

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO E REALIZAÇÃO DE  
ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO  
SOB TENSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 EM  
AMBIENTE COM ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO

Patrícia Tasca Galdino da Silva

Projeto de graduação apresentado ao Curso de  
Engenharia de Materiais da Escola Politécnica,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como  
parte dos requisitos necessários à obtenção do  
título de Engenheira de Materiais.

Orientadores:

Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Kioshy Santos de Assis

Rafael da Silva Gama

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2012

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO E REALIZAÇÃO DE ENSAIOS  
PARA AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DO  
AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 EM AMBIENTE COM  
ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO

Patrícia Tasca Galdino da Silva

PROJETO DE FORMATURA SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA  
ESCOLA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE BACHAREL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovado por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

---

Prof. Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, D.Sc.

---

Eng. Kioshy Santos Assis, M.Sc.

---

Eng. Rafael da Silva Gama

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL.  
FEVEREIRO de 2012

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO E REALIZAÇÃO DE ENSAIOS  
PARA AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DO  
AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 EM AMBIENTE COM  
ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO

SILVA, Patrícia Tasca Galdino

Desenvolvimento de Procedimento e Realização de Ensaio para  
Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão do Aço  
Inoxidável Superduplex UNS S 32750 em Ambiente com elevada  
Concentração de Cloreto.

[Rio de Janeiro] 2012

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012

Projeto de Fim de Curso

– Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Aço Inoxidável Superduplex

2. Cloreto

3. Corrosão Sob Tensão

I. COPPE/ UFRJ

*Aos meus pais Maria Emília Tasca Galdino da Silva e Djalma  
Galdino da Silva pelo amor, carinho, dedicação e exemplo.*

*“A sabedoria é árvore de vida para os que dela  
tomam, e são bem-aventurados todos os que a retêm.”*

*Provérbios 3:18*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo o que Ele é, pelo Seu cuidado com a minha vida, pelo Seu amor, bondade e fidelidade. Obrigada Senhor!

Aos meus pais e aos meus irmãos Francine e Eduardo pelo amor, paciência e incentivo. Amo muito vocês!

À minha família grande, linda e muito amada. Em especial aos meus avós Aurinete, Guilhermina (*in memorian*), Antônio e Waldemar, às minha tias Marta e Valde e aos meus primos.

Ao meu querido “paifessor” Tsuneharu (*in memorian*) pelos seus ensinamentos, apoio, amizade e exemplo. Sentirei sempre sua falta professor.

Aos meus amigos de graduação Carolina Laurindo, Lígia Lopes, Rodrigo, Renatinha, Alex, Péricles, João, Leonardo, Alessandro, Stephanie, Fábio pela companhia nos estudos, por compartilhar conhecimento, pela diversão e principalmente pela amizade.

Aos meus queridos mestres Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, Renata Antoun Simão e Juan Carlos Garcia de Blas pelos ensinamentos e pelas conversas e conselhos que guardarei pra sempre. Obrigada!

Ao meu amigo e orientador Rafael Gama pelos ensinamentos disponibilidade e contribuição nesse aprendizado. Ao meu orientador Oscar Rosa Mattos pela orientação e oportunidade.

Aos meus amigos do LNDC: Guilherme Freitas, Flávio Vasques, Walter, Marcelo Miranda, Kioshy, Cosmelina, Ediléia, Suzana, André Beserra, Walter, Pedro Müri, Mazzei, Saint Clair Rafael (cabeça), Anderson (amarelo), Francis, Felipe, Daniel, Demerson e Leandro. Muito obrigada pela amizade e por tornarem o trabalho mais divertido.

Resumo da Monografia apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais (Eng.).

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO E REALIZAÇÃO DE ENSAIOS  
PARA AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DO  
AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 EM AMBIENTE COM  
ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO

Patrícia Tasca Galdino da Silva

Fevereiro/2012

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Kioshy Santos de Assis

Co-orientador: Rafael da Silva Gama

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

É comum que dutos ao saírem de instalações imersas na água do mar, façam uma parte do trajeto aéreo até a respectiva plataforma distando poucos metros da superfície. Esta região fica exposta à evaporação da água do mar que ao condensar nas áreas externas dos dutos, forma uma solução altamente concentrada em cloretos. Em particular, as regiões soldadas desses tubos são motivos de preocupações, pois fenômenos de corrosão localizada podem ocorrer nestes locais. Este trabalho objetiva desenvolver ensaios de corrosão sob tensão em meio com elevada concentração de cloreto. Foram executadas duas etapas de qualificação para o aço inoxidável superduplex UNS S32750 (SAF 2507), onde foram testados corpos de prova nas condições como recebido e soldado, respectivamente, ambos seguindo a norma NACE TM 0103 (adaptada). Na primeira etapa de qualificação o meio corrosivo foi de gotejamento contínuo com solução 80% da concentração de saturação de NaCl a 90<sup>0</sup>C em quatro corpos de prova. Na segunda, dois corpos de prova foram submetidos a 90<sup>0</sup>C e outros dois a 110<sup>0</sup>C, ambos em meio ao gotejamento contínuo de uma solução de NaCl 40% da concentração de saturação e com o mesmo nível de tensões atuante. Neste contexto, foi possível concluir que o sistema de ensaio apresentado neste trabalho mostrou um bom

desempenho, possibilitando testar em termos de corrosão sob tensão, aços inoxidáveis nas condições propostas.

Palavras chave: aço inoxidável superduplex, UNS S32750, cloreto, corrosão sob tensão.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

DEVELOPMENT OF PROCEDURE AND REALIZATION OF TESTS FOR  
EVALUATION THE SUSCEPTIBILITY TO STRESS CORROSION OF STAINLESS  
STEEL SUPERDUPLEX UNS S32750 ENVIRONMENT WITH HIGH  
CONCENTRATION OF CHLORIDE

Patrícia Tasca Galdino da Silva

February/2012

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Kioshy Santos de Assis

Co-Advisor: Rafael da Silva Gama

Course: Materials engineering

When pipes immersed in salt water, emerge from the surface of the sea up to an oil rig a few feet away, they tend to have part of their routes in contact with air. This part of the path is exposed to the evaporation of seawater which condenses in the outer areas of pipes, resulting in a highly concentrated solution of chlorides. In particular, the regions of welded tubes are reason for concern since the phenomena of localized corrosion can occur in these areas. This study aims at the development of stress corrosion cracking tests in a high concentration chloride environment. We performed two rounds of qualifying super duplex stainless steel UNS S32750 (SAF 2507), where specimens were tested under the conditions as received and welded, respectively, both following the standard NACE TM 0103 (adapted). The first round of classification, the corrosive environment was a continuous drip solution, with 80% of the saturation concentration of NaCl at 90<sup>0</sup>C in the four specimens. The second round all four samples were subjected to a continuous drip solution of 40% of the saturation concentration of NaCl, in which two samples were subjected to 90<sup>0</sup>C and the other two to 110<sup>0</sup>C and the same level of stresses acting. In this context, it was concluded that the test system present in this work



showed a good performance, allowing stress corrosion cracking tests in stainless steel as proposed.

**Key words:** superduplex stainless steel, UNS S32750, chloride, stress corrosion cracking.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 - AÇOS DUPLEX E SUPERDUPLEX.....	2
2.1.1 - Metalurgia Física do Aços Duplex e Superduplex.....	2
2.1.2 - Metalurgia física da Soldagem.....	8
2.2. - CORROSÃO DOS AÇOS DUPLEX E SUPER DUPLEX.....	19
2.2.1 - Aspectos Gerais.....	19
2.2.2 - Corrosão por Pite.....	20
2.2.3 - Corrosão por Fresta.....	24
2.2.4 - Corrosão Sob Tensão.....	26
2.2.5 - Ensaio Para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão.....	29
2.2.6 - Corrosão Intergranular.....	30
2.2.7 - Corrosão em Juntas Soldadas.....	30
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 - Material Utilizado.....	33
3.2 - Condições de Ensaio.....	33
3.3 - Ensaio de Tração.....	34
3.4 - Confeção dos Corpos de Prova.....	35
3.5 - Sistema de Controle e Monitoramento da Temperatura.....	36
3.6 - Controle de PID.....	37
3.7 - Montagem do Ensaio Etapa I.....	39
3.8 - Montagem do Ensaio Etapa II.....	42
3.8.1 - Soldagem dos CP's.....	42
3.8.2 - Inspeção da Solda.....	43
3.8.3 - Instrumentação dos CP's.....	43
3.8.4 - Aprimoramento do Sistema de Controle e Monitoramento da Temperatura.....	44
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 - Etapa I.....	47
4.1.1 - Inspeção Visual.....	47
4.2 - Etapa II.....	48
4.2.1 - Inspeção Visual.....	49
4.2.2 - Estereoscopia.....	50
4.2.3 - Análise Microestrutural da Junta Soldada.....	52

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO.....	54
CAPÍTULO 6 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases pseudobinário para os aços duplex e superduplex..... 5 (LIPPOLD & KOTECKI, 2005) .....	5
Figura 2 – Microestrutura do aço superduplex UNS S 32750 com matriz ferrítica e austenita nos contornos de grão..... 6	6
Figura 3 – Precipitados que podem ser formados nos aços inoxidáveis duplex e superduplex em função da temperatura e da composição química (LIPPOLD & KOTECKI, 2005). .....	6
Figura 4 – Solubilidade do nitrogênio na ferrita e na austenita em função da temperatura (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)..... 8	8
Figura 5 – Ciclo térmico de soldagem, destacando-se as três faixas principais de temperatura (VAROL <i>et al.</i> , 1990 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005)..... 9	9
Figura 6 – Efeito do aporte de calor sobre o crescimento de grão da ferrita (LIPPOLD <i>et al.</i> , 1994) .....	10
Figura 7 – Ciclo térmico de soldagens multipasse detectado no ponto A, próximo ao passe de raiz (GRANJON, 1991) .....	11
Figura 8 – Austenita secundária (no centro) observada na ZTA de um aço 2205 (RAMIREZ, 2001) .....	12
Figura 9 – Efeito do teor de nitrogênio e da taxa de resfriamento sobre a quantidade de ferrita em aços duplex e superduplex (GUNN, 2003)..... 13	13
Figura 10 – Diagrama WRC-1992 com as composições dos aços duplex indicadas em destaque (LIPPOLD & KOTECKI, 2005) .....	14
Figura 11 – Susceptibilidade a trincas de solidificação em função da razão $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ (LIPPOLD & KOTECKI, 2005) .....	15
Figura 12 – Efeito da exposição a 475°C na tenacidade de aços duplex: a) metal base do aço 2205, b) ZTA do aço 2205, c) ZTA do aço 2705 (LIPPOLD <i>et al.</i> , 1994) .....	16
Figura 13 – Efeito do processo de soldagem e da composição química do consumível na tenacidade ao impacto do metal de solda do aço 2205 (LARSON & LUNDQVIST, 1987 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005)..... 18	18
Figura 14 – Efeito da quantidade de ferrita nas propriedades de impacto de aços duplex (KOVACH, 2001) .....	18
Figura 15 – Curva de polarização anódica de um material passivável (ABRACO, 2012) .....	20
Figura 16 – Curva de polarização esquemática de um aço inoxidável em meios com e sem $Cl^-$ (FHWA, 2004)..... 21	21
Figura 17 – Curvas de polarização anódica esquemáticas, ilustrando a dependência das curvas dos aços inoxidáveis com a temperatura, concentração de $Cl^-$ e a composição da liga (FHWA, 2004)..... 22	22
Figura 18 – Soldas descontínuas possibilita a presença de corrosão por frestas (GENTIL, 2003). .....	25
Figura 19 – Temperaturas críticas de corrosão por crêvice para os aços duplex 22% Cr e 25% Cr em comparação a aços austeníticos em 6% $FeCl_3$ , segundo o método B da norma ASTM G48 (API, 2005). .....	26
Figura 20 - Tempo para ruptura devido à corrosão sob tensão em função da tensão aplicada para dois aços duplex (3RE60 e SAF 2205) e um aço austenítico tipo AISI 316 em solução 45% $MgCl_2$ a 150°C (LAGNEBORG, 1991)..... 28	28
Figura 21 – Resistência à corrosão sob tensão (CST) em 1000 horas de ensaio, com tensão aplicada igual ao limite de escoamento, em função da temperatura e do teor de íons cloreto em soluções neutras para diferentes aços, demonstrando a supremacia dos aços duplex (API, 2005) .....	28

Figura 22 – Seção transversal do caminho de propagação da trinca na ZAC ( $\Delta t_{8/5}=5s$ ) de aço duplex com 0,165% N após ensaio de corrosão sob tensão em solução de 40% p/p $CaCl_2$ .....	32
(LIOU <i>et al.</i> , 2002).....	32
Figura 23 – Ensaio de tração. ....	35
Figura 24 – Desenho esquemático dos CP's (unidades de medida em mm).....	36
Figura 25 – Esquemático do sistema montado para aferição do gradiente de temperatura ao longo da barra. ....	37
Figura 26 – Aplicação da carga segundo critérios da norma NACE TM 0103.....	40
Figura 27 – Sistema de aquisição e monitoramento da temperatura de ensaio. ....	40
Figura 28 – Teste do sistema para verificação dos parâmetros PID do controlador de temperatura. ....	41
Figura 29 – Aspecto dos corpos de prova após 48 horas de ensaio. ....	41
Figura 30 – Aspecto superficial dos corpos de prova após 72 horas de ensaio.....	41
Figura 31 – Soldagem TIG orbital do tubo de superduplex .....	42
Figura 32 – Instrumentação dos CP's.....	44
Figura 33 – Croqui da cuba térmica utilizada nos ensaios da etapa II. ....	45
Figura 34 – Cuba térmica montada momentos antes do ensaio. ....	46
Figura 35 – Fotografia do sistema de ensaio. ....	46
Figura 36 – Estereoscópio ZEISS utilizado na análise superficial dos CP's após os ensaios. ....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elementos ferritizantes e austenitizantes (CHAVES, 2004) .....	3
Tabela 2 – Partição de elementos de liga entre os constituintes principais dos aços duplex (API, 2005) .....	3
Tabela 3 – Composições nominais de aços inoxidáveis superduplex, adaptado de (API, 2005).....	4
Tabela 4 – Propriedades mecânicas mínimas de alguns aços inoxidáveis superduplex e de um aço inoxidável austenítico, adaptado de (API, 2005) .....	4
Tabela 5 – Valores de temperaturas críticas de pite para alguns aços inoxidáveis, segundo a ASTM G48 (AMTEC, 2006) .....	23
Tabela 6 – Análise química do aço UNS S32750 .....	33
Tabela 7 – Condições de ensaio. ....	34
Tabela 8 – Propriedades mecânicas.....	35
Tabela 9 – Micro/m para os CP's após aplicação da carga de ensaio. ....	44

## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO**

Uma boa parte do que a civilização moderna utiliza e tem contato deriva direta ou indiretamente do petróleo, dentre os quais estão a gasolina, o óleo diesel, o combustível de aviação, o gás natural, o querosene, os óleos lubrificantes, os solventes, os produtos asfálticos, a nafta petroquímica, os plásticos e o isopor.

