasse.

**Tabela 12** - Fração volumétrica das fases para a zona termicamente afetada.

Imagens Metalográficas	Percentagem de Ferrita	Percentagem de Austenita
1/3	48,0%	52,0%
2/3	47,2%	52,8%
3/3	45,4%	54,6%
Média	46,9%	53,1%

Para a zona fundida (metal de solda) o valor médio para as três medidas foi de 67,5% de fase ferrítica e 32,5% de fase austenítica. Podemos perceber que a quantidade de austenita no metal de solda está bem mais baixa. Com o desbalanço de fases, principalmente com relação a maior quantidade de ferrita, a resistência à corrosão e a tenacidade desta região ficam diminuídas. Há também uma maior tendência a precipitação de nitretos de cromo devido ao resfriamento mais rápido da zona fundida em conjunto com a maior quantidade de fase ferrítica<sup>(24)</sup>. Via microscopia óptica não foi observado nenhuma fase intermetálica precipitada na região do metal de solda.

**Tabela 13** - Fração volumétrica das fases para a zona fundida.

Imagens Metalográficas	Percentagem de Ferrita	Percentagem de Austenita
1/3	70,5%	29,5%
2/3	64,0%	36,0%
3/3	67,9%	32,0%
Média	67,5%	32,5%

O procedimento de soldagem executado, com baixas energias de soldagem para cada passe realizado, evitou que a ZTA apresentasse uma maior quantidade de fases intermetálicas precipitadas, e também evitou o crescimento da ferrita adjacente à zona de ligação da junta soldada. Devido ao menor aporte térmico, a velocidade de resfriamento

nesta operação de soldagem foi muito alta o que ocasionou que zona fundida apresentasse uma maior quantidade de fase ferrítica nesta região, pois não houve tempo suficiente para que a austenita pudesse ser nucleada em maior quantidade.

### 5.3 Avaliação do Espaçamento Austenítico

Os valores para o metal base como recebido (MB) e ZTA da junta soldada ficaram abaixo do limite estabelecido pelo requerimento DNV-RP-F112<sup>(40)</sup> que é de 30  $\mu\text{m}$ . O metal de base apresentou valores em torno de 11  $\mu\text{m}$  e a ZTA teve uma média de 7,4  $\mu\text{m}$ . A Tabela 14 mostra as três medidas realizadas e a média final para o espaçamento austenítico tanto para o material de base como recebido (MB) quanto para a ZTA.

**Tabela 14** - Espaçamento austenítico para o MB e ZTA da liga estudada.

Medidas	MB	ZTA
1/3	10,1 $\mu\text{m}$	7,7 $\mu\text{m}$
2/3	11,8 $\mu\text{m}$	6,9 $\mu\text{m}$
3/3	11,2 $\mu\text{m}$	7,6 $\mu\text{m}$
Média	11 $\mu\text{m}$	7,4 $\mu\text{m}$

Microestruturalmente o material laminado recebido e a ZTA da junta soldada apresentaram valores de espaçamento austenítico bem menores que 30 $\mu\text{m}$ . Considerando o material como fabricado e soldado com os parâmetros utilizados neste estudo, a susceptibilidade deste ao fenômeno do trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio quando protegido catodicamente fica reduzida. No requerimento da DNV<sup>(40)</sup> além do espaçamento austenítico deve-se levar em consideração não somente a microestrutura do material, balanço das fases e possível precipitação intermetálica, como também fazer uma análise criteriosa com relação às tensões e deformações impostas, assim como os efeitos dos concentradores de tensões, tensões residuais oriundas de soldagem e o potencial catódico aplicado, para que se possa diminuir a probabilidade de uma possível falha devido ao trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio. O material é tratado como sem defeitos superficiais, entalhes ou qualquer trinca no requerimento reportado (DNV-RP-F112)<sup>(40)</sup>.

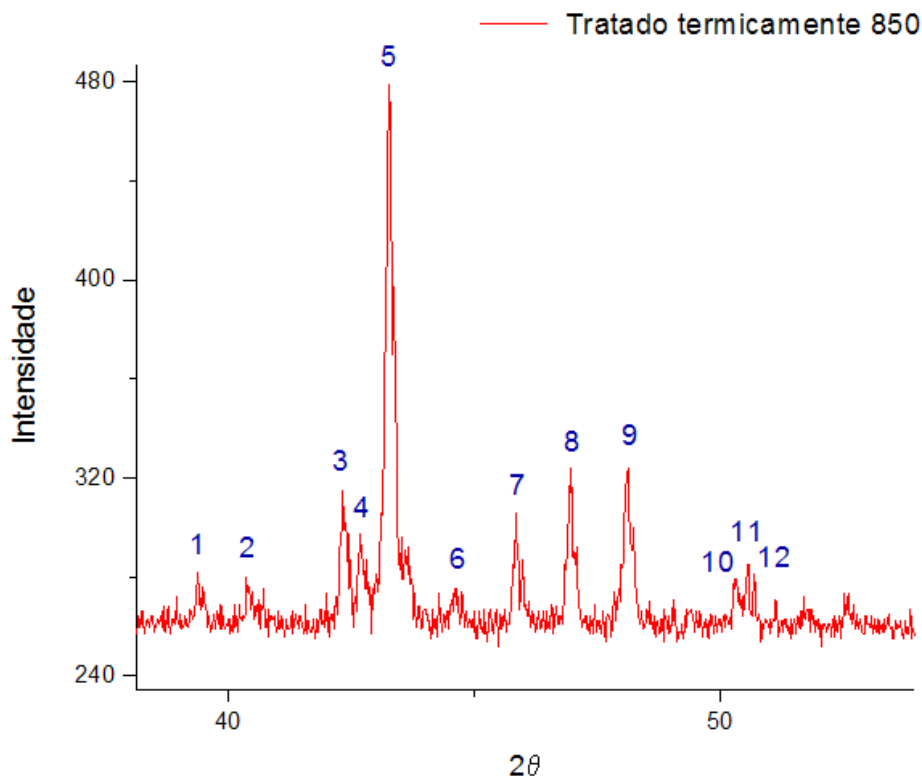
#### 5.4 Difração de Raios -X

Após a extração eletrolítica dos precipitados do material de base tratado termicamente a 850°C, o resíduo desta extração foi levado para análise no equipamento de difração de raios X onde obtivemos o difractograma observado na Figura 35.

Observa-se pelo espectro obtido que temos as seguintes fases presentes, ferrita (JCPDS 34-0396) pico 6, sigma (JCPDS 07-0096) pico 7 e 8, chi (JCPDS 08-0200) pico 10 e austenita (JCPDS 31-9619) pico 11. Os outros picos do espectro aparecem com mais de uma fase e devido à superposição destas não podemos afirmar quais são as fases que realmente estão presentes na microestrutura do material tratado termicamente a 850°C por 35 minutos.

Com relação ao espectro obtido via difratometria de raios-X do resíduo do material de base tratado termicamente a 550°C por 2 horas, através da extração eletrolítica dos precipitados, pode-se visualizá-lo na Figura 36. Observa-se apenas dois picos neste espectro, não sendo possível identificar quais fases realmente estão presentes devido a falta de mais picos no difractograma. Não é comum como visto em diagramas TTT para os AISD que fases como a sigma, nitretos de cromo e fase chi venham a precipitar em temperaturas mais baixas, como foi a do tratamento térmico realizado a 550°C. Essas fases costumam precipitar em temperaturas mais altas nos AISD <sup>(16)</sup>.

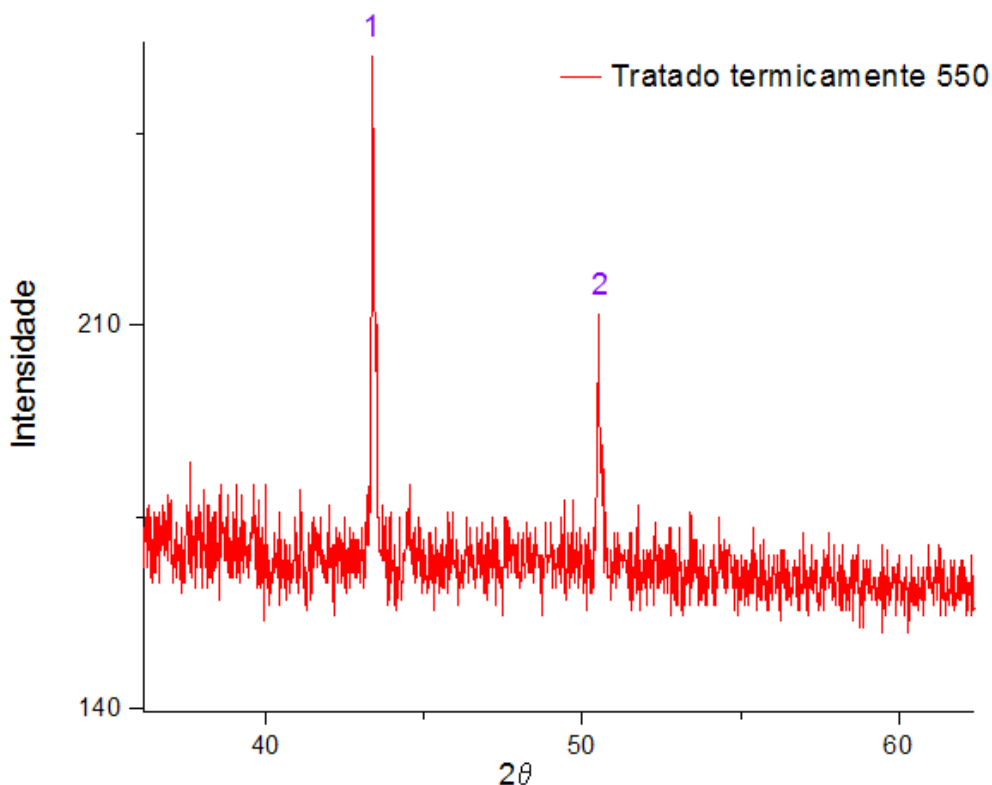
As fases que possivelmente podem estar presentes na microestrutura deste material tratado termicamente a 550 °C são a alpha prime, R, G, etc. Estas fases mesmo quando super envelhecidas apresentam dimensões nanométricas o que impossibilita a identificação destas pelos métodos aqui utilizados.



**Figura 35** – Espectro de difração do material de base do AISD UNS S 32760 tratado termicamente a 850°C por 35 minutos.

**Tabela 15** – Fases identificadas no aço UNS S32760 (metal de base) tratado termicamente a 850°C por 35 minutos.

PICO	ÂNGULO $2\theta$	FASES
1	39,50	$\sigma$ (002), $M_7C_3$ (420)
2	40,47	x (420), $Cr_2N$ (002)
3	42,48	$\sigma$ (410), $Cr_7C_3$ (501)
4	42,85	$Cr_2N$ (111), $Cr_7C_3$ (202)
5	43,27	$\alpha$ (101), $\gamma$ (111), $\sigma$ (330), x (330), $Cr_2N$ (111)
6	44,71	$\alpha$ (110)
7	45,78	$\sigma$ (420)
8	46,82	$\sigma$ (411)
9	48,13	$\sigma$ (331), x (332), $Cr_7C_3$ (222)
10	50,22	x (422)
11	50,50	$\gamma$ (200)
12	50,66	$M_7C_3$ (440), $Cr_7C_3$ (402)



**Figura 36** - Fases identificadas no aço UNS S32760 (metal de base) tratado termicamente a 550°C por 2 horas.

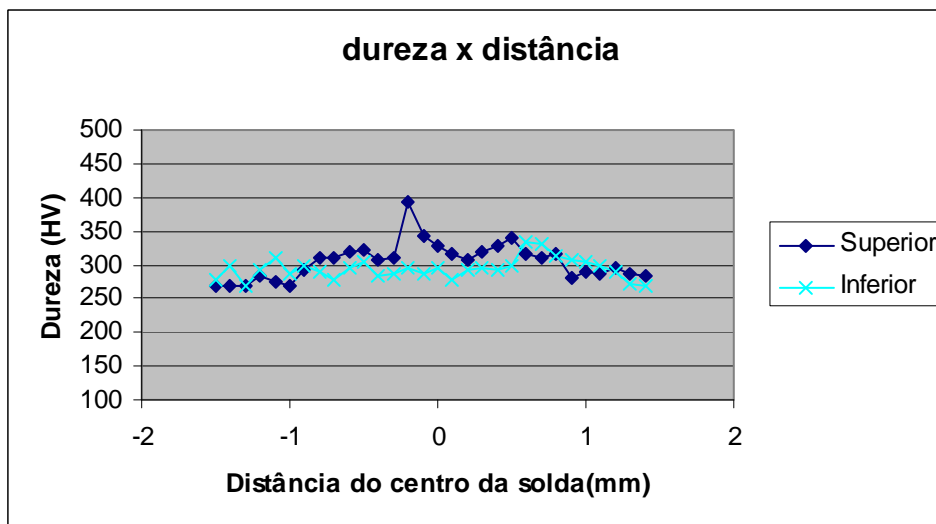
**Tabela 16** – Possíveis fases no aço UNS S32760 (metal de base) tratado termicamente a 550°C por 2 horas.