A demanda por combustíveis e demais derivados do petróleo não para de crescer, e com isso os preços dos mesmos se tornam cada vez mais altos, tornando viável a exploração de campos offshore remotos e em águas profundas, a qual seria impensável há um pouco mais de uma década. A participação da produção offshore na extração mundial de petróleo cresceu de 10% para 38% nos últimos 30 anos (de 1977 a 2007) Núcleo inox (2009).

Em instalações offshore é comum encontrarmos dutos aéreos, não imersos em água do mar, e distando da superfície de pouca distância. Estes dutos sofrem um processo de corrosão devido a concentração de sal (NaCl) que por evaporação atinge a superfície dos mesmos. Esse processo pode levar não somente a corrosão generalizada, mas também ao ataque localizado na forma de pites podendo ocasionar falhas das estruturas por corrosão sob tensão. De maneira similar, as regiões de junta soldada são locais de elevada susceptibilidade para ocorrência deste fenômeno.

O presente trabalho propõe o desenvolvimento e implementação de uma metodologia de ensaio laboratorial que seja capaz de avaliar sob condições controladas a susceptibilidade à corrosão sob tensão em juntas soldadas do aço inoxidável superduplex UNS S32750 (SAF 2507) através do gotejamento contínuo de uma solução com elevada concentração de cloreto com o intuito de simular o processo de condensação na superfície dos dutos.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - AÇOS DUPLEX E SUPERDUPLEX

#### 2.1.1 - Metalurgia Física do Aços Duplex e Superduplex

Os aços duplex começaram a ser desenvolvidos em 1912, cuja principal característica é a sua estrutura ferrítica-austenítica. Tiveram seu uso comercial extensivo iniciado na década de 70 (POHL, 1995), sendo que eles só foram considerados uma classe separada de aços inoxidáveis a partir dos anos 80 (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

A principal característica desses aços é sua matriz composta de ferrita delta ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ), geralmente na proporção de 1:1. Essa família de ligas tem alcançado ampla aplicação industrial, incluindo no setor offshore de óleo e gás, devido principalmente à atrativa combinação entre elevada resistência à tração e melhora nas propriedades de resistência à corrosão sob tensão comparada aos aços inoxidáveis austeníticos.

A classificação das ligas, segundo norma NORSOK M-601 (2004), apresenta o aço inoxidável duplex do tipo 22 Cr, que são ligas com 22 % Cr (como os UNS S31803, UNS 32205 ou equivalentes), e o aço inoxidável superduplex do tipo 25 Cr, que são ligas contendo 25 % Cr e PRE > 40 (como os UNS S32550, UNS S32750, NS S32760, UNS S39274).

Para se obter o elevado índice equivalente de resistência ao pite durante o ajuste de composição química dos aços austeno-ferríticos, lançou-se mão da utilização de maiores teores de molibdênio, nitrogênio e tungstênio, dependendo da liga (CHAVES, 2004; GIRALDO, 2001). O índice de resistência equivalente ao pite é definido da seguinte forma (BONNEL *et al.*, 1999 apud GIRALDO, 2001):

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3,3.(\%Mo) + 16.(\%N)$$

Ou



$PREW = (\%Cr) + 3,3.(\%Mo + 0,5.(\%W)) + 16.(\%N)$ , nas ligas com adição de W

Os principais elementos de liga presentes nos aços duplex e superduplex são Cr, Ni e N, sendo que outros elementos de liga costumam estar presentes nesses aços como Mo, Cu, Si e W, dependendo da liga considerada. O teor elevado de cromo é o principal responsável pela boa resistência à corrosão (POHL, 1995). O balanço ferrita/austenita tanto nos aços inoxidáveis duplex quanto nos superduplex são definidos pela composição química e pelos tratamentos térmicos pelos quais esses aços foram submetidos. A tabela 1 descreve de forma sucinta alguns elementos ferritizantes e austenitizantes.

Tabela 1 – Elementos ferritizantes e austenitizantes (CHAVES, 2004)

Elementos ferritizantes			Elementos austenitizantes	
Cr	Mo	Ti	Ni	Cu
Si	Al	Nb	C	N
V	W	B	Mn < 6%	Co

Sob condições de equilíbrio ocorre uma partição de elementos entre os dois constituintes principais desses aços, ferrita e austenita. Cromo, molibdênio e tungstênio ficam concentrados, por difusão, na ferrita, por serem elementos alfa-gênicos (ferritizantes) enquanto níquel, carbono, nitrogênio e cobre tendem a se concentrar na austenita, por serem elementos gama-gênicos (austenitizantes). A tabela 2 apresenta exemplos de teores dos elementos Cr, Ni, Mo e N na ferrita e na austenita de aços duplex com 25% Cr (API, 2005).

Tabela 2 – Partição de elementos de liga entre os constituintes principais dos aços duplex (API, 2005)

Amostra	Fase	Fase Volume %	Cr (% Peso)	Ni (% Peso)	Mo (% Peso)	Fe (% Peso)	N (% Peso)	PREN
1 <sup>a</sup>	Austenita	65	24,5	8,3	2,9			
	Ferrita	35	29,3	3,9	3,9			
2 <sup>a</sup>	Austenita	65	25,4	8,5	8,5			
	Ferrita	35	29,3	4,8	4,8			
3 <sup>b</sup>	Austenita		23,5	8,2	8,2		0,48	42,7
	Ferrita		26,5	5,8	5,8		0,06	42,3

<sup>a</sup>Fração volumétrica estimada das fases determinadas por análise em MEV. Análise das fases das composições químicas determinada por análise STEM/EDS (o nitrogênio não pode ser obtido usando este equipamento de teste).

<sup>b</sup>Composição química e PREN das fases individuais de 25-7-4 têmpera-recozimento a 1075°C.

Os aços superduplex apresentam propriedades mecânicas e de corrosão superiores aos aços austeníticos, mas o processamento mais complexo dos superduplex os torna mais caros que os austeníticos. No entanto, os aços inoxidáveis superduplex podem substituir as superligas de níquel em muitas aplicações, com custo bem mais baixo (LIPPOLD & KOTECKI, 2005). As composições químicas e propriedades mecânicas de alguns aços superduplex (S32550, S32750, S32760) são apresentadas a seguir nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Composições nominais de aços inoxidáveis superduplex, adaptado de (API, 2005)

Composição, % Peso <sup>a,c</sup>													
Número UNS	Tipo <sup>b</sup>	Cr	Mo	Ni	N	Cu	C	Mn	P	S	Si	Min. PREN <sup>d</sup>	Outros
25% Cr e Super Duplex SS													
S31200	-	24,0-26,0	1,2-2,0	5,5-6,5	0,14-0,20	-	0,030	2,00	0,045	0,030	1,00	30,2	
S31260	-	24,0-26,0	2,5-3,5	5,5-7,5	0,10-0,30	0,20-0,80	0,030	1,00	0,030	0,030	0,75	34,0	W:0,1-0,5
S32520	-	24,0-26,0	3,0-5,0	5,5-8,0	0,20-0,35	0,50-3,00	0,030	1,50	0,035	0,020	0,80	37,1	
S32550	255 <sup>c</sup>	24,0-27,0	2,9-3,9	4,5-6,5	0,10-0,25	1,50-2,50	0,040	1,50	0,040	0,030	1,00	35,2	-
<b>S32750</b>	<b>2507<sup>c</sup></b>	<b>24,0- 26,0</b>	<b>3,0-5,0</b>	<b>6,0-8,0</b>	<b>0,24-0,32</b>	<b>0,50</b>	<b>0,030</b>	<b>1,2</b>	<b>0,035</b>	<b>0,020</b>	<b>0,80</b>	<b>37,7</b>	-
S32760	-	24,0-26,0	3,0-4,0	6,0-8,0	0,20-0,30	0,50-1,00	0,030	1,00	0,030	0,010	1,00	40,0 Mín.	W:0,5-1,0
S32950	-	26,0-29,0	1,0-2,5	3,5-5,2	0,15-0,35	-	0,030	2,00	0,035	0,010	0,60	31,7	
S39274	-	24,0-26,0	2,5-3,5	6,0-8,0	0,24-0,32	0,20-0,80	0,030	1,00	0,030	0,020	0,80	38,6	W:1,5-2,5
S39277	-	24,0-26,0	3,0-4,0	6,5-8,0	0,23-0,33	1,20-2,00	0,025	0,80	0,025	0,002	0,80	38,9	W:0,8-1,2

Notas:  
<sup>a</sup>Máxima salvo indicação em contrário. O número de algarismos significativos reflete à práticas recomendadas em ASTM como mostrado na ASTM A959 e ASTM A 240, as essas regras ainda não foram universalmente adotadas para todas as formas de produtos e todos os sistemas de especificação  
<sup>b</sup>Salvo indicação em contrário, a atribuição de nota originalmente atribuída por AISI. Nome apresentado entre aspas não está listado nas especificações ASTM  
<sup>c</sup>Como listado pela ASTM, um nome amplamente utilizado e comum (não uma marca registrada nem associada a nenhum produtor)  
<sup>d</sup>PREN mínimo é calculado com base na composição química e requisitos mínimos, exceto para UNS S32760, que tem um PREN mínimo exigido pelas especificações ASTM/ASME do material  
<sup>e</sup>A composição química pode variar um pouco entre os vários produtos e as especificações, muitas vezes mudam com o tempo. Assim, para os mais recentes requisitos químicos, as especificações do Código deve ser revisto

Tabela 4 – Propriedades mecânicas mínimas de alguns aços inoxidáveis superduplex e de um aço inoxidável austenítico, adaptado de (API, 2005)

Número UNS	Tipo	Resistência a tração, min.		Limite de Escamento, min.		Elongação min. %	Dureza, max.	
		MPa	Ksi	MPa	ksi		Brinell	Rockwell C
Aços inoxidáveis superduplex								
S32550	255	760	110	550	80	15,0	302	32
S32750	2507	795	116	550	80	15,0	310	32
S32760	--	750	108	550	80	25,0	270	--
Aços inoxidáveis austeníticos								
S31603	316	485	70	170	25	40,0	217	95 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Os valores mostrados são da ASME AS-240 tabelas de valores. E podem variar ligeiramente entre as formas do produto. Além disso, a especificação muitas vezes mudam com o tempo. Assim, para os mais recentes requisitos, as especificações código deve ser revisto.

<sup>b</sup>A ASTM está no processo de adoção de 655 MPa (95 ksi) para a S32205, mas esse processo ainda não está completo para todas as formas do produto.

Estabeleceram-se as fórmulas empíricas para calcular os coeficientes de cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e de níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ) a fim de relacionar os elementos estabilizadores da ferrita e da austenita, respectivamente. As fórmulas empíricas desses coeficientes para aços inoxidáveis são (ASM, 1990):

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5.(\%Si) + 1,4.(\%Mo) + \%Nb - 4,99$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30.(\%C) + 0,5.(\%Mn) + 26(\%N-0,02) + 2,77$$

A estrutura ferrítica-austenítica dos aços superduplex é formada a partir da temperatura *solvus* da ferrita, composta por praticamente 100% de ferrita  $\delta$ . Essa liga é então resfriada, levando assim ao surgimento da austenita ( $\gamma$ ), como mostra o diagrama de fases pseudobinário da figura 1. A austenita se forma nos contornos de grão da ferrita por processo de nucleação e crescimento de grão. Esta figura mostra como a proporção de ferrita e austenita é controlada pela temperatura de processamento e pela taxa de resfriamento (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

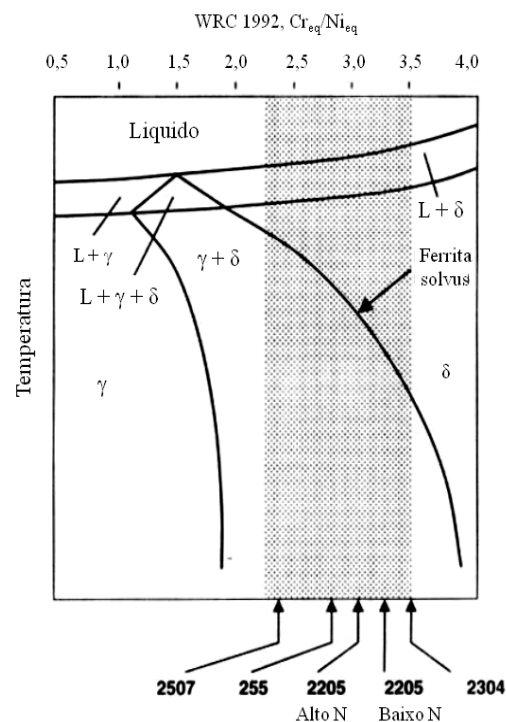


Figura 1 – Diagrama de fases pseudobinário para os aços duplex e superduplex (LIPPOLD & KOTECKI, 2005)

A figura 2 apresenta a microestrutura típica dos aços duplex, com matriz ferrítica e austenita nos contornos de grão e intragranular.

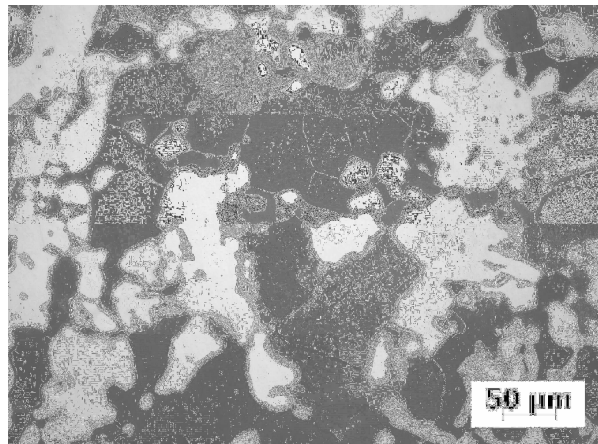


Figura 2 – Microestrutura do aço superduplex UNS S 32750 com matriz ferrítica e austenita nos contornos de grão

A temperatura de processamento dos aços inoxidáveis duplex e superduplex deve ser superior à 1000°C, pois, como a figura 3 mostra de forma resumida, existe um grande número de precipitados intermetálicos que podem ser formados abaixo de 1000°C.

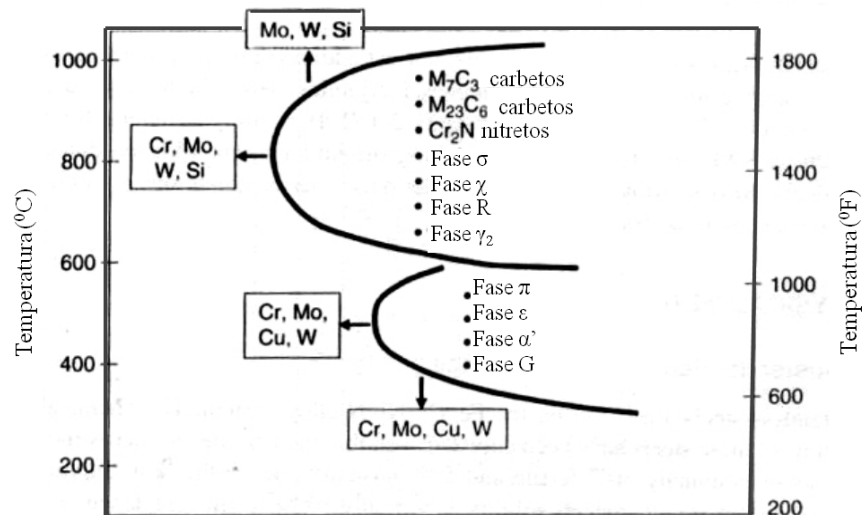


Figura 3 – Precipitados que podem ser formados nos aços inoxidáveis duplex e superduplex em função da temperatura e da composição química (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

Como o teor de carbono nos aços modernos é muito baixo, a precipitação de carbonetos praticamente não existe mais nesses aços. A fase  $\sigma$ , formada entre 650 e 1100°C, constituída de ferro, cromo e molibdênio, é o composto intermetálico mais deletério e mais importante formado nos aços inoxidáveis duplex porque diminui a resistência à corrosão dessas ligas, bem como prejudica as propriedades mecânicas desses aços. Esta fase é composta de ferro, cromo e molibdênio e por isso a elevação dos teores de cromo e molibdênio na liga favorece a formação desta fase (MORI *et al.*, 1997 apud GIRALDO, 2001). A formação de fase  $\sigma$  é mais rápida na faixa de temperaturas onde a difusibilidade do cromo é maior, o que ocorre entre 800 e 850°C.

A fases  $\chi$ , metaestável, ocorre entre 400 e 950°C e é precursora da fase  $\sigma$ , decompondo-se totalmente nessa fase após longos tempos de exposição a essa faixa de temperaturas (NILSSON *et al.*, 1996; GREGORI *et al.*, 1999; GREGORI & NILSSON, 2002). Em resfriamento muito rápido, a ferrita torna-se supersaturada em nitrogênio formando precipitados de nitretos de cromo, predominantemente com a estequiometria  $\text{Cr}_2\text{N}$ , entre 550 e 1000°C. A cinética de precipitação desses nitretos é acelerada pela presença de alguns elementos intermetálicos, como Cr, Mo e W, os quais estendem a faixa de precipitação dessa fase a temperaturas mais altas (CHARLES, 1991 apud RAMIREZ, 2001).

A solubilidade do nitrogênio na ferrita é mais baixa que na austenita, para faixas de temperatura entre 700 e 1100°C, como mostra a figura 4. Este fato faz com que a maior parte do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex com a microestrutura balanceada mantenha-se em solução sólida na austenita. Como o níquel é um elemento austenitizante, sua presença aumenta a fração volumétrica de austenita no aço, aumentando assim a dissolução de nitrogênio e diminuindo, portanto a quantidade de nitretos neste aço (RAMIREZ, 2001). É importante lembrar que a solubilidade do nitrogênio varia também em função do tempo de solubilização em uma temperatura dada.

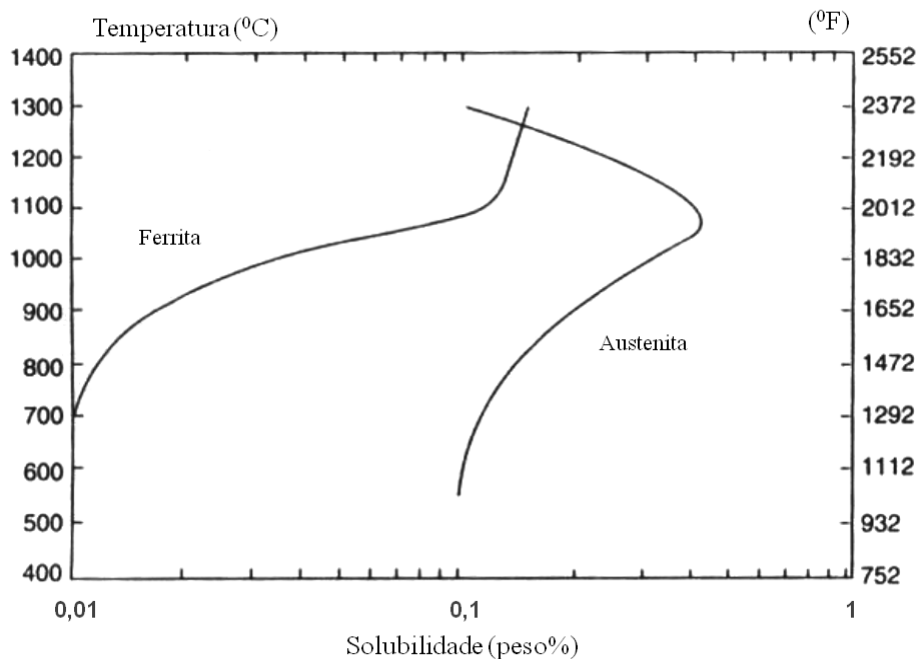


Figura 4 – Solubilidade do nitrogênio na ferrita e na austenita em função da temperatura (LIPPOLD e KOTECKI, 2005)

A diminuição de nitretos no aço é benéfica, pois esses nitretos promovem a depleção do cromo em volta das partículas precipitadas, o que é prejudicial para a resistência à corrosão dessas ligas (UME *et al.*, 1987; SHEK *et al.*, 1997; GIRALDO, 2001; CHAVES, 2004), bem como prejudica as propriedades mecânicas desse aço (KOMIZO *et al.*, 1991 apud RAMIREZ, 2001).

### 2.1.2 - Metalurgia física da Soldagem

Na soldagem de aços duplex e superduplex, devem-se evitar processos onde a velocidade de resfriamento seja muito elevada, ou seja, processos que utilizem fontes de calor com elevada densidade, como feixe de elétrons ou laser (RAMIREZ, 2001). Muitas das variações e mudanças microestruturais nesses aços são conseqüências dos ciclos térmicos que ocorrem durante a soldagem. A zona afetada pelo calor (ZTA) dos aços duplex e superduplex pode ser dividida, com base no ciclo térmico, em três regiões distintas, as quais chamaremos de região I, II e III. A figura 5 mostra o ciclo térmico de soldagem do aço duplex 2205 com 0,1%N.

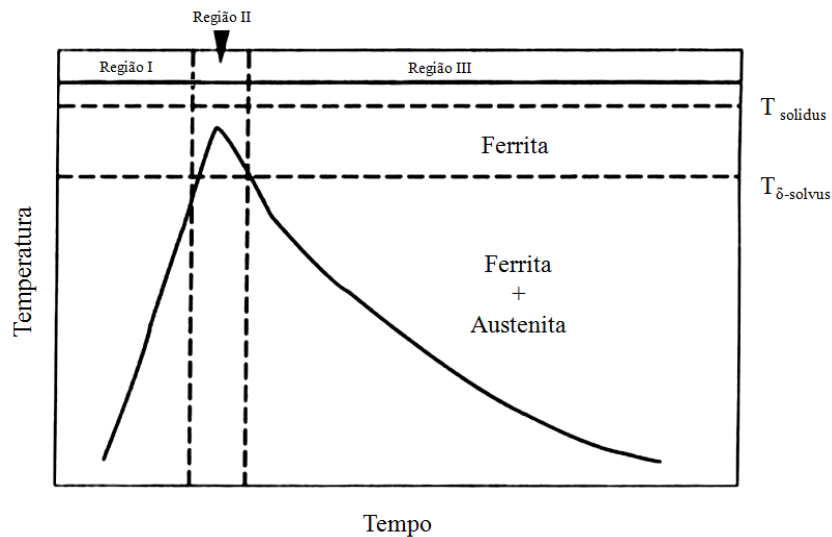


Figura 5 – Ciclo térmico de soldagem, destacando-se as três faixas principais de temperatura (VAROL *et al.*, 1990 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005)

A curva da figura 5 é obtida pelo monitoramento da temperatura em função do tempo num ponto da ZTA. Na região I, as temperaturas de aquecimento se aproximam do *solvus* da ferrita transformando a maior parte da austenita presente novamente em ferrita por um processo difusional, bem como a maior parte dos precipitados, especialmente os nitretos, começam a se dissolver até que praticamente toda a estrutura torna-se ferrítica.