PICO	ÂNGULO 2 $\theta$	FASES
1	43,27	$\sigma(330)$ , $\chi(330)$ , $Cr_2N(111)$
2	50,50	$\gamma(200)$

### 5.5 Microdureza

Os perfis de microdureza Vickers da zona fundida (metal de solda) e regiões adjacentes da junta soldada estão representados na Figura 37. Foram realizados dois perfis caracterizados por duas linhas, uma superior referente aos passes de enchimento e de reforço do cordão de solda e um inferior, mais próximo ao passe de raiz e ao segundo passe, denominado passe a frio. A Tabela 17 mostra valores de microdureza para as regiões do metal de solda (MS), ZTA e metal de base (MB). O que podemos perceber é que a microdureza relativa à ZTA está um pouco mais alta que as demais, provavelmente devido à precipitação de fases intermetálicas oriundas dos ciclos térmicos de soldagem. Os

resultados apresentados na Figura 37 mostram apenas um ponto destoante dos demais, que se encontra no metal de solda. Basicamente os valores não apresentaram uma mudança significativa na microdureza ao longo das regiões analisadas. As microdurezas obtidas ficaram dentro do limite estabelecido pelo documento de soldagem da Norsok, (máximo de 350 Vickers) <sup>(52)</sup>.



**Figura 37** – Perfil de microdureza ao longo da junta soldada.

**Tabela 17** - Microdurezas das regiões da junta soldada.

Região	MS	ZTA	MB
Dureza HV0.2	304	340	304
	318	349	278
	310	318	292
	x	323	285
Média	311	333	290
Desv. Padrão	7	14	11

A Tabela 18 mostra os valores de microdureza do material base como recebido, considerando a fase austenítica e ferrítica, e a microdureza dos materiais tratados termicamente em ambas as condições, considerando também as fases ferrítica, austenítica e fases intermetálicas que foram encontradas no material tratado termicamente em temperatura mais elevada. Os resultados mostram que a microdureza da ferrita fica um pouco maior do que a austenita em todas as condições. A microdureza do material tratado termicamente a 550 °C apresentou valores muito próximos ao do metal de base como recebido, o que pode indicar que não houve uma precipitação intermetálica significativa

para deteriorar as propriedades mecânicas da liga. Quando há uma precipitação de fases intermetálicas capaz de deteriorar o AID e AISD, que geralmente ocorre para tempos bem mais longos quando exposto nesta temperatura, ou entre 300°C e 600°C, normalmente existe um aumento na dureza que se reflete principalmente na queda de tenacidade do material.

Solomon e Devine<sup>(53)</sup> trataram termicamente um AID (UNS S31803 (SAF 2205)) na temperatura de 475°C com diferentes tempos de tratamento onde obtiveram dados para a construção da Figura 38. Pode-se observar a queda de tenacidade (avaliada por energia absorvida no impacto Charpy em temperatura ambiente) e o aumento da dureza decorrente da formação da fase “alpha prime” para tempos maiores de tratamento térmico na temperatura de 475°C.

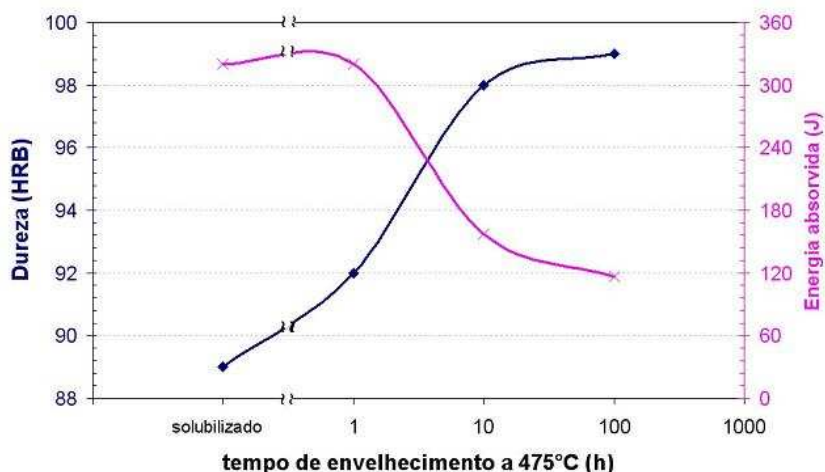
Para o material de base tratado termicamente a 850°C foi possível detectar que a fase escurecida, em marrom nas metalografias (figuras 22 à 25), apresentou uma microdureza bem mais alta em relação as outras fases como mostra a Tabela 18. Já é conhecido que a fase sigma possui elevada dureza, podendo chegar a valores de até 1000Hv. No trabalho de Maehara et al<sup>(30)</sup> eles descrevem que no AID estudado por eles formou-se uma percentagem de fase sigma entre 25% a 30% na matriz deste aço, que elevou a dureza de 250 Hv, quando solubilizado, para valores de 450Hv na presença desta fase em tais proporções. Estes valores estão muito próximos do encontrado para o AISD estudado neste trabalho quando tratado termicamente a 850°C por 35 minutos.

**Tabela 18** - Microdurezas nas condições tratadas termicamente e no material base como recebido.

Condição	Metal Base		Tratado Termicamente (850°C)			Tratado Termicamente (550°C)	
	<i>Ferrita</i>	<i>Austenita</i>	<i>Ferrita</i>	<i>Austenita</i>	<i>Fases Intermetálicas</i>	<i>Ferrita</i>	<i>Austenita</i>
<b>Dureza HV 0.2</b>	310	280	315	300	480	309	276
	301	293	320	295	456	315	294



	305	298	308	291	472	310	289
<b>Média</b>	305	290	314	295	469	311	286
<b>Desv. Padrão</b>	5	9	6	5	12	3	9



**Figura 38** – Energia absorvida em ensaio de impacto Charpy a temperatura ambiente e dureza Rockwell B de amostras de AID solubilizado e envelhecido a 475°C nos tempos indicados <sup>(53)</sup>.

### 5.6 Ensaio Charpy

A Tabela 19 apresenta os valores de energia absorvida para o material de base (MB) no estado como recebido, o tratado termicamente à 550 °C (MB T550) e para o material envelhecido à 850 °C (MB T850).

A energia absorvida neste ensaio de impacto para o material como recebido e tratado termicamente 550°C não diferiram. O tratado termicamente a 550 °C apresentou uma maior energia absorvida o que comprova a não deterioração metalúrgica causada pelo tratamento térmico nesta temperatura.

No material de base tratado termicamente a 850°C houve uma queda acentuada na tenacidade ao entalhe devido a uma grande quantidade de fases secundárias precipitadas e nucleadas, principalmente a sigma, que deterioram a tenacidade, ductilidade e a resistência à corrosão deste material. Esta queda de tenacidade foi tão extrema onde 98,82% da

energia absorvida foi perdida devido à precipitação intermetálica de fases de baixa tenacidade. Valores de 1% de fase sigma precipitada em AID reduzem a tenacidade em 50% segundo Londono<sup>(17)</sup>. Tempos muito curtos da ordem de apenas 1 minuto na faixa de temperatura entre 850°C a 930°C reduzem a 50% a tenacidade ao entalhe de AISD como representado na figura 7.

**Tabela 19** - Resultados do ensaio Charpy V a temperatura de 20°C.

<b>Identificação do material</b>	<b>Energia absorvida (kpm)</b>	<b>Energia absorvida (J)</b>	<b>Média (J)</b>
MB	24,20	236,99	239,60
MB	24,60	240,90	
MB	24,60	240,90	
MB T550	25,20	246,78	247,43
MB T550	25,20	246,78	
MB T550	25,40	248,74	
MB T850	0,30	2,94	2,94
MB T850	0,30	2,94	
MB T850	0,30	2,94	

### 5.7 Ensaio de tenacidade à fratura ao ar

Os ensaios de tenacidade à fratura para todas as condições estudadas estão representados na Figura 39, assim como a identificação de cada corpo de prova na legenda desta figura. As curvas estão representadas pelo fator intensidade de tensões (K) em função do CMOD (*crack mouth open displacement*). Os resultados foram normalizados por K, pois a espessura entre os corpos de prova variava assim como as trincas de fadiga.

Os resultados na Tabela 20 estão identificados com valores de J máximo e também por um fator intensidade de tensões aparente máximo. Este foi apresentado apenas como forma de comparação, pois o fator intensidade de tensões é apenas válido no regime linear-elástico. Todos os materiais ensaiados apresentaram plasticidade no ensaio feito ao ar. Os valores que devem ser analisados são o de tenacidade (J máximo).

O material de base como recebido apresentou um alto valor de tenacidade à fratura assim como o material tratado termicamente a 550°C. Da mesma maneira que no ensaio de impacto, o tratado termicamente a 550°C apresentou um valor maior que o material de base como recebido, agora em tenacidade à fratura. O valor próximo de tenacidade à fratura

nestas duas condições pode ser entendido, pois metalograficamente as duas condições não apresentaram qualquer indício de desbalanço das fases na estrutura duplex e também de qualquer fase intermetálica precipitada. Os valores de microdureza também não variaram quando comparados para as duas condições.

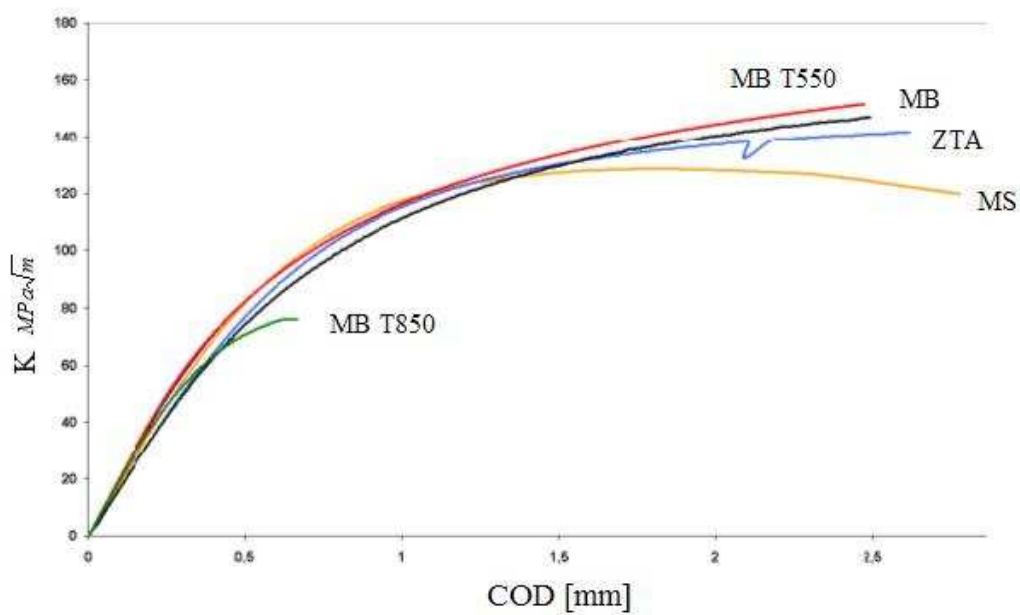
O material tratado termicamente a 850 °C apresentou a menor tenacidade à fratura. Pode-se explicar este comportamento assim como para a tenacidade ao entalhe onde a baixa tenacidade observada foi causada pela maior precipitação de fases intermetálicas, tendo como principal a fase sigma ( $\sigma$ ).