A região II encontra-se quase totalmente em fase ferrítica, a qual sofre crescimento de grão proporcionalmente à temperatura e ao tempo de exposição nessa região, sendo que esse último tem efeito acentuado sobre o tamanho de grão da região ferrítica. O crescimento de grão da ferrita diminui a tenacidade e a ductilidade dessas ligas, devendo assim ser controlado, minimizando o tempo de exposição das ligas na região II. Outra maneira de controlar este crescimento é selecionar uma liga com o fator  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  mais baixo, ou utilizar um procedimento de soldagem com aporte de calor mais baixo, isto porque o grão de ferrita resultante aumenta com o aumento do aporte de calor. Essa relação é apresentada na figura 6 que mostra o efeito do aporte de calor no tamanho de grão encontrado na ZTA (HAZ) e na zona de fusão (FZ) de dois aços duplex. A temperatura de *solvus* dos aços superduplex é maior que a dos aços duplex, o que diminui o tempo de exposição da ZTA na região II, resultando em regiões menores de grãos coalescidos de ferrita. (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

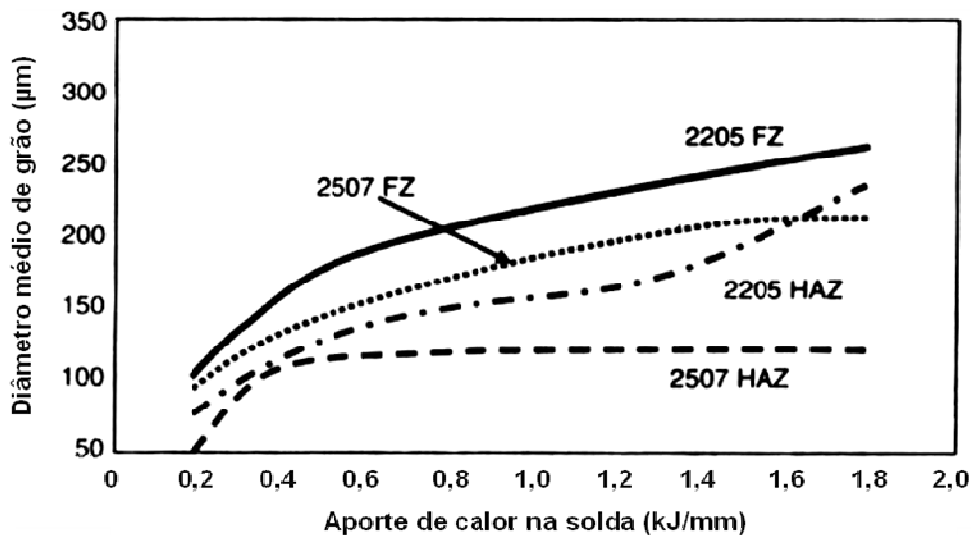


Figura 6 – Efeito do aporte de calor sobre o crescimento de grão da ferrita  
(LIPPOLD *et al.*, 1994)

A região III é aquela em que ocorrerá o resfriamento da linha de fusão e com ele a formação da austenita e dos compostos intermetálicos. A transformação ferrita em austenita é controlada principalmente pela taxa de resfriamento nessa região, onde taxas mais altas resultarão em um retardo na transformação e conseqüentemente uma maior quantidade de ferrita na linha de fusão. Como a ferrita não dissolve bem o nitrogênio, ela se tornará supersaturada neste elemento formando precipitados de nitretos de cromo, resultando numa diminuição da concentração de cromo nesta fase.

Em soldagens multipasse o perfil térmico é mais complexo devido à quantidade de reaquentamentos do processo. A figura 7 mostra um exemplo onde um ponto (A), na ZTA, próximo ao passe de raiz, é submetido à sucessivos ciclos térmicos de soldagem durante um procedimento de soldagem com múltiplos passes. Esse ponto (A) é submetido a mais ciclos térmicos que os demais passes (regiões 2 e 3 da figura 7), por isso, este tem maior probabilidade de ficar exposto dentro de faixas de temperaturas críticas do ponto de vista da precipitação de fases intermetálicas deletérias.



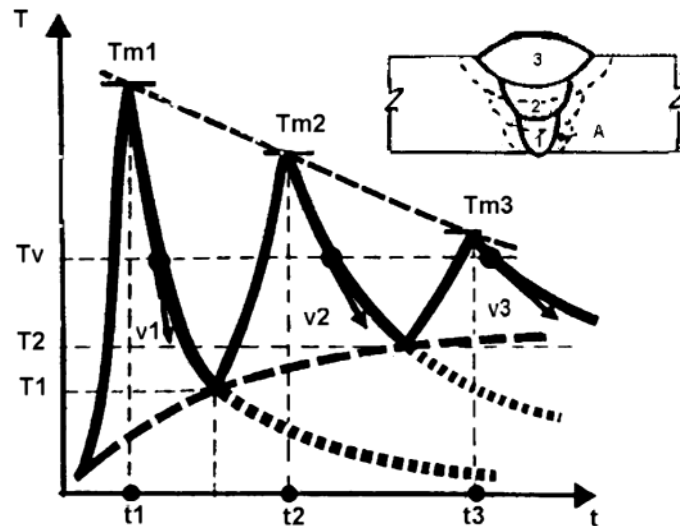


Figura 7 – Ciclo térmico de soldagens multipasse detectado no ponto A, próximo ao passe de raiz (GRANJON, 1991)

O efeito do reaquecimento sofrido pelos passes vai depender do intervalo de tempo em que esta região ficará exposta às faixas de temperaturas críticas (GIRALDO, 2001). As taxas de resfriamento em operações de soldagem costumam ser bastante elevadas e com isso o balanço ferrita/austenita tende a ser mais alto do que sob condições de equilíbrio. Um reaquecimento posterior permite um aumento da taxa de difusão resultando no coalescimento da austenita presente e/ou na nucleação de novas partículas de austenita. Esse reaquecimento ocorre tipicamente em soldas multipasse e a austenita nucleada após o mesmo é chamada de austenita secundária ( $\gamma_2$ ). A figura 8 mostra um exemplo de uma micrografia da ZTA de um aço 2205 (RAMIREZ, 2001). É possível controlar a quantidade de austenita secundária formada nesse tipo de soldagem através do aporte de calor e pelos ciclos térmicos usados. A nucleação de novas partículas de austenita inclui a formação de austenita heterogênea podendo possuir morfologia variada e nuclear em diferentes regiões da microestrutura como, por exemplo, a formação de filmes contínuos (austenita primária) ao longo dos contornos de grão da ferrita e a formação de grandes arranjos paralelos em formato de agulhas ( $\gamma_2$ ) precipitados dentro dos grãos de ferrita. Essa austenita secundária irá se formar dentro dos grãos da ferrita, nucleando-se em discordâncias ou inclusões (MONLEVADE, FALLEIROS, 2006).

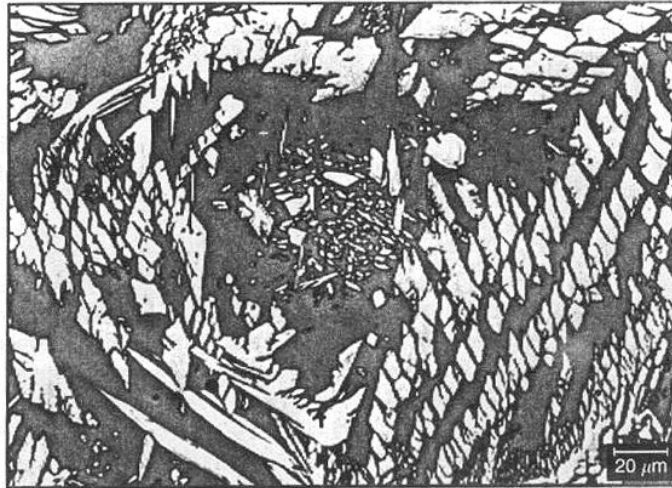


Figura 8 – Austenita secundária (no centro) observada na ZTA de um aço 2205 (RAMIREZ, 2001)

Segundo Nilsson & Wilson (1993) e Serna *et al* (2003 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005), a austenita secundária melhora a tenacidade de depósitos de solda, mas reduz a resistência ao pite. Segundo Nilsson *et al.* (1994 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005), isso se deve ao menor teor de nitrogênio associado à essa austenita, o qual costuma ser metade do teor encontrado na austenita primária. De maneira geral, a fase  $\gamma_2$  apresenta teores mais baixos de Cr e N que a austenita primária. De acordo com Garzón & Ramirez (2006), a composição química da fase  $\gamma_2$  é dependente da temperatura na qual ela é formada e do tempo em que ela fica exposta à essa temperatura. Os autores afirmam que a austenita secundária formada a altas temperaturas (acima de 1100°C) apresenta altos teores de Cr e N nas camadas mais externas das partículas, e depletada nesses elementos em seu interior. Entretanto, a austenita secundária formada abaixo de 1000°C apresenta teores homogêneos de Cr e N em suas camadas mais externas e no interior das partículas dessa fase.

Teores maiores de austenitizantes, como o Ni e/ou o N no consumível podem ser usados para controlar o balanço ferrita/austenita em juntas soldadas, evitando a formação de grandes quantidades de ferrita, conseqüentes das grandes velocidades de resfriamento inerentes aos processos de soldagem (RAMIREZ, 2001; LIPPOLD & KOTECKI, 2005). Outra variável a ser controlada para o controle deste balanço é a taxa de resfriamento nos processos de soldagem, as quais podem ser feitas através da utilização de tratamentos térmicos pré-soldagem e pelo controle das temperaturas de interpasse, sendo este último considerado crítico, visto que se a temperatura de interpasse for muito superior a 100°C pode ocorrer precipitação de  $\alpha'$ ,  $\gamma_2$  e fases

intermetálicas (BRANDI *et al.*, 1997 apud RAMIREZ, 2001). A figura 9 apresenta a influência do teor de nitrogênio (influência da composição química) e da taxa de resfriamento na quantidade de ferrita de aços duplex e superduplex.

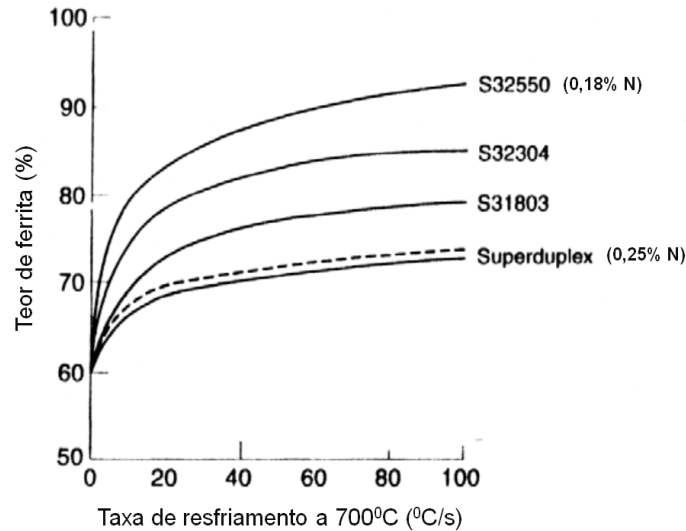


Figura 9 – Efeito do teor de nitrogênio e da taxa de resfriamento sobre a quantidade de ferrita em aços duplex e superduplex (GUNN, 2003)

O diagrama de Schaeffler permite estimar com antecedência a composição química e estrutura de uma solda de um aço inoxidável além de fornecer informações que possibilitem a escolha dos eletrodos apropriados para cada soldagem. Este diagrama é também um valioso instrumento para avaliação do depósito de solda. A importância deste diagrama para os aços inoxidáveis é comparável à importância do diagrama Fe-C para os aços carbono. Uma extensão deste diagrama e que é comumente utilizado é o diagrama do WRC-1992, desenvolvido pelo *Welding Research Council* (KOTECKI & SIEWERT, 1992 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005), apresentado na figura 10, é um diagrama mais atualizado para os aços duplex. Ele mostra a predição da quantidade de ferrita até o valor de 100FN ( $FN = ferrite\ number - (\%ferrita) \approx 0,7.FN$ ). A área em destaque no gráfico apresenta a faixa de composição química geralmente encontrada em aços duplex.

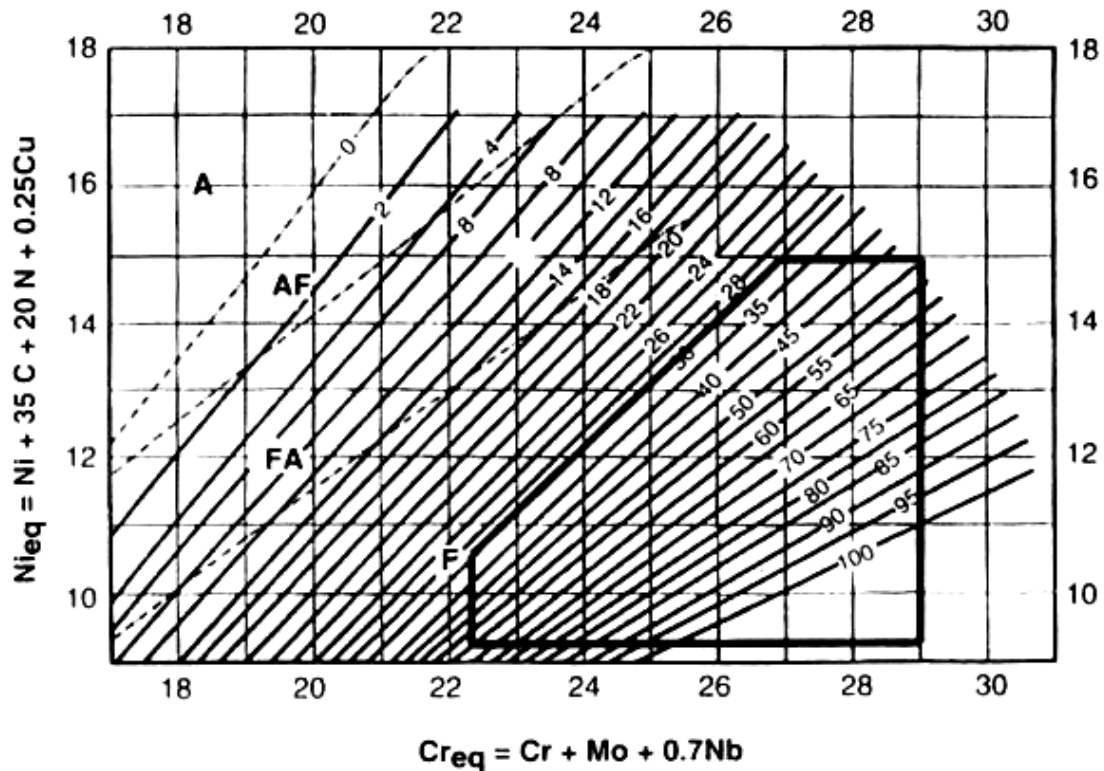


Figura 10 – Diagrama WRC-1992 com as composições dos aços duplex indicadas em destaque (LIPPOLD & KOTECKI, 2005)

O diagrama do WRC-1992 para aços inoxidáveis duplex apresenta uma boa estimativa para a determinação da microestrutura resultante de uma operação de soldagem, em função da composição química ( $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$ ). É importante salientar que mesmo sendo uma boa ferramenta, este diagrama deve ser utilizado com cautela, pois foi desenvolvido com a utilização de eletrodo revestido como processo de soldagem.

Os aços duplex (que se solidificam geralmente no modo F – 100% ferrita) são menos susceptíveis a trincas de solidificação do que os aços austeníticos que se solidificam no modo A (100% austenita). O gráfico da figura 11 mostra esquematicamente a susceptibilidade a trincas de solidificação dos aços inoxidáveis.

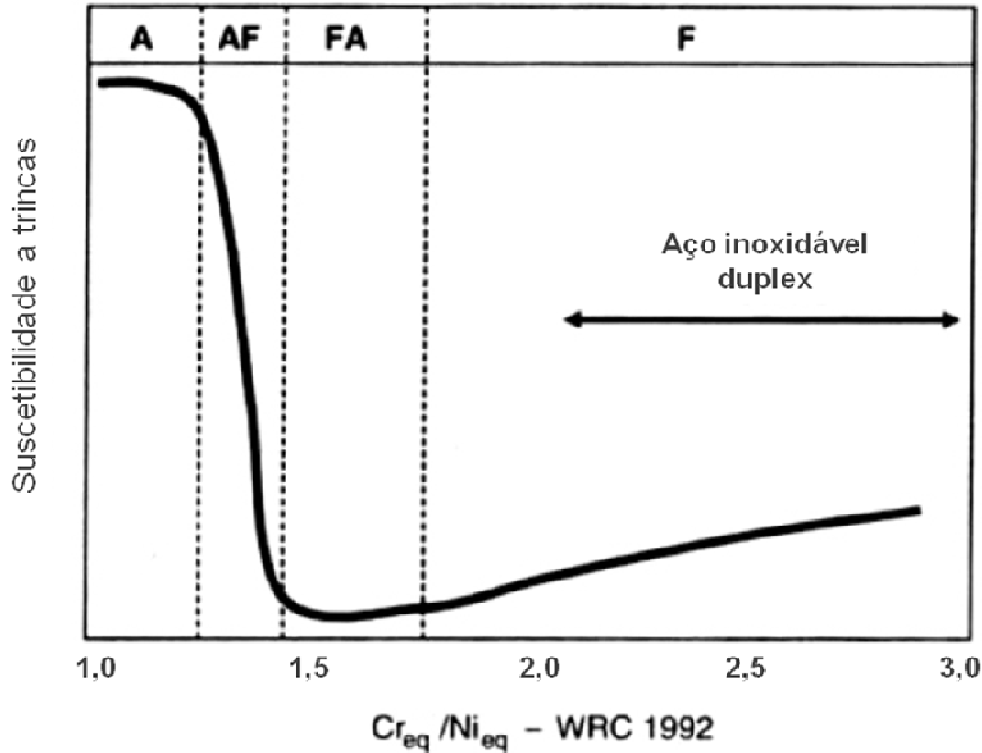


Figura 11 – Susceptibilidade a trincas de soldagem em função da razão  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  (LIPPOLD & KOTECKI, 2005)

Não é recomendado exceder a 100h de exposição o aço 2507 a temperatura de 475°C, pois o mesmo sofrerá fragilização devido à decomposição espinoidal da ferrita na fase frágil, rica em cromo, chamada  $\alpha'$  (SHEK *et al.*, 1997; TAVARES *et al.*, 2003; API, 2005), como mostra a figura 12c. Essa fragilização é mais susceptível na ZTA que no metal de base, como mostram as figuras 12a e 12b, para o aço inoxidável duplex 2205 onde a energia de impacto Charpy cai a níveis muito baixos com menor tempo de exposição a 475°C. Esse comportamento se deve à maior quantidade de ferrita na ZTA do que no metal base (100FN contra 70FN), o que enfatiza a importância do controle adequado das operações de soldagem multipasse nesses aços e do tratamento térmico pós-soldagem a fim de evitar problemas de fragilização nesses aços.

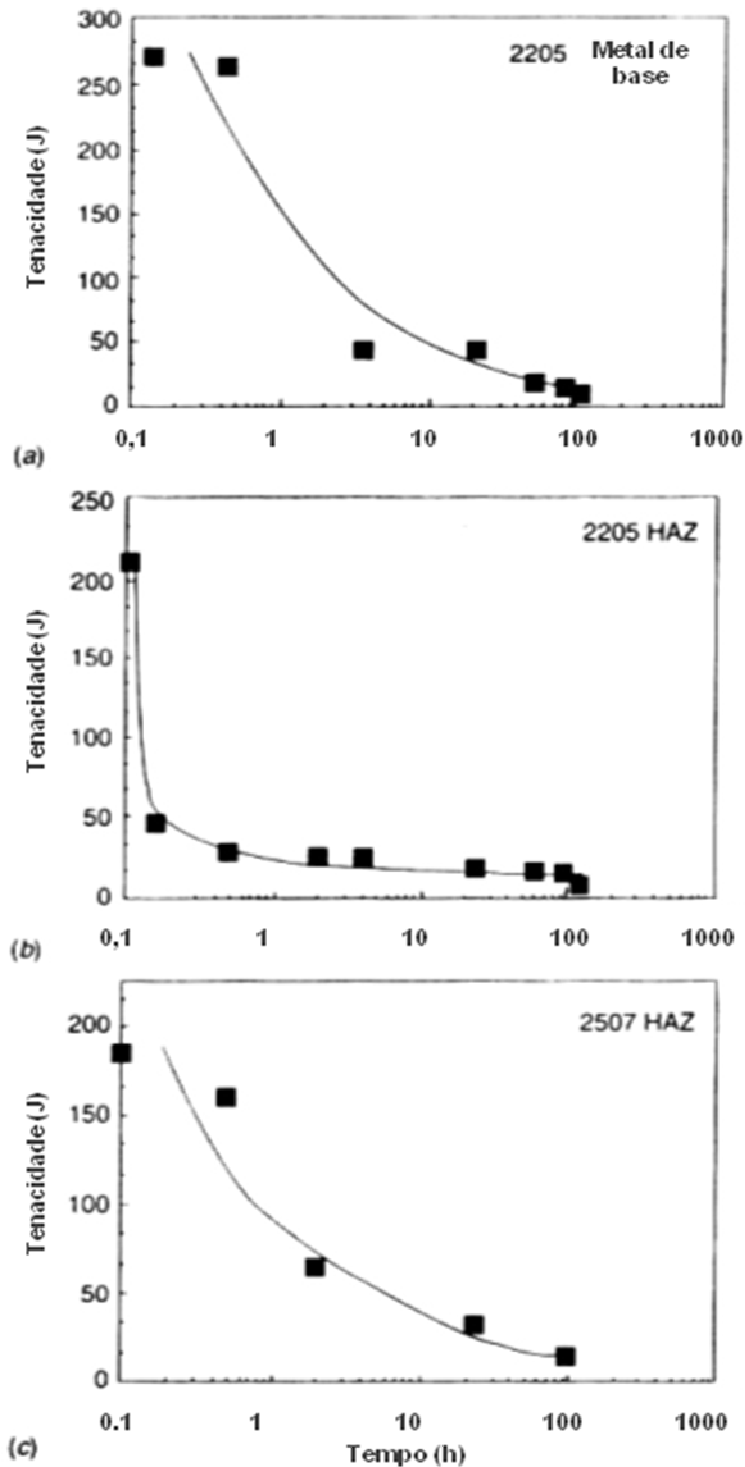


Figura 12 – Efeito da exposição a 475°C na tenacidade de aços duplex: a) metal base do aço 2205, b) ZTA do aço 2205, c) ZTA do aço 2705 (LIPPOLD *et al.*, 1994)

A principal preocupação na soldagem dos aços duplex é a formação de fase  $\sigma$  a qual ocorrerá de forma mais rápida entre 800 e 850°C (figura 3). Esta fase ocorrerá inevitavelmente nas regiões da ZTA e do metal de solda reaquecido, pois apresentam áreas expostas à faixa de temperatura entre 575 e 1000°C, onde além da fase  $\sigma$ , outros

precipitados intermetálicos nucleiam. Deve-se evitar também a formação da fase  $\chi$ , a qual precede a formação da fase  $\sigma$ .

A precipitação de intermetálicos na junta soldada em aços com 25%Cr é inevitável, pois ocorre de forma rápida devido principalmente ao seu teor de elementos de liga. No entanto, é importante ressaltar, que quando os precipitados se encontram presentes em pequenas zonas descontínuas, eles apresentam pouco efeito nas propriedades da solda. Alguns autores consideram que quantidades pequenas de fases intermetálicas, como a fase  $\sigma$ , podem ser toleradas sem perda significativa de propriedades (NILSSON & WILSON, 1993; GINN & GOOCH, 1999).

Tendo em vista a formação de precipitados intermetálicos e a sua respectiva alteração na tenacidade dos aços duplex e superduplex, a escolha da composição do metal de solda é importante. É necessário também, para evitar a presença de precipitados deletérios nas juntas soldadas de aços duplex, executar tratamentos térmicos de recozimento em temperatura mínima de 1040°C seguido de têmpera em água. Os tratamentos térmicos são abordados na norma ASTM A790 (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

A seleção do consumível e do processo de soldagem altera de forma pronunciada a tenacidade do aço (figura 13). O teor de ferrita no aço e o teor de oxigênio usado no processo de soldagem aplicado afetam a tenacidade das juntas soldadas (PERTENEDER *et al.*, 1997 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005; LARSON & LUNDQVIST, 1987 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005). Metais de solda com teor de oxigênio reduzido em geral apresentam maior tenacidade. O aumento do volume de ferrita nos aços inoxidáveis duplex diminui a energia de impacto Charpy no mesmo, ou seja, reduz a tenacidade ao impacto deste aço (figura 14).

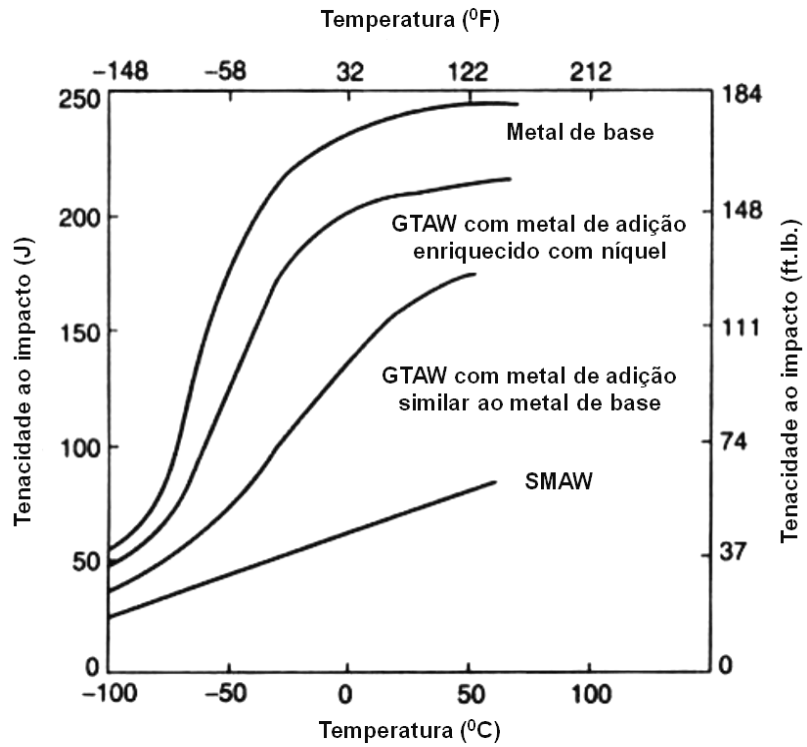


Figura 13 – Efeito do processo de soldagem e da composição química do consumível na tenacidade ao impacto do metal de solda do aço 2205 (LARSON & LUNDQVIST, 1987 apud LIPPOLD & KOTECKI, 2005)