Com relação à junta soldada, a região referente à ZTA apresentou um valor de tenacidade à fratura levemente inferior ao material de base como recebido, o que nos revela que a soldagem foi bem sucedida, principalmente no intuito em se evitar uma precipitação de fases intermetálicas em maiores quantidades. As observações metalográficas indicaram uma possível precipitação nesta região (Figuras 29 a 32), mas se mostrou muito fina e em pequena proporção. Pode-se concluir então que o baixo aporte térmico usado na soldagem não comprometeu o comportamento em tenacidade à fratura nesta região, ficando este próximo ao valor do material como recebido.

Ao analisarmos os valores de tenacidade da zona fundida (metal de solda) podemos perceber um menor valor em tenacidade à fratura quando comparamos ao material como recebido e a zona termicamente afetada. A explicação para este fato tem origem na microestrutura desta região, onde o desbalanço com relação à estrutura duplex ficou bem caracterizado. A maior quantidade de fase ferrítica na zona fundida piorou o comportamento em tenacidade à fratura. O baixo aporte térmico usado na soldagem e o controle rígido na temperatura interpassa provocaram uma alta taxa de resfriamento o que causou o desbalanço microestrutural nesta região.

**Legenda:**

- Metal de solda (MS)
- Zona Termicamente Afetada (ZTA)
- Metal de Base (MB)
- Material Base Tratado Termicamente a 850°C (MB T850)
- Material Base Tratado Termicamente a 550°C (MB T550)

**Figura 39-** Ensaio de tenacidade à fratura.

**Tabela 20** – Valores de tenacidade à fratura

<b>Região</b>	<b>K aparente máximo</b> $MPa\sqrt{m}$	<b>Tenacidade J máx</b> <b>(KJ/m<sup>2</sup>)</b>
Metal base (MB)	147	665
Tratado Termicamente a 550 °C (MB T550)	151	797
Tratado Termicamente a 850 °C (MB T850)	76	83
Metal de solda (MS)	128	409
ZTA	141	651

### 5.8 Ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo

Os corpos de prova foram pré-trincados até uma razão de  $a/W \sim 0,5$ . Os valores reais do comprimento de trinca foram avaliados com maior exatidão após a conclusão do ensaio, com o rompimento total da seção remanescente do corpo de prova, quando foi possível a visualização e acesso à superfície de fratura.

Para as medidas do tamanho de trinca foram realizadas cinco medições distribuídas em iguais espaçamentos ao longo da espessura de cada corpo de prova. Destes valores foi calculada uma média aritmética e os corpos de prova com alguma das medidas individuais ultrapassando o limite de 5% (para mais ou para menos) em torno dessa média foram considerados como ensaios invalidados. Dessa forma, garantiu-se a homogeneidade do comprimento das pré-trincas de fadiga utilizadas.

Todos os corpos de prova fraturados no meio agressivo apresentaram homogeneidade no comprimento das pré trincas.

O pH medido no final dos ensaios para os corpos de prova que fraturaram no ensaio em meio agressivo estavam por volta de 5,8. O pH no começo do ensaio era estabelecido

via a norma ASTM D 1141-98 <sup>(50)</sup> tinha o valor de pH = 8,2. Para os corpos de prova que não fraturaram no meio agressivo, no final do ensaio, o pH estava com o valor de 4,7.

O corpo de prova tratado termicamente a 850°C apresentou uma razão de  $a/W = 0,3$  enquanto os outros estiveram com a razão  $a/W$  entre 0,45 e 0,55 como estabelecido pela norma ASTM E-1820-99<sup>a</sup> <sup>(44)</sup>. Valores de  $a/W$  normalizados podem variar de 0,25 a 0,75 desde que válidos no cálculo de  $K_{EAC}$  e  $K_{IEAC}$  estabelecidos pela norma ASTM E-1681-99 <sup>(61)</sup>.

Para o cálculo do fator de intensidade de tensões no meio agressivo foi considerado o valor de carga final ( $P_{max}$ ) aplicado ao corpo de prova, ou seja, no qual este sofreu o colapso. De posse destes valores e dos valores reais de comprimento de trinca ( $af$ ) que foram obtidos conforme detalhado anteriormente, e com a geometria conhecida do corpo de prova foi possível chegar ao valor do fator intensidade de tensões associado ao meio agressivo para cada condição estudada.

A Tabela 21 identifica cada condição de corpo de prova com os valores de carga máxima associada a fratura e demais valores geométricos dos corpo de prova necessários ao cálculo final do fator intensidade de tensões ( $K$ ) associado ao meio agressivo.

**Tabela 21-** Valores medidos nos corpos de prova fraturados no ensaio em meio agressivo, resultando no fator intensidade de tensões máximo obtido.

Calculo do <b>K</b> considerando correção de <b>af</b>								
CP	$P_{max}$ (kgf)	af. (mm)	W (mm)	B (mm)	Bn (mm)	a/W	Y	K (Mpa√m)
MB T850	764	11.78	40	10	10	0.2945	5.790	22
ZTA 1	1109	17.19	32	8	8	0.5371875	10.788	82
ZTA 2	1139	16	32	8	8	0.5084375	9.851	77
MS 1	1124	15.88	32	8	8	0.49625	9.497	73
MS 2	1124	15.93	32	8	8	0.4978125	9.541	74

Os corpos de prova fraturados no meio corrosivo foram submetidos ao procedimento da norma ASTM E 1681-99 <sup>(49)</sup> seguindo a ASTM E 399-90 <sup>(54)</sup>, para que pudéssemos avaliar se os valores de  $K$  associado ao meio agressivo (fratura) estariam dentro dos requisitos estabelecidos nesta norma para a combinação específica de material, meio agressivo e geometria empregada nesses corpos de prova.

Nas figuras 40, 41 e 42 mostra-se o procedimento para que se possa encontrar o  $P_Q$  conforme a norma ASTM E-399-90 <sup>(54)</sup>. Constrói-se uma secante com uma inclinação (coeficiente angular) 5% menor que o trecho linear elástico da curva mestre relativa a cada condição de corpo de prova. Se os valores de carga desta secante são mais baixos que o da

curva mestre em todo o seguimento antes das curvas se cruzarem, o ponto de intersecção entre as duas curvas será o  $P_Q$ . Com o colapso no meio agressivo buscou-se o valor de carga máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ) associado a cada corpo de prova. Tendo posse dos valores de  $P_{m\acute{a}x}$  e  $P_Q$  fez se então a razão entre eles, e se o valor resultante não ultrapassasse 1,10 poderíamos seguir ao próximo passo. A partir do  $P_Q$  encontrado, substitui-se esse valor na equação (7) para que possamos encontrar o  $K_Q$ . O passo seguinte é a resolução da equação (8), se o valor encontrado for menor ou igual que o tamanho da trinca ( $a$ ), que a espessura do corpo de prova ( $B$ ) e o ligamento não trincado do corpo de prova ( $W-a$ ) o  $K$  associado ao colapso no meio agressivo menos o valor de  $1 MPa\sqrt{m}$  pode ser considerado como  $K_{IEAC}$  associado a esta condição e geometria neste ensaio. Isto porque a norma ASTM E 1681-99<sup>(54)</sup> estabelece como  $K_{IEAC}$  o valor de carga sustentada pelo corpo de prova no meio agressivo onde não houve a fratura.

$$a, B, W - a \geq 2,5 * \left( \frac{K_Q}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (8)$$

Os cálculos com relação aos corpos de prova ZTA 1 e ZTA 2 fraturados no meio agressivo são feitos abaixo.

$$ZTA 1 \rightarrow P_{m\acute{a}x}/P_Q = 10879,29 \text{ N} / 9549,27 \text{ N} = 1,14 \quad 1,14 > 1,10 \quad (9)$$

$$ZTA 2 \rightarrow P_{m\acute{a}x}/P_Q = 11173,59 \text{ N} / 9549,27 \text{ N} = 1,17 \quad 1,17 > 1,10 \quad (10)$$

O  $K$  dos corpos de prova denominados ZTA 1 e ZTA 2 não podem ser considerados como  $K_{IEAC}$  conforme a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup> seguindo a ASTM E 399-90<sup>(54)</sup>.

Desta forma devemos avaliar pela norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup> se estes valores podem ser válidos para o uso como  $K_{EAC}$ . Para isto precisamos calcular a equação (11).

$$4\pi * \left( \frac{K_{EAC}}{\sigma_y} \right)^2 \leq W - a \quad (11)$$

onde ( $W-a$ ) é a distância da trinca até a extremidade oposta ao entalhe do corpo de prova. Este parâmetro ( $W-a$ ) é chamado de ligamento não trincado do corpo de prova. O  $\sigma_y$  é denominado como a resistência ao escoamento efetiva, este parâmetro é calculado como a média aritmética entre a tensão de escoamento (0,2%) e a tensão de resistência à tração do material. Este parâmetro foi calculado usando o valor de 600 MPa de resistência ao

escoamento e de 800 MPa de resistência à tração, baseado nos valores apresentados na tabela 2, onde foi calculado um valor 9 % maior que o limite mínimo de resistência mecânica (tensão de escoamento e de resistência à tração) para este material estudado em forma de chapa laminada. Pela maior microdureza encontrada relativa às regiões do metal de solda e zona termicamente afetada podemos inferir uma maior resistência mecânica para estas regiões do que para o material de base da chapa laminada estudada. Os valores de resistência mecânica para fins de cálculo foram mantidos iguais para todas as condições de corpo de prova estudados.

O valor de  $K_{EAC}$  utilizado foi o valor de  $K$  na fratura com relação a cada condição de corpo de prova estudado em meio agressivo, representado na tabela 20, menos o valor de  $1 MPa\sqrt{m}$ .

Se o cálculo ficar dentro do estabelecido na equação (8) o corpo de prova colapsado no meio agressivo pode ter seu valor associado como  $K_{EAC}$ .

O cálculo referente ao corpo de prova denominado ZTA 1 é mostrado na sequência.

$$ZTA 1 \rightarrow 4/\pi * \left(\frac{81}{700}\right)^2 \leq (32 - 15.88)mm \quad (12)$$

$$ZTA 1 \rightarrow 17,05mm > 14,81mm$$

O corpo de prova ZTA 1 não passou na avaliação segundo a norma ASTM E 1681-99<sup>(61)</sup> Considerando os valores propostos o corpo de prova está invalidado.

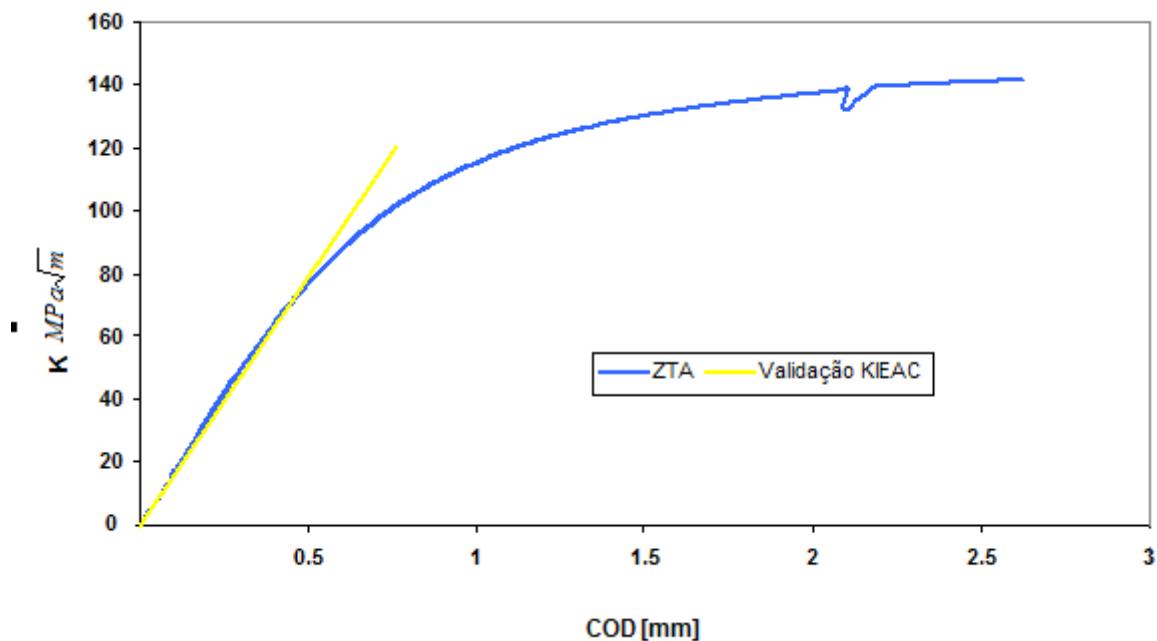
O cálculo referente ao corpo de prova denominado ZTA 2 é mostrado na sequência.

$$ZTA 2 \rightarrow 4/\pi * \left(\frac{76}{700}\right)^2 \leq (32 - 16)mm \quad (13)$$

$$ZTA 2 \rightarrow 15mm < 16mm$$

O corpo de prova ZTA 2 passou na avaliação segundo a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup> considerando os valores de resistência mecânica considerados.