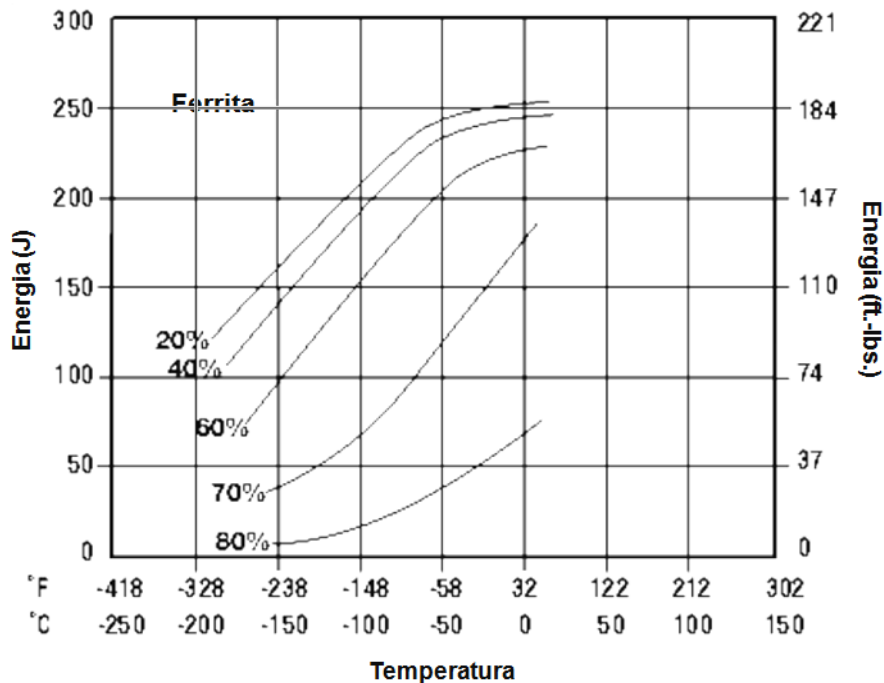


Figura 14 – Efeito da quantidade de ferrita nas propriedades de impacto de aços duplex (KOVACH, 2001)



Processos de soldagem de eletrodo revestido (SMAW) ou TIG (GTAW) utilizando metais de solda similares aos metais base apresentam redução da tenacidade, a qual se deve ao maior teor de ferrita associado. No entanto, se forem utilizados consumíveis com teores maiores de nitrogênio, haverá uma diminuição no volume de ferrita formado e com isso um aumento na tenacidade do aço (especialmente se usados em processos de soldagem MIG ou TIG).

## **2.2. - CORROSÃO DOS AÇOS DUPLEX E SUPER DUPLEX**

### **2.2.1 - Aspectos Gerais**

Os aços inoxidáveis são reconhecidos pela sua ótima resistência à corrosão quando expostos ao ar. Tal proteção ocorre pela produção de um filme fino e durável de óxido de cromo que se forma rapidamente sobre a superfície da liga, quando a mesma está exposta ao ar, fornecendo ao aço inoxidável sua característica de resistência à corrosão. Este filme de passivação também se forma quando a superfície do aço inoxidável está exposta à água ou outros ambientes oxidantes.

Apesar dos aços inoxidáveis serem conhecidos e utilizados industrialmente principalmente por causa da sua resistência à corrosão, existem ambientes nos quais esses materiais podem sofrer tipos especiais de corrosão, e por esse motivo, cuidados especiais devem ser tomados na escolha do tipo de liga que será utilizada em cada aplicação.

Os aços duplex apresentam elevada resistência mecânica em comparação com os aços austeníticos e podendo apresentar menor custo devido ao reduzido teor de níquel. A resistência à corrosão desses aços é comparável, sendo que as ligas com maior teor de Cr, Mo e N têm oferecido melhor resistência à corrosão localizada e corrosão sob tensão, o que faz com que possam ser aplicados em meios agressivos na indústria química e em ambientes marinhos.

Em relação à corrosão generalizada, a resistência de um aço inoxidável é determinada pela estabilidade da sua camada de óxido passiva em determinado meio. Se o material possui pontos fracos na camada passiva, como regiões pobres em cromo nos contornos de grãos, ele pode ser atacado ainda que todo o restante da camada protetora esteja estável.

## 2.2.2 - Corrosão por Pite

A figura 15 apresenta de forma simplificada uma curva de polarização anódica típica de metais passiváveis, ou seja, aqueles formadores de películas protetoras como é o caso dos aços inoxidáveis. Iniciando-se a polarização anódica a partir do potencial de corrosão ( $E_c$ ) do metal, no meio de interesse, evidencia-se na curva um processo de ativação, seguido pela passivação do sistema e a ruptura localizada do filme passivo a partir de certo potencial, chamado potencial de pite (GENTIL, 2003). A passivação ocorre quando um metal, no meio de interesse, se corroe ativamente até ultrapassar um certo valor de potencial, a partir do qual passa a apresentar uma corrente anódica reduzida, que corresponde a uma corrosão pequena ou desprezível. O potencial de pite é um dos parâmetros que vêm sendo utilizados historicamente para caracterizar a resistência ao ataque por pite que incluem também a temperatura crítica de pite (*critical pitting temperature, CPT*) e o índice equivalente de resistência ao pite, conforme mencionado anteriormente.

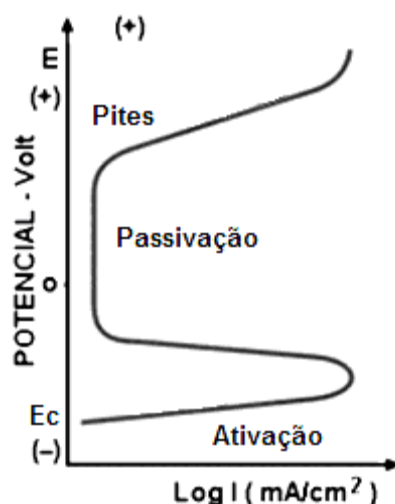


Figura 15 – Curva de polarização anódica de um material passivável (ABRACO, 2012)

O potencial de pite é definido como sendo o potencial menos positivo no qual o pite ocorre. A figura 16 apresenta o caso de um eletrodo de aço inoxidável exposto a soluções aquosas sem e com íons cloreto. Pode-se observar que na ausência de cloreto, a densidade de corrente passiva é menor e a transição a maiores densidades de corrente ocorre a potenciais mais positivos. Essa densidade de corrente aumenta como consequência da evolução de oxigênio, não devido à corrosão.

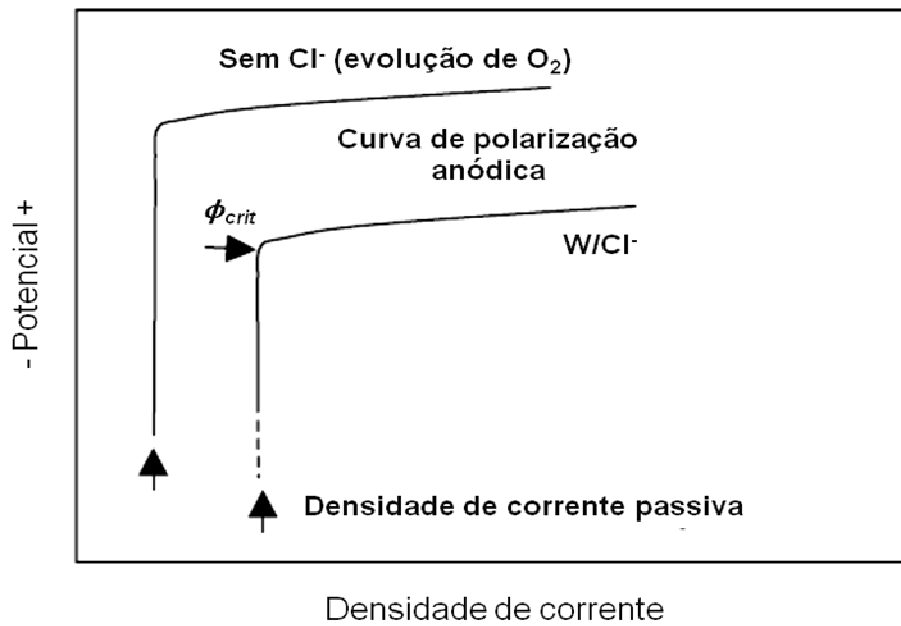


Figura 16 – Curva de polarização esquemática de um aço inoxidável em meios com e sem  $\text{Cl}^-$  (FHWA, 2004)

Na solução com íons cloreto, a transição da densidade de corrente resulta da iniciação de pites. A figura 17 mostra esquematicamente como a curva de polarização e o potencial de pite são afetados pela temperatura, concentração de cloreto e pela composição da liga (teores de Mo e Cr). O domínio de passivação é comprometido pelo aumento da temperatura e pela concentração de cloreto e expandido pelo aumento da concentração de Mo e Cr no material (FHWA, 2004).

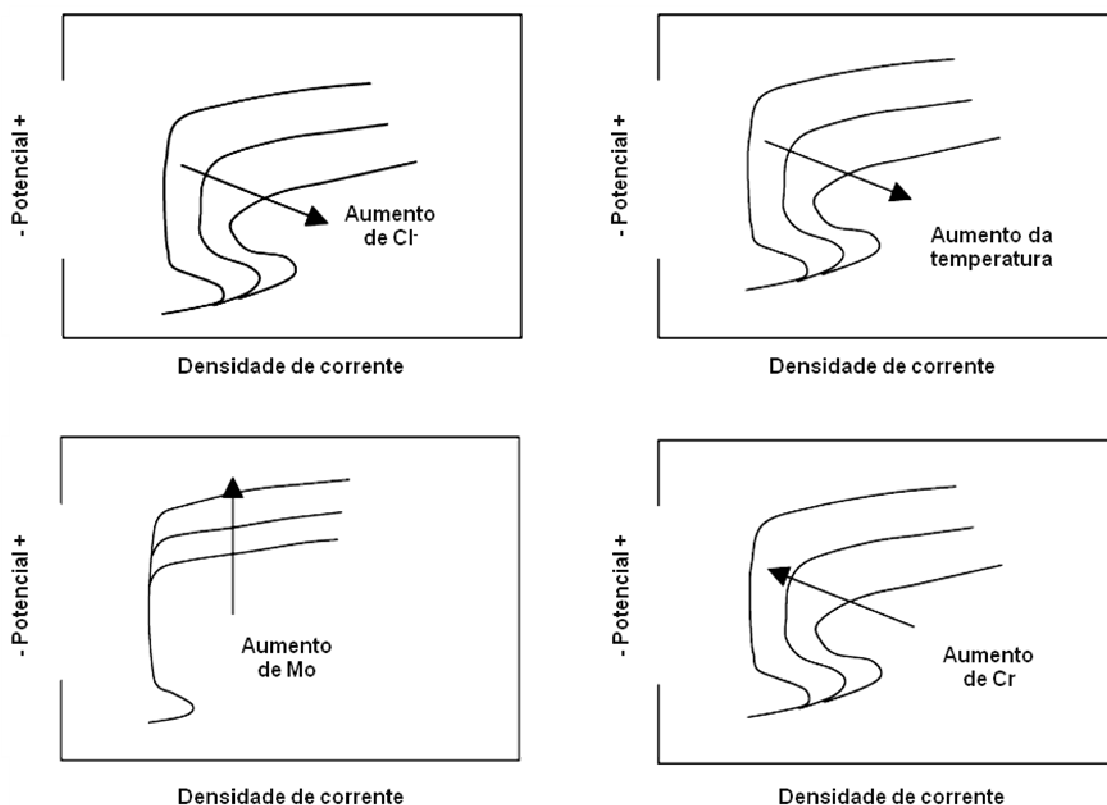


Figura 17 – Curvas de polarização anódica esquemáticas, ilustrando a dependência das curvas dos aços inoxidáveis com a temperatura, concentração de Cl<sup>-</sup> e a composição da liga (FHWA, 2004)

A resistência à corrosão por pite nos aços duplex solubilizados é função da composição química, como afirmaram Solomon & Devine (1982). O incremento da resistência à corrosão por pite, ou a modificação do potencial de início desta para valores mais nobres, cresce com o aumento do “índice de pite” ou “número equivalente de resistência a pite”, do inglês PREN, *pitting resistance equivalent number*, definido anteriormente. Valores de PREN elevados oferecem uma alta resistência à corrosão, porém também favorecem a formação de fases intermetálicas indesejáveis, conforme mencionado anteriormente, dependendo da espessura da peça e da taxa de têmpera. Assim, as faixas de PREN utilizadas são estabelecidas de forma a minimizar esse problema (NACE MR0175, 2001).

A temperatura crítica de pite (*CPT*) é a temperatura acima da qual os ataques podem ser iniciados e propagados. Sendo assim, para minimizar os efeitos das condições de serviço adversas é importante a realização de um bom controle do acabamento superficial e adicionalmente podem-se realizar tratamentos de passivação na peça, os quais tratamentos não serão discutidos nesse trabalho de fim de curso. A

tabela 5 mostra as temperatura crítica de pite para alguns aços inoxidáveis duplex (ligas 2304 e 2205), inoxidáveis austeníticos (liga 904L), super austenítico (ligas 6Mo) e superduplex (ligas 255 e S32760).