**Figura 40** - Procedimento executado para validação do  $K_{IEAC}$  referente aos corpos de prova da ZTA.

Os cálculos com relação aos corpos de prova MS 1 e MS 2 colapsados no meio agressivo são feitos abaixo.

$$MS\ 1 \rightarrow P_{m\acute{a}x}/P_q = 11026,44N / 9133,51\ N = 1,21 \quad 1,21 > 1,10 \quad (14)$$

$$MS\ 2 \rightarrow P_{m\acute{a}x}/P_q = 11026,44N / 9133,51\ N = 1,21 \quad 1,21 > 1,10 \quad (15)$$

O  $K$  associado aos corpos de prova denominados MS 1 e MS 2 não podem ser considerados como  $K_{IEAC}$  conforme a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup> seguindo a ASTM E 399-90<sup>(54)</sup>. Desta forma devemos avaliar pela norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup> se estes valores podem ser válidos para o uso como  $K_{EAC}$ .

O procedimento executado foi o mesmo para os corpos de prova relativos a ZTA. Se o cálculo ficar dentro do estabelecido na equação (8) o corpo de prova colapsado no meio agressivo pode ter seu valor associado como  $K_{EAC}$ .

O cálculo referente ao corpo de prova denominado MS 1 é mostrado abaixo.

$$MS\ 1 \rightarrow 4/\pi * \left(\frac{72}{700}\right)^2 \leq (32 - 15.88)mm \quad (16)$$

$$MS\ 1 \rightarrow 13,47\text{mm} < 16,12\text{mm}$$

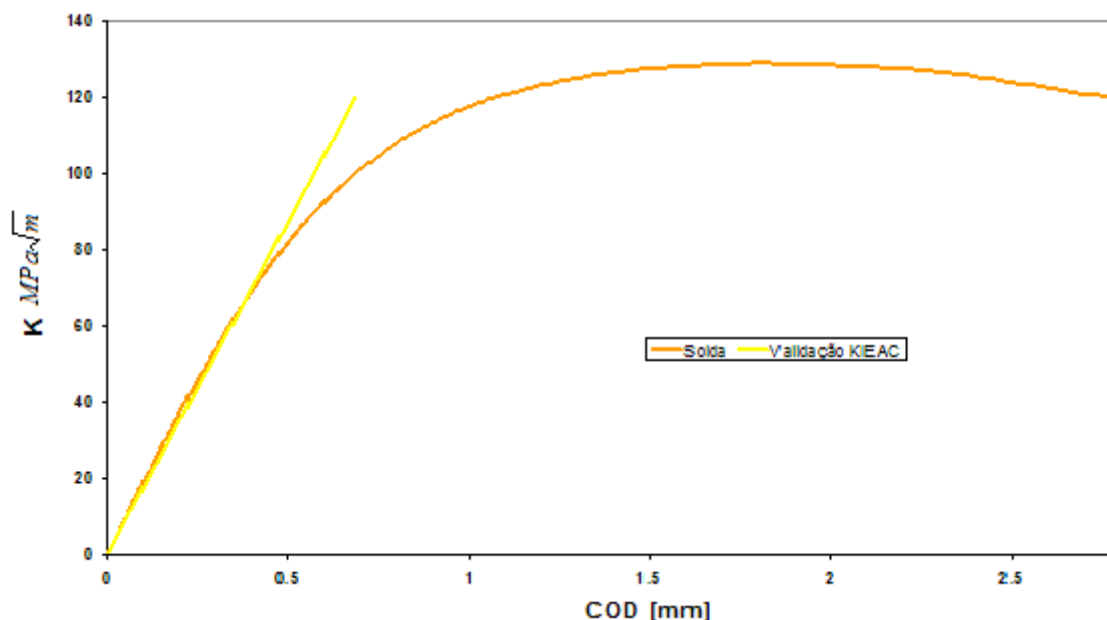
O corpo de prova MS 1 passou na avaliação segundo a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup>, considerando os valores de resistência mecânica supostamente colocados.

O cálculo referente ao corpo de prova denominado MS 2 é mostrado abaixo.

$$MS\ 2 \rightarrow 4/\pi * \left(\frac{73}{700}\right)^2 \leq (32 - 15.93)\text{mm} \quad (17)$$

$$MS\ 2 \rightarrow 13,85\text{mm} < 16,07\text{mm}$$

O corpo de prova MS 2 passou na avaliação segundo a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup> considerando os valores de resistência mecânica considerados.



**Figura 41** - Procedimento executado para validação do  $K_{IEAC}$  referente aos corpos de prova do metal de solda (MS).

O outro corpo de prova em que houve fratura no meio agressivo foi o do material de base tratado termicamente a 850°C. Portanto foram executados os mesmos procedimentos relativos ao metal de solda e ZTA para se estabelecer se o valor de K estaria dentro dos requisitos do  $K_{IEAC}$ , do  $K_{EAC}$  ou invalidado perante a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup>

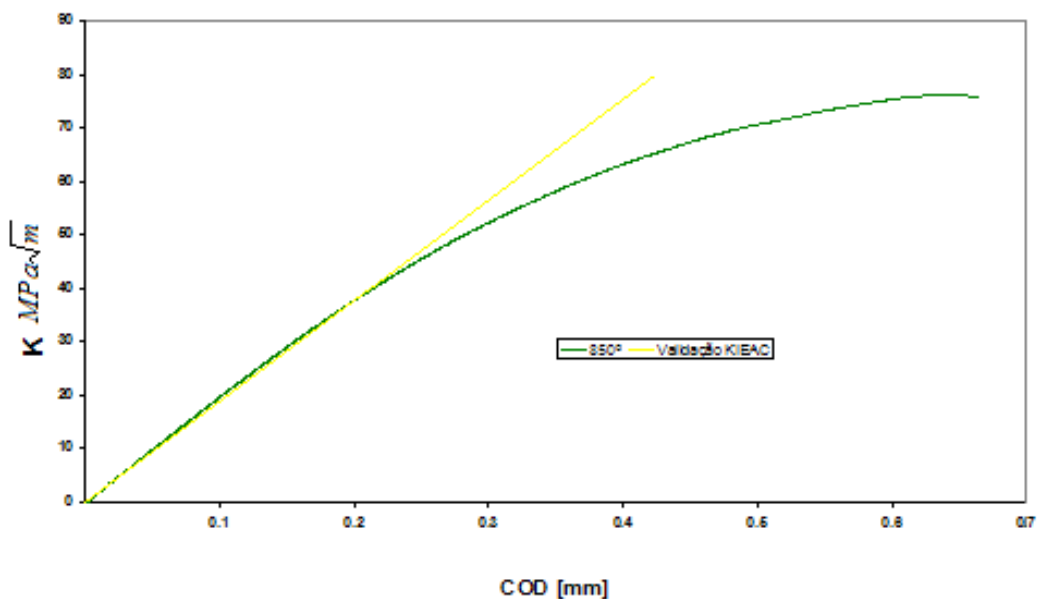
Ao analisarmos a ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup> seguindo a ASTM E 399-90<sup>(54)</sup> para a Figura 42 podemos perceber que o  $P_Q$  encontrado com o seu K correspondente está com

um valor mais alto que o  $K$  associado ao colapso deste corpo de prova no ensaio de tenacidade à fratura no meio agressivo. Portanto a carga necessária a fratura deste corpo de prova com o seu correspondente  $K$  está realmente na região linear elástica da curva mestre para este corpo de prova. Desta forma o  $P_Q$  e seu correspondente  $K_Q$  é o  $K$  de fratura onde o corpo de prova colapsou no ensaio em meio agressivo, assim passamos direto a equação (8) para o material tratado termicamente 850 °C.

$$\text{Trar term. } 850^{\circ}\text{C} \rightarrow 11,78\text{mm}(a), 10\text{mm}(B), 28,22\text{mm}(W - a) \geq 2,5 * \left(\frac{22}{600}\right)^2 \quad (18)$$

$$\text{Trar term. } 850^{\circ}\text{C} \rightarrow 11,78\text{mm}(a), 10\text{mm}(B), 28,22\text{mm}(W - a) > 3,36\text{mm}$$

Como podemos perceber depois do cálculo da equação (18) o valor de colapso no ensaio de tenacidade à fratura no meio agressivo menos o valor de  $1\text{MPa}\sqrt{m}$  pode ser considerado como  $K_{IEAC}$  conforme a norma ASTM E 1681-99 <sup>(49)</sup> seguindo a ASTM E 399-90 <sup>(54)</sup>.



**Figura 42** - Procedimento executado para validação do  $K_{IEAC}$  referente ao corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850°C.

O corpo de prova tratado termicamente a 550°C e também o corpo de prova do material base como recebido não apresentaram susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo. O ensaio foi terminado

quando o  $K$  aplicado atingiu o valor de  $140 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , totalizando três meses e cinco dias de ensaio. É importante ressaltar que o pH da solução no término deste ensaio estava com o valor de 4,7, tornando o meio muito mais agressivo por disponibilizar uma maior quantidade de hidrogênio para que a fragilização pudesse ocorrer. Estes corpos de prova não apresentaram qualquer tipo de fases intermetálicas precipitadas, mantendo também o equilíbrio das fases autenítica e ferrítica. Os ensaios de tenacidade ao entalhe também mostraram uma grande energia absorvida até a ruptura total para ambos. Tanto o comportamento microestrutural como mecânico para ambas as condições estavam muito parecidos o que permitiu a esses dois corpos de prova resistirem ao ensaio de tenacidade à fratura no meio agressivo sem que houvesse a falha.

A Tabela 22 mostra os resultados dos ensaios de tenacidade à fratura em meio agressivo para cada condição de corpo de prova seguindo o procedimento de passos de carregamento por carga prescrita.

**Tabela 22** – Valores finais de tenacidade à fratura em meio agressivo.

Condição	Tenacidade à fratura em meio agressivo ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )
Metal de Base (MB)	não susceptível
Metal de Solda (MS1)	72 ( $K_{EAC}$ )
Metal de Solda (MS2)	73 ( $K_{EAC}$ )
Zona Termicamente Afetada (ZTA 1)	Resultado Invalidado
Zona Termicamente Afetada (ZTA 2)	76 ( $K_{EAC}$ )
Tratado Termicamente 850°C	21 ( $K_{IEAC}$ )
Tratado Termicamente 550°C	não susceptível

O corpo de prova do material base tratado termicamente a 850°C mostrou o pior comportamento em tenacidade à fratura no meio agressivo com relação a todas as outras condições. Esta condição de corpo de prova saiu do regime elasto-plástico no ensaio de tenacidade à fratura ao ar para o regime linear elástico no ensaio em meio agressivo como comprova a equação (18) seguindo a norma ASTM E 1681-99<sup>(49)</sup>. A proteção catódica associada a esta condição reduziu a energia necessária à fratura para este corpo de prova. A presença de uma microestrutura com grande formação de intermetálicos para este AISD é realmente deletéria quando protegida catodicamente no potencial estudado.

Com relação aos corpos de prova retirados da junta soldada, a carga sob *step loading* necessário à fratura com a aplicação da proteção catódica em água do mar sintética também se reduziu quando comparamos ao ensaio ao ar, tanto para o metal de solda (zona fundida) como para a ZTA. O pior comportamento da junta soldada esteve relacionado à zona fundida, pois foi a condição que apresentou os menores valores de  $K_{EAC}$  no momento da fratura. Apesar de ter diminuído a carga necessária ao colapso quando protegidos catodicamente estes corpos de prova não apresentaram um fator intensidade de tensões crítico para as condições geométricas de corpo de prova e meio agressivo.

A microestrutura da zona fundida, com uma maior proporção de fase ferrítica, que é mais susceptível com relação a fragilização pelo hidrogênio parece ser a melhor explicação para o pior comportamento com relação a ZTA.

A ZTA apresentou uma provável precipitação intermetálica muito fina nas interfaces ferrita austenita e seguindo contorno de grão ferrítico na matriz (Figuras 33 a 36). Apesar da pequena precipitação se mostrar homogênea ao longo desta ZTA, a microestrutura apresentou uma maior proporção da fase austenítica do que para o material de base como recebido, explicada pela provável formação da austenita secundária na soldagem multipasse. Mesmo com uma maior quantidade de fase austenítica e com um espaçamento austenítico da ordem do material de base como recebido, esta região se tornou susceptível a fratura assistida pelo hidrogênio.

Como estas regiões da junta soldada podem estar sujeitas a tensões residuais oriundas da soldagem, pode existir uma contribuição destas tensões com a tensão externa aplicada, o que pode estar contribuindo para o colapso destes corpos de prova no meio agressivo.

Interessante ressaltar que todos os corpos de prova que colapsaram no ensaio de tenacidade com a presença do meio agressivo apresentaram microdurezas maiores com relação ao material como recebido e tratado termicamente a  $550^{\circ}\text{C}$  que não sofreram fratura.

## 5.9 Fractografias

As fractografias dos corpos de prova foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura com o objetivo de visualizar o comportamento do material ensaiado ao ar e em ambiente fragilizante. O foco principal da observação é a região imediatamente após a pré-

trinca de fadiga, região esta com o maior gradiente de tensões em relação ao resto do corpo de prova.

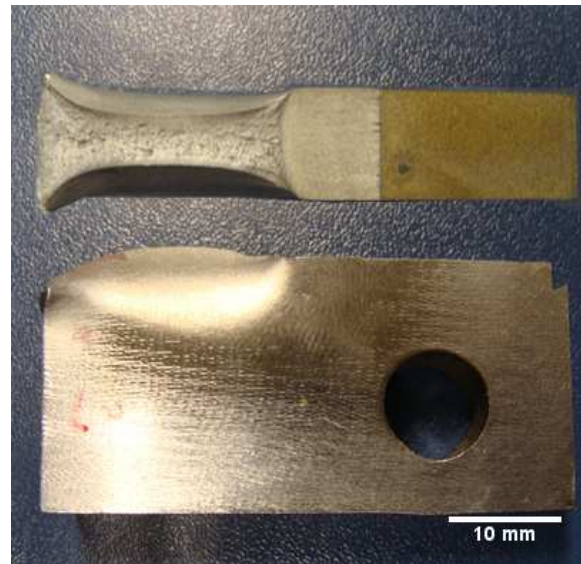
#### 5.9.1 Fractografias ensaio de tenacidade à fratura ao ar.

As figuras 43 e 44 mostram o corpo de prova do material de base como recebido rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar e a sua fractografia respectivamente. O corpo de prova mostrou boa capacidade para se deformar plasticamente como pode ser observado na Figura 43. Na fractografia representada na Figura 44, bem a esquerda se encontra a trinca de fadiga, e logo após a interface desta trinca com a região de fratura. Observa-se o comportamento dúctil da fratura pela presença de microcavidades (dimples) na superfície da amostra.

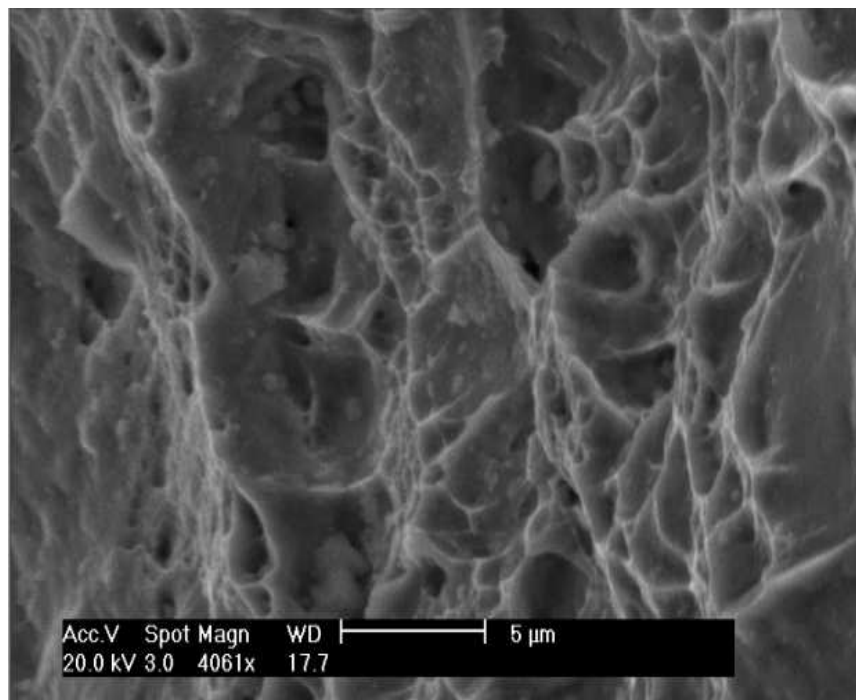
As Figuras 45 e 46 mostram o corpo de prova do material de base tratado termicamente a 550 °C rompido e sua fractografia respectivamente. Evidencia-se logo após a interface, que se encontra na posição inferior da Figura 46, algumas microcavidades. A Figura 45 apresenta a fratura desta condição de corpo de prova que revela apreciável deformação, semelhante ao corpo de prova da Figura 43.

Com relação ao material de base tratado termicamente a 850 °C, no ensaio de tenacidade a fratura ao ar, a fractografia (Figura 48) mostra claramente uma fratura do tipo frágil, onde observa-se facetas de clivagem logo após a trinca de fadiga. A aparência do corpo de prova após o ensaio (Figura 47) mostra ausência completa de estrição.

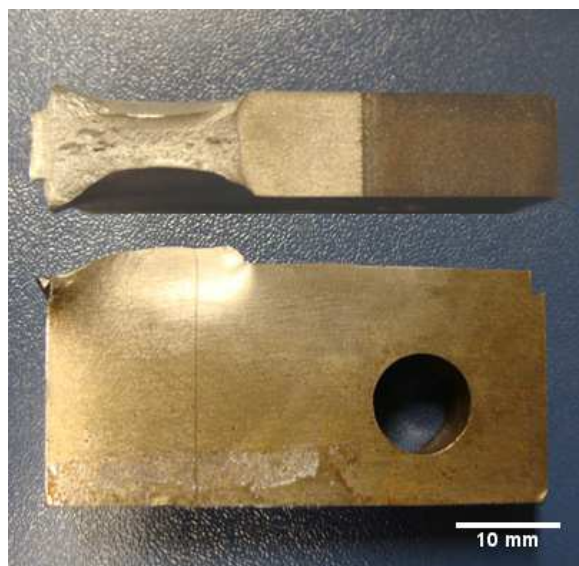
Tanto o corpo de prova referente a ZTA como o metal de solda apresentaram fractografias caracterizadas por um comportamento dúctil, (Figura 50 e Figura 52) com coalescimento de microcavidades (dimples) na região logo após a trinca de fadiga. As figuras 49 e 51 mostram os corpos de prova da ZTA e metal de solda respectivamente, onde os mesmos apresentaram deformação plástica após terem sofrido o colapso no ensaio de tenacidade a fratura ao ar.



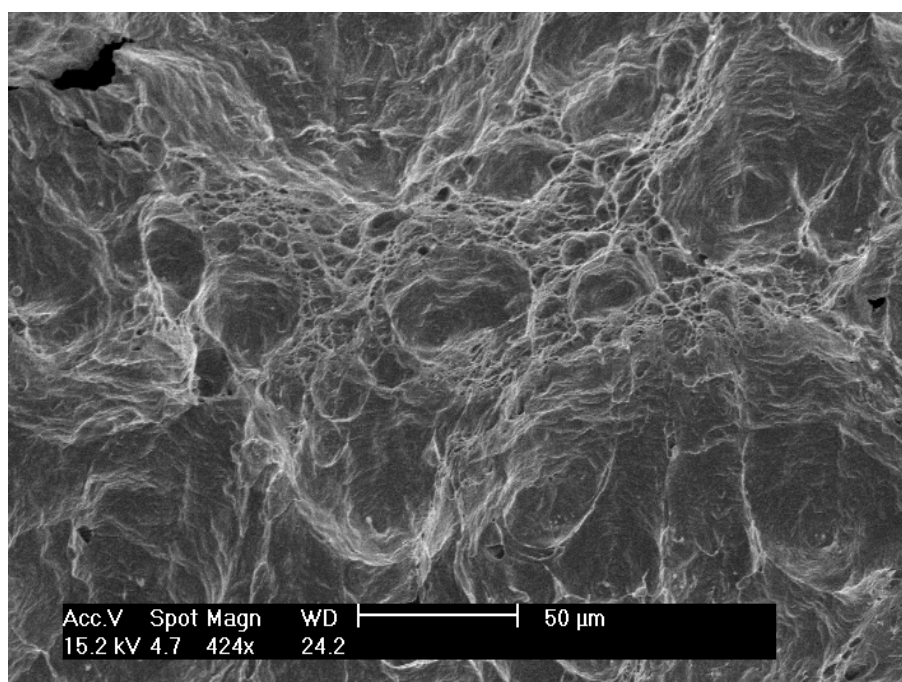
**Figura 43** - Corpo de prova do material de base rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.



**Figura 44**-Superfície de fratura do corpo de prova do metal de base como recebido.

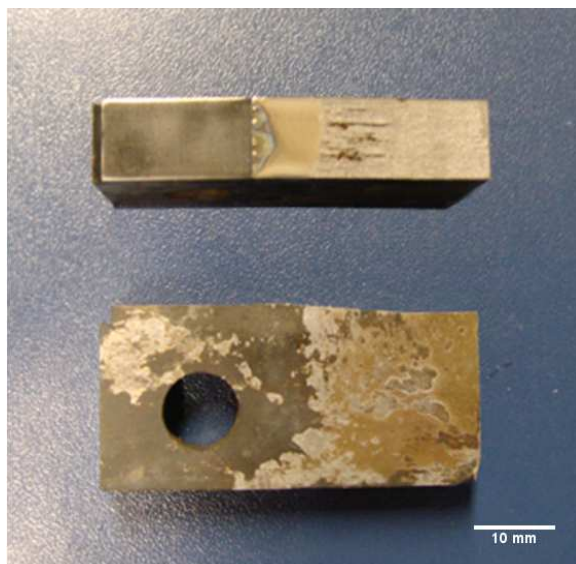


**Figura 45** - Corpo de prova do material de base tratado termicamente a 550 °C rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.