Tabela 5 – Valores de temperaturas críticas de pite para alguns aços inoxidáveis, segundo a ASTM G48 (AMTEC, 2006)

Liga	Temperatura crítica de pite (°C)
2304	15
904L	15
2205	30
255	50
6Mo	70
S32760	70

A corrosão por pite pode ocorrer em condições que envolvam elevadas concentrações de cloretos, temperaturas moderadamente altas e também a baixos pH's (MAGNABOSCO, 2001). Um dos mecanismos citados pela literatura como explicação para este fenômeno é a adsorção de cloreto pelo aço causando descontinuidade na película protetora de óxido de cromo gerando assim uma pequena área superficial exposta, a qual agirá como anodo em relação à grande área catódica do filme de óxido. Essa pilha formada irá gerar alta densidade de corrente na área anódica. Com o início do processo corrosivo, a hidrólise de íons metálicos, originados na área anódica, causará decréscimo de pH, o qual chegará a valores próximos de dois, impedindo o reparo da película e acelerando o ataque corrosivo, que por sua vez irá originar a formação de pites no aço inoxidável.

A formação de pites é inicialmente lenta, mas uma vez estabelecida, há um processo que pode ser considerado auto-catalítico, o qual produz condições para contínuo crescimento de pite, acelerando assim o processo corrosivo (GENTIL, 2003). A precipitação de fases ricas em cromo (como a fase  $\sigma$ ) irá gerar a presença de regiões adjacentes empobrecidas desse elemento, menos resistentes à formação de pites.

Os pites costumam iniciar na interface ferrita ( $\alpha$ ) / austenita ( $\gamma$ ), ou devido à presença de sulfeto de manganês na ferrita, cuja dissolução mais fácil leva à formação de sítios para nucleação de pites, ou ainda pelos baixos teores de cromo e molibdênio da austenita em comparação à ferrita (SEDRICKS, 1986).

Nos aços duplex solubilizados, o pite pode ocorrer tanto na austenita como na ferrita (SRIRAM & TROMANS, 1989). Se o aço contém nitrogênio, o qual se apresenta em maiores teores na austenita, esta fase apresentará maior resistência à formação de pite que a ferrita. Por outro lado, em aços sem adição deste elemento, a ferrita terá maior resistência à formação de pites, pois apresenta maiores teores de Cr e Mo. É importante lembrar que a geração atual de aços duplex apresenta teores de nitrogênio da ordem de 0,2 e 0,3%. A maior resistência à formação de pites apresentada pela austenita, em relação à ferrita, em ligas contendo N, foi comprovada por Schmidt-Rieder *et al.* (1996) e por Garfias-Mesias *et al.* (1996).

Segundo Nilsson & Wilson (1993), em estudo com o aço SAF 2507 explicam que a presença de fase sigma é o principal fator para a redução da resistência à corrosão por pite pela sua maior fração volumétrica precipitada se comparada a outros precipitados, como nitretos, por exemplo. A formação dessa fase resulta numa vizinhança empobrecida em cromo, e provavelmente também em molibdênio

Nilsson *et al.* (1994), trabalhando com aços duplex soldados, concluíram que a austenita secundária formada na zona termicamente afetada (ZTA) é mais susceptível ao ataque por pite que as fases ferrita e austenita originais devido ao seu baixo teor de nitrogênio que, segundo já foi comentado anteriormente, geralmente é a metade do teor de nitrogênio encontrado na austenita primária. Em outro trabalho destes mesmos autores, realizado no ano seguinte, esta teoria é confirmada através da determinação não só do teor de N, como de Cr e Mo na austenita secundária, onde se constatou que essa fase apresenta baixa concentração destes três elementos, o que explica sua maior susceptibilidade à corrosão por pite.

### **2.2.3 - Corrosão por Fresta**

Segundo a terminologia utilizada pelo IBP (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás), a corrosão por fresta, também chamada de corrosão por crêvice, quando imersa em um meio eletrolítico, ocorre no ponto de contato em uma fresta entre um metal e um não-metal ou entre duas peças metálicas (GENTIL, 2003). Ela pode ser evitada na etapa de projeto, tomando cuidado para tentar impedir o projeto e/ou a formação de fendas, ou ao menos as mantendo as mais abertas possíveis. As discontinuidades nas soldas devem ser evitadas, uma vez que as mesmas favorecem a presença de corrosão por crêvice

(GENTIL, 2003). As soldas precisam ser contínuas e bem acabadas, como mostra a figura 18.

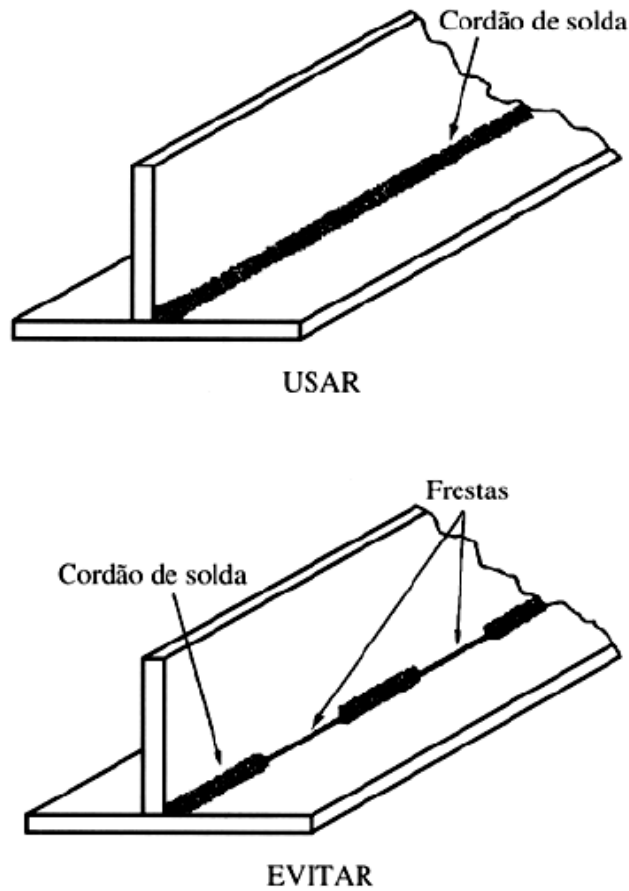


Figura 18 – Soldas descontínuas possibilita a presença de corrosão por frestas (GENTIL, 2003).

A corrosão por fresta tem mecanismo de corrosão muito parecido com o da corrosão por pite, sendo, no entanto, a corrosão por crève mais severa por ocorrer a temperaturas significativamente menores. Dessa forma, espera-se que as variáveis metalúrgicas que levam ao aumento da resistência à corrosão por pite sejam as mesmas na corrosão por fresta como, por exemplo, a presença de alguns elementos de liga como teores elevados de Cr, Mo e N, ou a inexistência de pontos fracos na camada superficial passiva, como a presença de inclusões e/ou de regiões empobrecidas em cromo na matriz. Assim, constatou-se que aços inoxidáveis duplex e superduplex apresentam elevada resistência à corrosão por crève (MAGNABOSCO, 2001).

A temperatura crítica de crève (*critical crevice temperature, CCT*), assim como acontece na corrosão por pite, também é um parâmetro usado na avaliação e para quantificar a resistência à corrosão por crève. Alguns valores foram medidos, segundo

a norma ASTM G48, para avaliar a CCT em aços inoxidáveis duplex em comparação com aços austeníticos (API, 2005). Segundo o gráfico da figura 19, a temperatura crítica de corrosão por crêvice para o aço superduplex UNS S32750 (SAF 2507) em meio 6% FeCl<sub>3</sub> é aproximadamente 50<sup>o</sup>C.

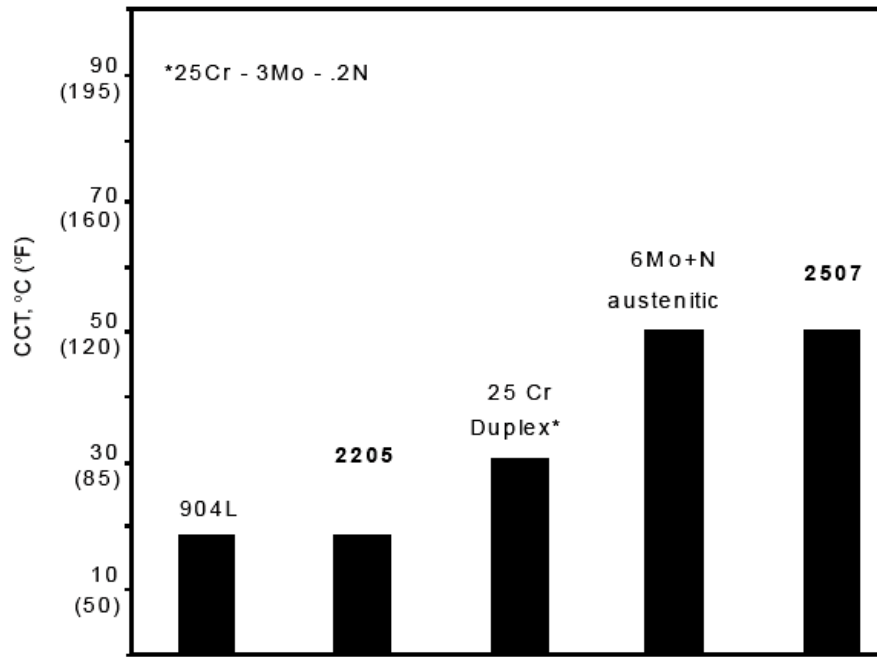


Figura 19 – Temperaturas críticas de corrosão por crêvice para os aços duplex 22% Cr e 25% Cr em comparação a aços austeníticos em 6% FeCl<sub>3</sub>, segundo o método B da norma ASTM G48 (API, 2005).

## 2.2.4 - Corrosão Sob Tensão

Quando a ação sinérgica da tensão (seja ela residual ou aplicada) e do meio corrosivo leva o material a sofrer corrosão, esta corrosão é denominada corrosão sob tensão. Se o material, por meio dessa corrosão, fratura, a corrosão é chamada de corrosão sob tensão fraturante (*SCC, stress corrosion cracking*), a qual se inicia com a nucleação da trinca e depois de nucleada, essa trinca se propaga até levar à ruptura da peça. A nucleação na corrosão sob tensão fraturante é associada a defeitos na superfície do material que danificam a camada protetora passiva. Esses defeitos podem ser oriundos de pites formados ou a descontinuidades e/ou imperfeições na superfície do metal oriundas, por exemplo, de marcas de ferramenta durante o manuseio dos mesmos, cantos vivos, dentre outras, as quais criam regiões de concentração localizada de tensão



e que associada a ação do meio podem vir a ocasionar o fenômeno de corrosão sob tensão. A propagação da trinca pode ocorrer de forma intergranular ou transgranular (GENTIL, 2003). A ação sinérgica entre a tensão e o meio corrosivo é mais intensa e leva o material à fratura em um tempo mais curto do se somadas isoladamente às ações da tensão e da corrosão (GENTIL, 2003).

Os aços duplex, de modo geral, apresentam maior resistência à corrosão sob tensão que os austeníticos, a qual cresce com o aumento da fração volumétrica de ferrita. (SOLOMON e DEVINE, 1982). Geralmente admite-se que um teor de ferrita superior a 70 % diminui a tenacidade e a resistência ao pite do aço, e um teor de ferrita inferior a 25 % diminui a resistência à corrosão sob tensão (AST, 2011). O teor de ferrita também pode ser usado em peças soldadas ou que sofreram tratamento térmico, como um parâmetro de maneira a permitir, através desse teor, verificar se os procedimentos foram feitos de forma adequada. Alguns fatores que podem reduzir a resistência a CST nos aços inoxidáveis duplex são temperatura elevada, baixo pH, presença de H<sub>2</sub>S e altas tensões aplicadas (SOLOMON & DEVINE, 1982).

Na figura 20, Lagneborg (1991), através de estudos em aços duplex em comparação aos aços austeníticos mais comuns, mostra a excelente resistência à corrosão sob tensão dos aços duplex e sua superioridade em relação a esses austeníticos. Essa superioridade dos aços duplex em relação aos austeníticos também foi confirmada por Nilsson (1992) através de estudo da resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e do teor de íons cloreto em soluções neutras em ensaio de 1000h com a aplicação de uma tensão igual ao limite de escoamento, como mostra a figura 21, onde podemos destacar os resultados obtidos para o duplex UNS S32750 (SAF 2507), que mostram que este aço não sofre corrosão sob tensão em toda a faixa de valores estudada.