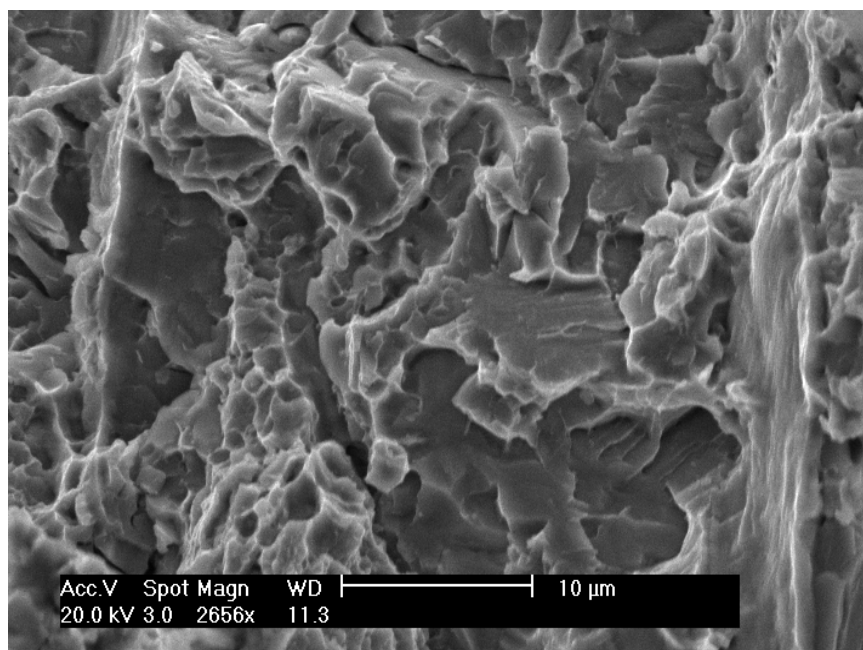


**Figura 46** - Superfície de fratura do corpo de prova do material de base tratado termicamente a 550 °C no ensaio de tenacidade a fratura ao ar.





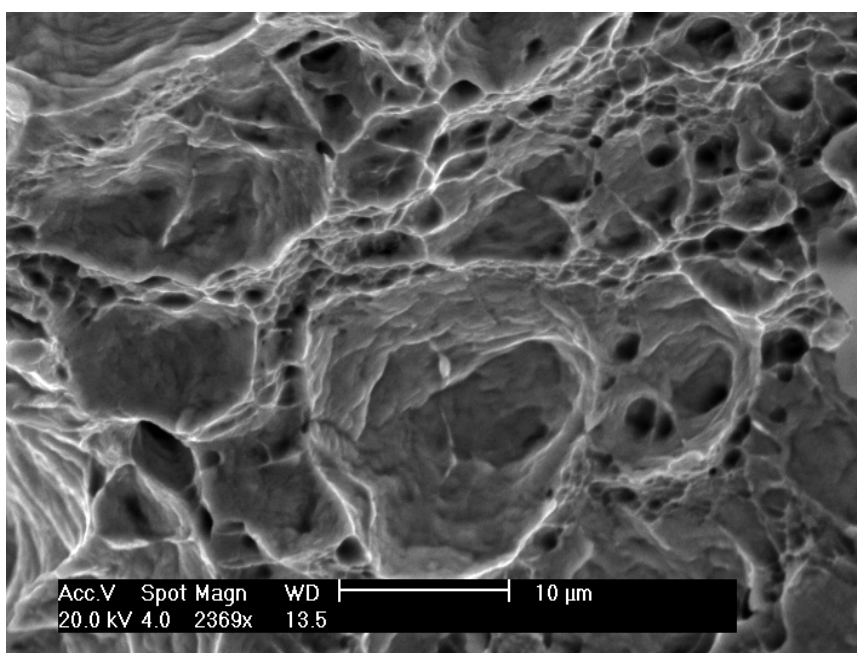
**Figura 47** - Corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850 °C rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.



**Figura 48** - Superfície de fratura do corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850 °C.



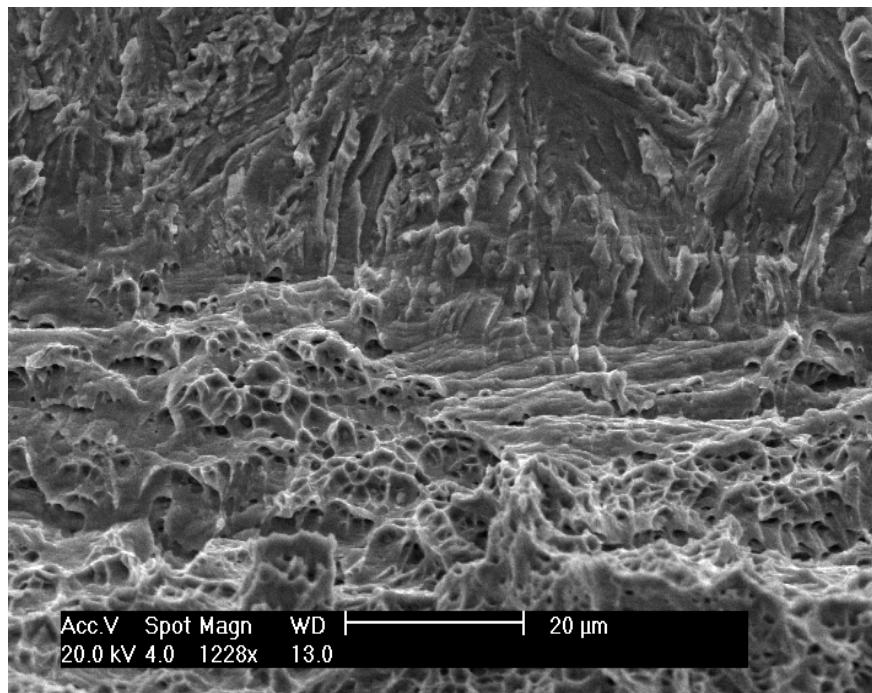
**Figura 49** - Corpo de prova da ZTA rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.



**Figura 50** – Superfície de fratura do corpo de prova da ZTA, no ensaio de tenacidade à fratura ao ar



**Figura 51** - Corpo de prova do metal de solda rompido no ensaio de tenacidade à fratura ao ar.



**Figura 52** - Superfície de fratura do corpo de prova metal de solda no ensaio de tenacidade à fratura ao ar

### 5.9.2 Fractografias ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo.

Todos os corpos de prova que foram susceptíveis a fratura assistida pelo hidrogênio neste ensaio apresentaram após análise fractográfica uma superfície de fratura do tipo frágil, onde logo após a trinca de fadiga observou-se para todos os corpos de prova que sofreram colapso neste ensaio, facetas de clivagem.

Desta forma os AISD quando ensaiados em tenacidade à fratura neste trabalho, na forma de corpos de prova compacto em tração, mudam o seu mecanismo de fratura caracterizado por uma fratura do tipo dúctil ao ar, para uma fratura do tipo frágil, clivagem, quando protegidos catodicamente no potencial de -1100mV (ECS).

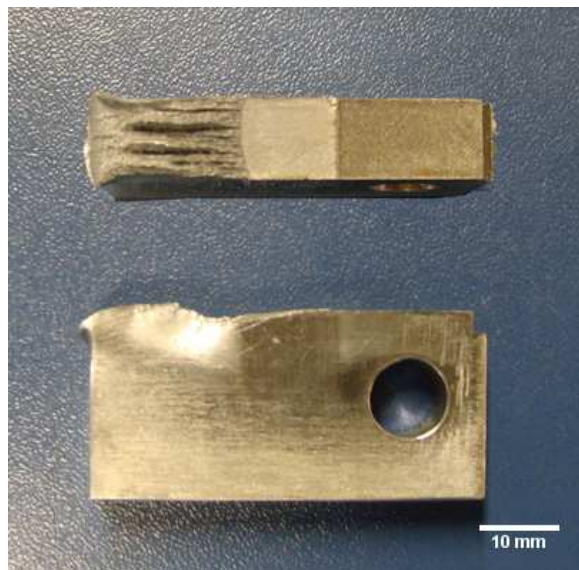
As figuras 53 e 56 representam respectivamente os corpos de prova ZTA 2 e metal de solda 1 rompidos no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo. Percebe-se a redução da ductilidade quando comparamos estes aos mesmos corpos de prova ensaiados em tenacidade à fratura ao ar.

O corpo de prova do metal de base tratado termicamente a 850 °C, rompido no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo, (Figura 59) não apresentou diferença com relação ao mesmo corpo de prova fraturado no ensaio de tenacidade à fratura ao ar. Ambos apresentaram facetas de clivagem.

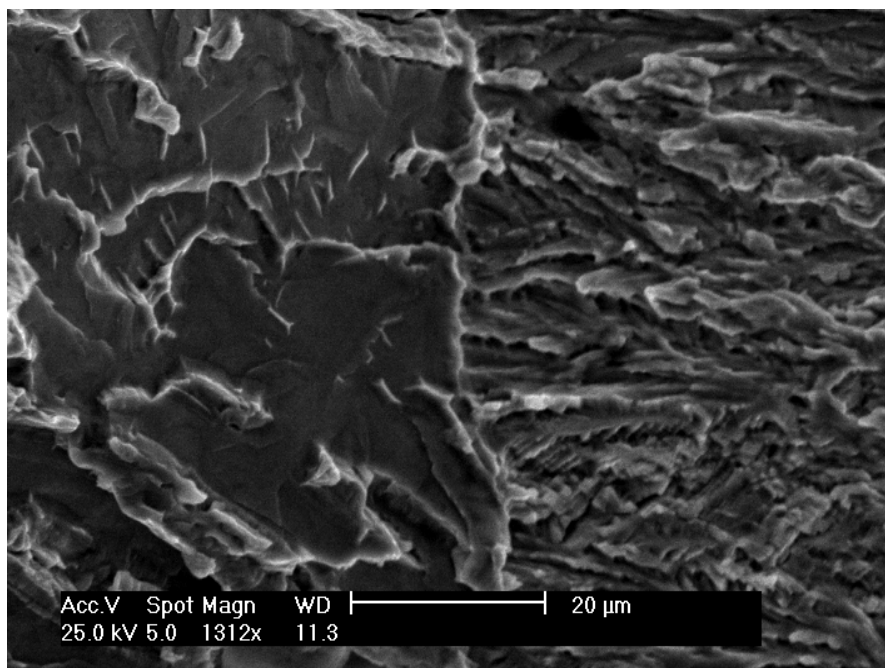
Os corpos de prova da ZTA, rompidos em meio agressivo, apresentaram delaminações após a fratura. Foi feita uma análise metalográfica onde realizamos um corte transversal a essas delaminações e pela Figura 61 percebe-se que as mesmas seguem preferencialmente a matriz ferrítica contornando as ilhas de austenita (interface austenita – ferrita) para prosseguir pela matriz.

As figuras 54 e 55 representam a superfície de fratura dos corpos de prova denominados ZTA 1 e 2 respectivamente; as figuras 57 e 58 representam a superfície de fratura dos corpos de prova do metal de solda 1 e 2 respectivamente; e por final a Figura 60 representa a superfície de fratura do metal de base tratado termicamente a 850° C. Todas as fractografias mostram a interface entre a trinca de fadiga e a região de fratura instável logo após esta.

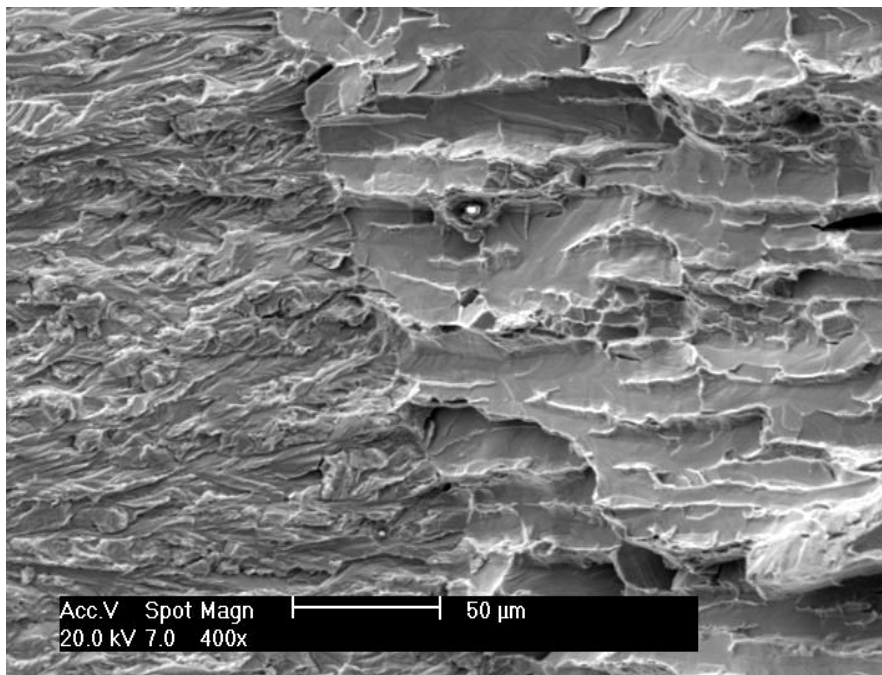




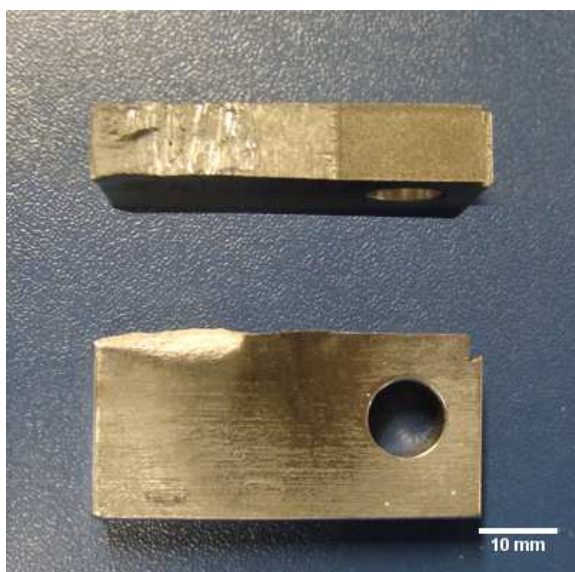
**Figura 53** - Corpo de prova da ZTA 2 rompido no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo.



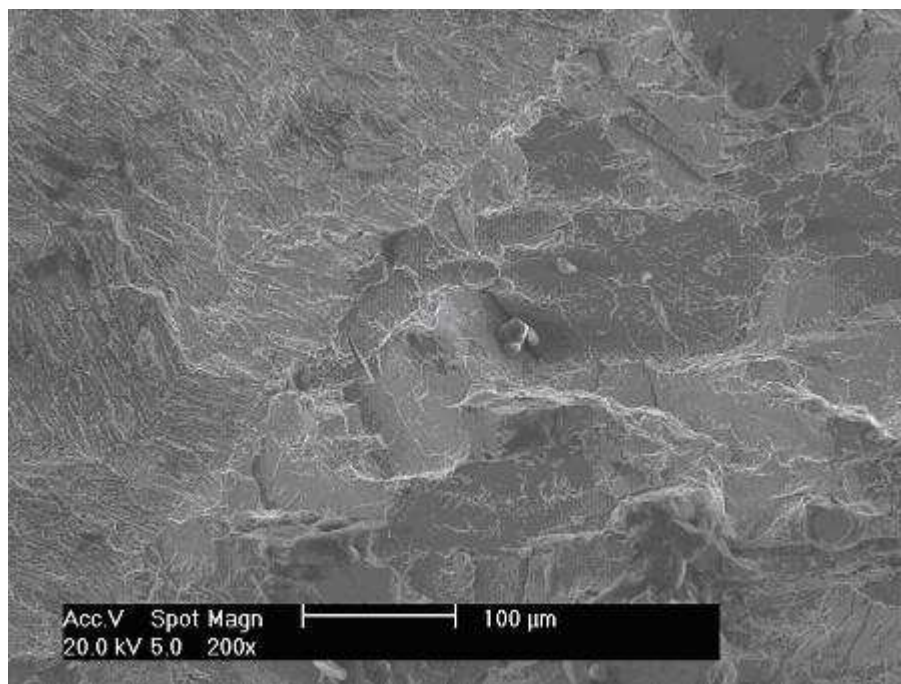
**Figura 54** – Superfície de fratura do corpo de prova ZTA 1 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.



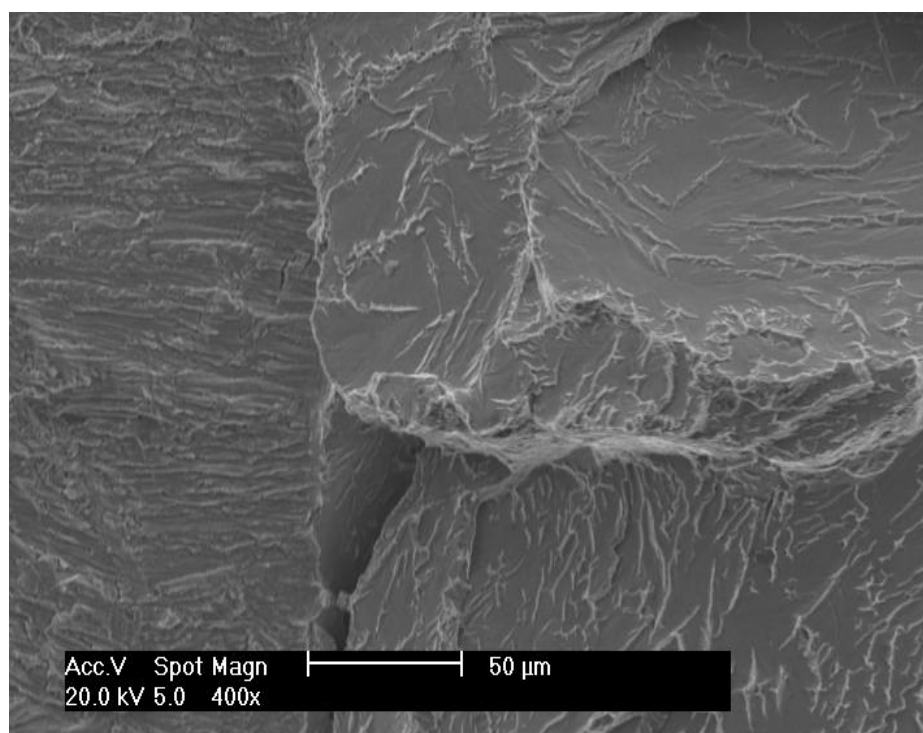
**Figura 55** - Superfície de fratura do corpo de prova ZTA 2 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.



**Figura 56** - Corpo de prova metal de solda 1 fraturado no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo.

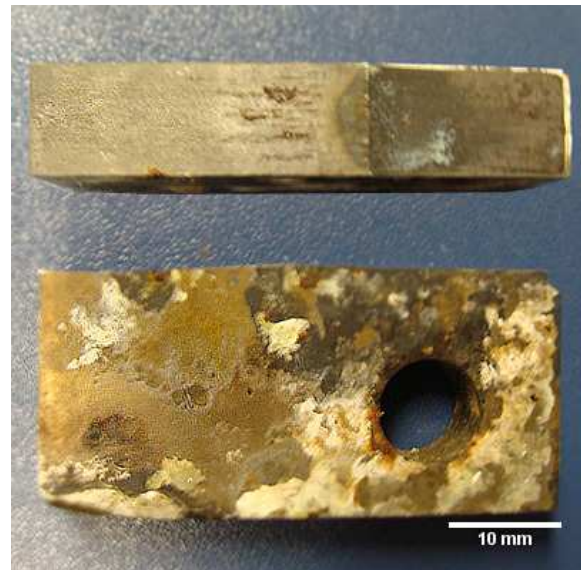


**Figura 57** - Superfície de fratura do corpo de prova metal de solda 1 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.

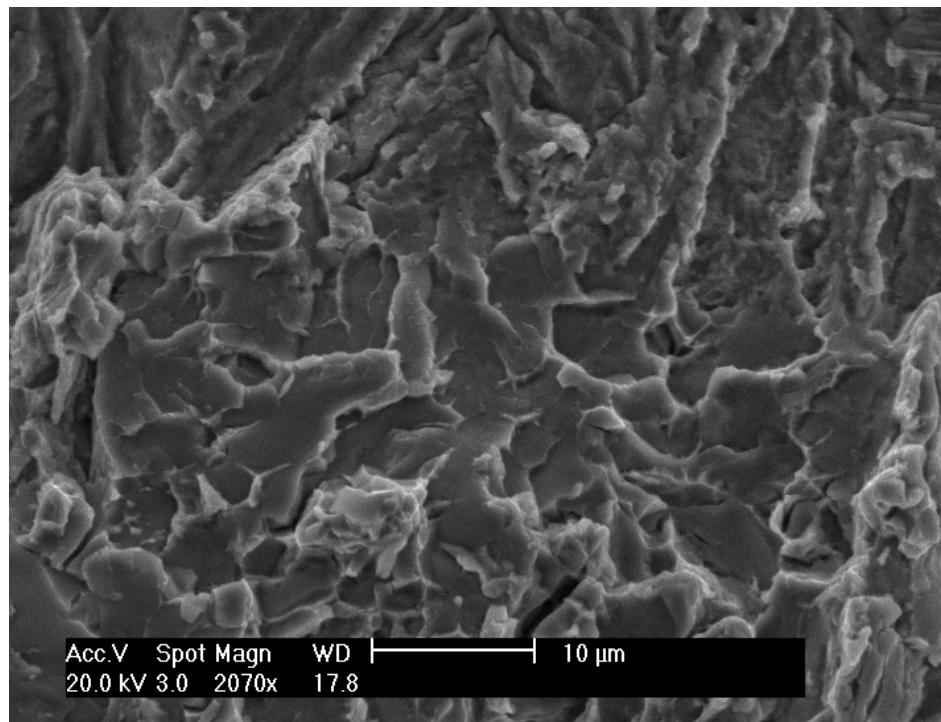


**Figura 58** - Superfície de fratura do corpo de prova metal de solda 2 fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.



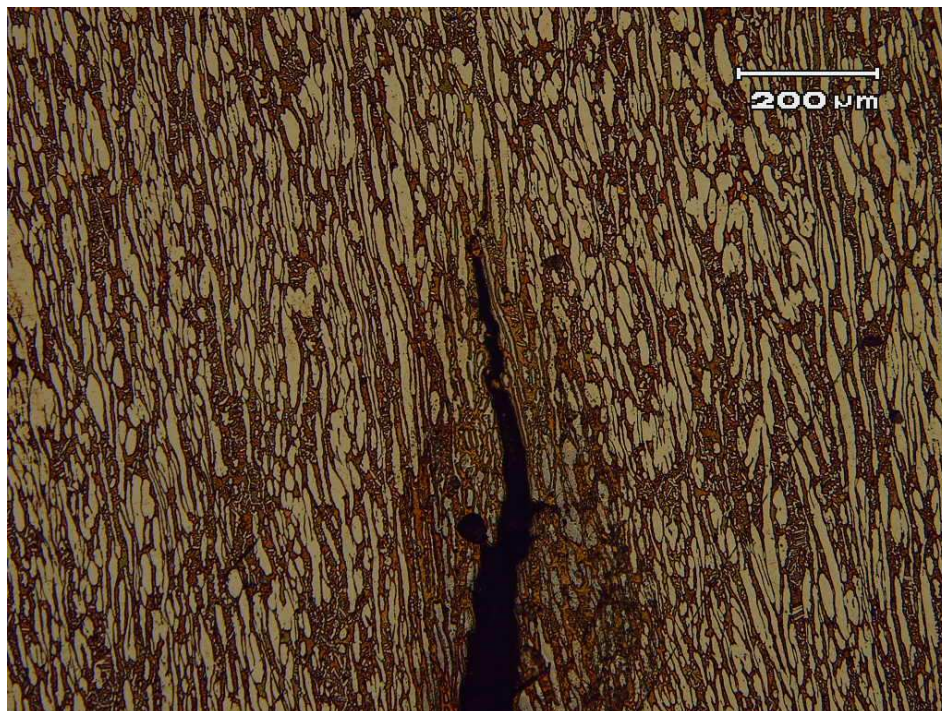


**Figura 59** - Corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850°C fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.



**Figura 60** - Superfície de fratura do corpo de prova do material de base tratado termicamente a 850°C fraturado no ensaio de tenacidade a fratura em meio agressivo.





**Figura 61** – Caminho da delaminação no corpo de prova da ZTA 2 rompido no ensaio de tenacidade à fratura em meio agressivo.

## 6 CONCLUSÕES

Do trabalho experimental realizado nesta pesquisa chegaram-se as seguintes conclusões :

- O material de base tratado termicamente a 850°C por 35 minutos apresentou algumas fases intermetálicas precipitadas como a fase sigma e fase chi entre outras.
- O material de base tratado termicamente a 550°C por 2 horas não apresentou fases intermetálicas precipitadas que pudessem ser detectadas por difratometria de raios x com dissolução eletrolítica da matriz e análise do resíduo, e também por microscopia óptica.
- Os ensaios de tenacidade à fratura ao ar mostraram que o metal de base tratado termicamente a 550°C por 2 horas apresentou a maior tenacidade entre todos os corpos de prova ensaiados.
- O pior comportamento em tenacidade à fratura ao ar foi para o metal de base tratado termicamente a 850°C.
- Com relação à junta soldada, o valor de tenacidade à fratura ao ar diminuiu para a zona termicamente afetada e para a zona fundida, sendo a última a de pior comportamento em relação ao metal de base do material como recebido.
- O metal de base como recebido e o metal de base tratado termicamente a 550°C não apresentaram susceptibilidade à fratura quando protegidos catodicamente a -1100mV<sub>ECS</sub>.
- A junta soldada (ZTA e zona fundida) do aço inoxidável super duplex UNS S32760 apresentou susceptibilidade à fratura quando protegida catodicamente no potencial de -1100mV<sub>ECS</sub>, tendo a zona fundida um pior resultado em comparação a ZTA. Conclui-se então que a junta soldada apresenta-se como uma região crítica do aço inoxidável super duplex UNS S 32760 quando soldado. Desta forma juntas soldadas fabricadas com o respectivo material estudado neste trabalho não são adequadas para equipamentos submersos de estruturas marinhas que podem vir a ser protegidas catodicamente nesse potencial estudado.

- O material de base tratado termicamente a 850°C por 35 minutos apresentou a maior susceptibilidade à fratura assistida pelo ambiente, mostrando que uma microestrutura com grande quantidade de fases intermetálicas é realmente preocupante sob o ponto de vista da tenacidade à fratura com utilização de proteção catódica no potencial de  $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$  para esse material.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento em tenacidade à fratura dos mesmos corpos de prova estudados em potenciais de proteção catódica menos catódicos do que  $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ .
- Ampliar o tempo de tratamento térmico do material de base tratado termicamente a  $550^{\circ}\text{C}$  e avaliar o comportamento referente à tenacidade à fratura ao ar e em meio fragilizante.
- Realizar ensaios com corpos de prova de maior espessura e avaliar o comportamento de todas as regiões da junta soldada do aço inoxidável super duplex UNS S32760.

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> SOLOMON, H.D.; DEVINE JR., T.M. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10<sup>a</sup> Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.
- <sup>2</sup> LARSSON, B.; LUNDQVIST, B. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10<sup>a</sup> Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.
- <sup>3</sup> VAN NASSAU, L.; MEELQUER, H.; HILKES, J. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering**. ASM Handbook, 10<sup>a</sup> Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.
- <sup>4</sup> KOVACH, C.W. Duplex high performance stainless steels. In: **High Performance Stainless Steels**. Nickel Development Institute.
- <sup>5</sup> ([http:// www.sandvik.com](http://www.sandvik.com) -**acessado em 03/11/2007**)
- <sup>6</sup> PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. **Handbook of Stainless Steels**. McGraw – Hill book company. New York. 1977.
- <sup>7</sup> CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties, In: Conference duplex stainless steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. **Proceedings**. France, p. 3-48. 1991.
- <sup>8</sup> MERELLO, R. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non standard low – Ni high – Mn – N duplex stainless steels. **Corrosion Science**, p. 909-921. 2003.
- <sup>9</sup> WEBER, L.; UGGOWITZER, P.J. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. **Materials Science and Engineering**, p.222-229. 1998.
- <sup>10</sup> TSAI, W.T.; CHOU, S.L. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution. **Corrosion Science**, p. 1741-1762. 2000.

- <sup>11</sup> ASTM-G48-03. **Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution.** 2003.
- <sup>12</sup> PARK, C.J.; KNOW, H.S. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, p. 2817-2830. 2002.
- <sup>13</sup> LINTON, V.M.; LAYCOCK, N.J.; THOMSEN, S.J.; KLUMPERS, A. Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel. **Engineering Failure Analysis**, v.11, p.-243-256. 2004.
- <sup>14</sup> CASTRO, R.; CADENET, J.J. Selection of wrought duplex stainless steels. In: **Welding, Brazing and Soldering.** ASM Handbook, 10<sup>a</sup> Ed., v. 6, ASM International, USA, 1993.
- <sup>15</sup> OTÁROLA, T.; HOLLNER, S, et al. Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550-700°C. **Engineering Failure Analysis**, v.12, p.930-941. 2005.
- <sup>16</sup> NILSSON, J.-O. Overview: Super duplex stainless steels, **Materials Science Technology**, 8, pp. 685-700, 1992.
- <sup>17</sup> LONDOÑO, ANTÔNIO. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** São Paulo, 1997. 151 p. **Dissertação de mestrado.** Departamento de Eng. Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- <sup>18</sup> **Specialty Handbook "Stainless Steels"**. Ohio: American Society for Metals; 1994.
- <sup>19</sup> IACOVIELLO, F.; CASARI.; GIALANELLA, S. Effect of 475°C embrittlement on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v.47, p. 909-922. 2005
- <sup>20</sup> NILSSON, J.-O.; e LIU, P. Aging at 400°C-600°C of submerged arc welds of 22%Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. **Materials Science Technology**, v.7, pp. 853-862, 1991.
- <sup>21</sup> SOYLU, B.; HONEYCOMBE, R.W.K. Microstructural refinement of duplex stainless steels. **Materials Science Technology**, v.7, p. 137-145, 1991.

- <sup>22</sup> SMUK, O. **Microstructure and Properties of Modern Powder Metallurgy Super Duplex Stainless Steels**. Stockholm, Sweden, 2004. Doctoral Thesis. Department of Materials Science and Engineering, Division of Ceramics, Royal Institute of Technology.
- <sup>23</sup> BANAS, J.; MAZURKIEWICS, A. The effect of copper on passivity and corrosion behavior of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels, **Material Science and Engineering**, A277, pp. 183-191, 2000.
- <sup>24</sup> LIPPOLD, J.C.; KOTECHI, D.J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos.2005.
- <sup>25</sup> REDJAIMIA, A.; PROULT, A.; DONNADIEU, P.; MORNIROLI, P. J. Morphology, cristallography and defects of the intermetallic chi phase precipitated in a duplex stainless steels. **Journal of Materials Science**, 39, pp. 2371-2386, 2004.
- <sup>26</sup> POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKY, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steels. **Materials Characterization**, 58, pp. 65-71, 2007.
- <sup>27</sup> ATAMERT, S; KING, J.E. Sigma phase formation and its prevention in duplex stainless steels. **Journal of Materials Science Letters**. v.12, p. 1144-1147, 1993.
- <sup>28</sup> PALMER, T.A.; ELMER, J.W.; BABU, S.S.; SPECHT, E.D. **Direct Observations of Sigma Phase Growth and Dissolution in 2205 Duplex Stainless Steel**. Lawrence Livermore National Laboratory, Pine Moutain, GA, United States, 2005.
- <sup>29</sup> BRANDI, S.; PADILHA, A.F. **Precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex**. In: Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, Inox-90, Brasil, 1990, p. 135-152.
- <sup>30</sup> MAEHARA, Y.; KOIKE, M.; FUGINO, N.; KUNITAKE, T. Precipitation of sigma phase in 25Cr-7Ni-3Mo duplex phase stainless steel. **Transactions ISIJ**. v.23, p, 240-246, 1983..
- <sup>31</sup> BERTHIER, T., KUROMOTO, N.K., PAREDES, R.S.C. **Fragilização por hidrogênio em juntas soldadas de aços inoxidáveis super austeníticos em ácido sulfúrico**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.

- <sup>32</sup> POHJANNE, P., FESTY, D. **Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel and maraging steel in sea water** : Effect of pressure. Corrosion. Paper No. 223. The annual conference and corrosion show sponsored by NACE international. 1994.
- <sup>33</sup> GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. 5. ed. LTC, 2007.
- <sup>34</sup> STROE, M.E. **Hydrogen embrittlement of ferrous materials**, Tese, Universidade Livre de Bruxelas (ULB), Buxelas, Bélgica. 2006.
- <sup>35</sup> NACE MR0175. Petroleum and natural gas industries – **Materials for use in H<sub>2</sub>S – containing environments in oil and gas production**, NACE international. 2001.
- <sup>36</sup> MARSH, J.; WALSH, M.; GIBSON.; G.T. Hydrogen Embrittlement of Corrosion Resistant Alloys under Cathodic Protection Conditions, **Corrosion**, paper 4104, New Orleans, Estados Unidos. 2004.
- <sup>37</sup> TIMMINS, P.F. **Solutions to hydrogen attack in steels**, ASM International, Estados Unidos. 1997.
- <sup>38</sup> JOHNSEN, ROY.; NYHUS.; BARD.; WASTBERG.; STIG.; LAUSTAD.; GRO. **New improved method for HISC testing of stainless steels under cathodic protection**. Associazione Italiana di Metallurgia. Duplex International Conference, 2007.
- <sup>39</sup> ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; MONTICELLI, C.; TRABANELLI, G. Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions. **Corrosion Science** 48, pp 522-530.2006.
- <sup>40</sup> Det Norske Veritas. DNV-RP-F112. **Design of Duplex Stainless Steel Subsea Equipment Exposed to Cathodic Protection**. 2006.
- <sup>41</sup> WOOLLIN, P.; GREGORI, A. Avoiding hydrogen stress cracking of ferritic austenitic stainless steels under cathodic protection. **Proceedings of 23<sup>rd</sup> International Conference on offshore mechanics and arctic engineering**, Paper OMAE 2004-51203. Vancouver, Canada. 2004
- <sup>42</sup> HUIZINGA, S.; MCLOUGHLIN, B. **Failure of a subsea super duplex manifold hub by HISC and implications for design**. NACE. Corrosion Expo, Conference & Exposition. Paper No. 06145.2006.



- <sup>43</sup> Design guideline to avoid hydrogen induced stress cracking in subsea duplex stainless steels. **Workshop Agreement M-WA-01**. 2005.
- <sup>44</sup> ASTM E1820-99. **Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness**. 1999.
- <sup>45</sup> WILCOX, D.; DOVE, B.; MCDAVID, D.; GREER, D. **Image Tools for Windows**. The University of Texas Health Science Center in San Antonio. Copyright 1995-2002.
- <sup>46</sup> RASBAND, W. **Image J for Windows**. National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA.
- <sup>47</sup> SERNA GIRALDO, C.P.; RAMIRES, A.J.; ALONSO-FALLEIROS, N.; BRANDI. **Extração de precipitados de aços inoxidáveis duplex através da técnica eletroquímica**. In: 55 congresso internacional da ABM, Rio de Janeiro. 2000
- <sup>48</sup> ASTM A-370-05. **Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**. 2005
- <sup>49</sup> ASTM E1681-99. **Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment - Assisted Cracking of Metallic Materials**. 1999..
- <sup>50</sup> ASTM D 1141-98. **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**. 1998.
- <sup>51</sup> ASTM G1-03. **Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens**. 2003.
- <sup>52</sup> NORSOK STANDARD M601-94. **Welding and inspection of piping**. Lysaker, Norway: Standards Norway; 2004.
- <sup>53</sup> SOLOMON, H.D. DEVINE JR., T.M. **Duplex stainless steels – a tale of two fases**. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio p.693 – 756. 1982.
- <sup>54</sup> ASTM E-399-90. **Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials**. 1990.