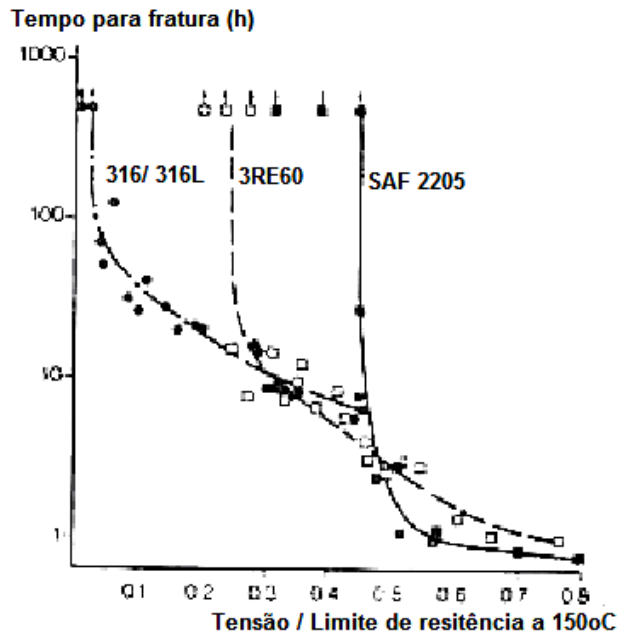


Figura 20 - Tempo para ruptura devido à corrosão sob tensão em função da tensão aplicada para dois aços duplex (3RE60 e SAF 2205) e um aço austenítico tipo AISI 316 em solução 45%  $MgCl_2$  a 150°C (LAGNEBORG, 1991)

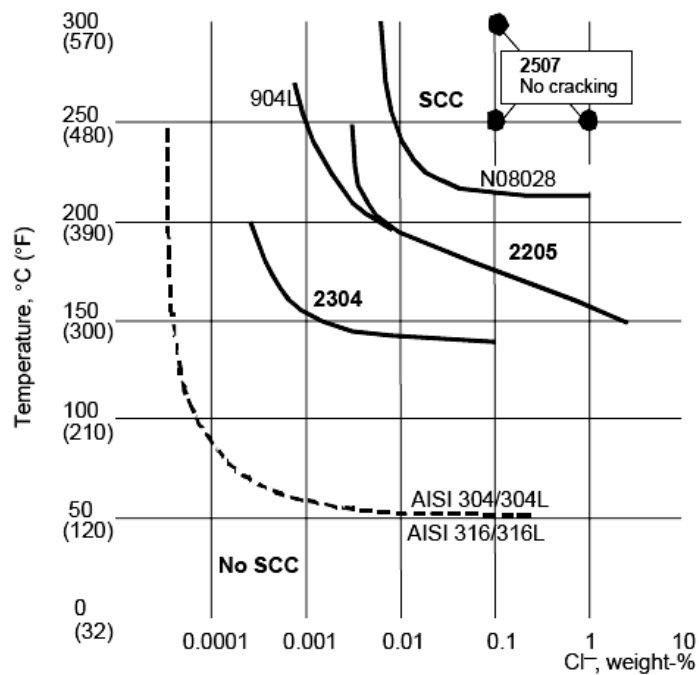


Figura 21 – Resistência à corrosão sob tensão (CST) em 1000 horas de ensaio, com tensão aplicada igual ao limite de escoamento, em função da temperatura e do teor de íons cloreto em soluções neutras para diferentes aços, demonstrando a supremacia dos aços duplex (API, 2005)

### 2.2.5 - Ensaios Para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão

A fim de avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão é necessário efetuar ensaios expondo uma amostra do material (ou peça) tensionado ao meio de interesse. Diversos tipos de ensaio existem de acordo com o objetivo desejado (WOOLLIN & MURPHY, 2001). Dessa forma, algumas normas (BS, ASTM, ISO dentre outras) têm sido desenvolvidas visando analisar a susceptibilidade à corrosão sob tensão de um material em um meio reconhecidamente crítico, ou ainda para testar componentes a fim de determinar se estes possuem a combinação necessária de propriedades mecânicas e tensões residuais para sofrerem trincas. Os ensaios podem ser de dois tipos: a tensão constante ou a carregamento constante, sendo que em ambos a susceptibilidade da peça analisada à corrosão sob tensão (CST) é dada pelo tempo no qual ocorre a falha do corpo de prova ou em que são desenvolvidas trincas na superfície da amostra.

Podemos citar alguns testes utilizados para qualificação de materiais com relação a corrosão sob tensão em determinados meios: **NACE TM0177** - *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments*, **NACE TM 0103** – *Laboratory Test Procedures for Evaluation of SOHIC Resistance of Plate Steels Used in Wet H<sub>2</sub>S Service* , **ASTM G39** - *Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens*, **ASTM G129** - *Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*, **ASTM G 30** - *Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens*, dentre outras.

A escolha de quaisquer normas avaliativas é baseada em requisitos presentes em normas de projeto e/ou documentos elaborados pelas empresas como requisitos de controle de qualidade, por exemplo, de construção e montagem. Podemos citar duas normas importantes para a avaliação de materiais que operam em meios da indústria do petróleo: **NACE MR 0175/ISO 15156** - *Petroleum and Natural Gas Industries - Materials for Use in H<sub>2</sub>S-containing Environments in Oil and Gas Production*, que citam quais testes especificamente deverão ser conduzidos os materiais para que possam ser qualificados e aprovados para determinada aplicação.

### **2.2.6 - Corrosão Intergranular**

Os contornos de grão possuem elevada energia e grande quantidade de defeitos, o que os torna normalmente mais favoráveis a sofrerem ataques corrosivos se comparados às zonas no interior do grão. Este fenômeno ocorre independentemente da presença de precipitados.

O cromo é o principal responsável pela formação do filme passivo nos aços inoxidáveis. Quando ocorre a formação de precipitados de cromo, fenômeno este denominado de sensitização, esses geram sítios adjacentes empobrecidos deste elemento. O empobrecimento dos precipitados de cromo na vizinhança dos mesmos diminui a capacidade do aço de formar o filme passivo.

A precipitação não é um fenômeno que ocorre exclusivamente nos contornos de grão, podendo também ocorrer no interior dos grãos. Se esses precipitados contiverem elementos importantes para a formação da camada passiva, essa precipitação também irá diminuir a resistência a corrosão da liga.

Mesmo sem a presença de um filme passivo no material, os precipitados podem diminuir a resistência à corrosão dos materiais. Uma das explicações para este efeito é a formação de uma micro pilha galvânica entre o precipitado e a matriz.

O aço superduplex UNS S32750 (SAF 2507), o qual é o material de estudo no presente trabalho, apresenta três fases principais: ferrita, austenita e fase nitreto de cromo de composição  $\text{Cr}_2\text{N}$ . O potencial eletroquímico da ferrita e da austenita desse aço foram medidas por *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy* (SKPFM) onde se constatou que a austenita possui um potencial mais alto que a ferrita. A fase  $\text{Cr}_2\text{N}$  não pôde ser medida individualmente por este método por se muito pequena, porém, Sathirachindaa *et al* (2010) através de estudo com amostras temperadas em água e envelhecidas nas quais os nitretos apresentaram tamanhos maiores que os presentes no aço 2507, o potencial eletroquímico desses nitretos foi maior que os das fases ferrita e austenita.

### **2.2.7 - Corrosão em Juntas Soldadas**

Juntas soldadas são muito propensas a apresentarem problemas de corrosão devido à ligação desses problemas com a microestrutura do material, como discutido

anteriormente. A escolha correta do procedimento de soldagem, como também afirma Agarwal (1988), permite a manutenção da resistência à corrosão.

Walker & Gooch (1991), estudando aço UNS S31803 (SAF 2205) soldado mostraram que a resistência à corrosão por pite na região da solda não é afetada diretamente pelo balanço de ferrita e austenita presentes (para frações de ferrita entre 25% e 70%); mas é reduzido pelo reaquecimento da junta soldada durante operações multipasse, que levam à formação de austenita secundária, pobre em cromo, nitrogênio e molibdênio, conforme explicado anteriormente. Os autores mostram ainda que aumentos no teor de níquel do metal de adição não são tão significativos para o aumento da resistência à corrosão por pite se comparados ao aumento dos teores de cromo e molibdênio. De acordo com Nicolio & Holmquist (2002), por sua vez, a resistência à corrosão de uma solda está intimamente ligada à quantidade de austenita no metal de solda próximo à superfície.

A quantidade de  $\text{Cr}_2\text{N}$  diminui com o aumento do teor de austenita na ZTA, e aparentemente a susceptibilidade à corrosão sob tensão da ZTA aumenta com a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Segundo Liou *et al.* (2002), os precipitados  $\text{Cr}_2\text{N}$  atuam como locais de nucleação preferencial de pites. A corrosão sob tensão assistida por pites na ZTA pode então ser atribuída à presença desses precipitados. A ocorrência de pites favorece a iniciação de trincas durante o processo de corrosão sob tensão.

Foi observado também que a trinca propagava na ZTA de forma transgranular em um primeiro estágio, seguido por corrosão sob tensão intergranular no último estágio. Em outras palavras, a iniciação da trinca não era confinada ao contorno de grão ainda que a trinca provavelmente propagasse intergranularmente. (LIOU *et al.*, 2002).

A presença de austenita na forma Widmanstätten, intragranular e parcialmente transformada pareceu não promover a corrosão sob tensão intergranular na ZTA dos superduplex em solução de 40%  $\text{CaCl}_2$  a 100°C. Ao contrário, esses tipos de austenita formada exibem um efeito benéfico no sentido de atrasar a propagação da trinca pelo desvio do caminho de crescimento da mesma, conforme mostrado na figura 22 (LIOU *et al.*, 2002). Nota-se que a trinca propaga transgranularmente na fase ferrítica e muda o caminho quando encontra grãos de austenita Widmanstätten (WA) ou intragranular (IGA).

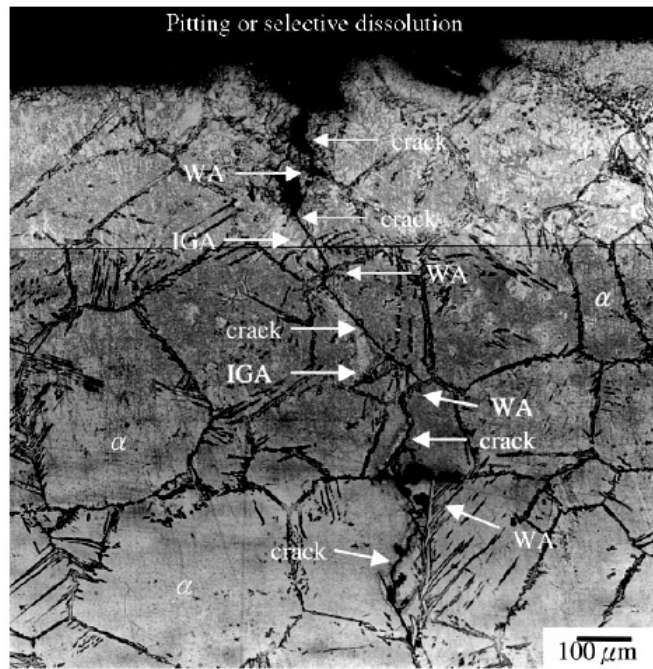


Figura 22 – Seção transversal do caminho de propagação da trinca na ZAC ( $\Delta t_{8/5}=5s$ ) de aço duplex com 0,165% N após ensaio de corrosão sob tensão em solução de 40% p/p  $CaCl_2$  (LIU *et al.*, 2002)

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 - Material Utilizado

O presente trabalho foi realizado em um aço inoxidável super duplex UNS S32750 com amostras extraídas de um tubo. Sua composição química é coerente com a encontrada para este aço na tabela 2 citada na revisão bibliográfica deste trabalho: % Cr (24,0-26,0), % Mo (3,0-5,0), % Ni (6,0-8,0), % N (0,24-0,32), % Cu (0,50), % C (0,030), % Mn (1,2), % P (0,035), % S (0,020), % Si (0,80). A tabela a seguir mostra a análise química completa do aço.

Tabela 6 – Análise química do aço UNS S32750

UNS	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	P	S	Si	Fe
S32750	0.015	25.6	6.51	3.88	0.28	0.46	0.12	0.019	0.0007	0.32	Bal.

### 3.2 - Condições de Ensaio

Os ensaios foram programados de maneira que pudessem reproduzir o ambiente operacional. Os testes foram executados em duas etapas: Na primeira etapa foi testado apenas o aço superduplex e na segunda foi realizada soldagem de união através do processo TIG (*Tungsten Inert Gas*) orbital segundo procedimento laboratorial qualificado para testarmos o desempenho da junta soldada frente a um ambiente rico em cloreto e com níveis de tensão relativamente elevadas. A tabela 7 mostra as condições de ensaio.

Tabela 7 – Condições de ensaio.

Etapa I	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de amostras: 4               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 2 amostras sem gaze*.</li> <li>- 2 amostras com gaze.</li> </ul> </li> <li>• Condição dos corpos de prova: sem junta soldada</li> <li>• Carga aplicada: 70% e 90% <math>\sigma_{LE}</math></li> <li>• Temperatura de ensaio: 90<sup>0</sup>C</li> <li>• Gotejamento: Horizontal e vertical.</li> <li>• Tempo de ensaio: 720 h</li> </ul>
Etapa II	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Número de amostras: 4.</li> <li>• Condição dos corpos de prova: com junta soldada.</li> <li>• Carga aplicada: 90% <math>\sigma_{LE}</math>.</li> <li>• Amostras com instrumentação.</li> <li>• Temperatura de ensaio:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 2 amostras a 90<sup>0</sup>C</li> <li>- 2 amostras a 110<sup>0</sup>C</li> </ul> </li> <li>• Gotejamento: Horizontal.</li> <li>• Tempo de ensaio: 720 h.</li> </ul>

\* A decisão de utilizarmos dois dispositivos com gaze foi de verificar a eficiência do depósito de sal ao longo do ensaio.

### 3.3 - Ensaio de Tração

Antes da realização dos ensaios de CST, foi feito um ensaio de tração a fim de determinarmos o limite de escoamento do material em questão, o qual foi realizado sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> a 90<sup>0</sup>C.



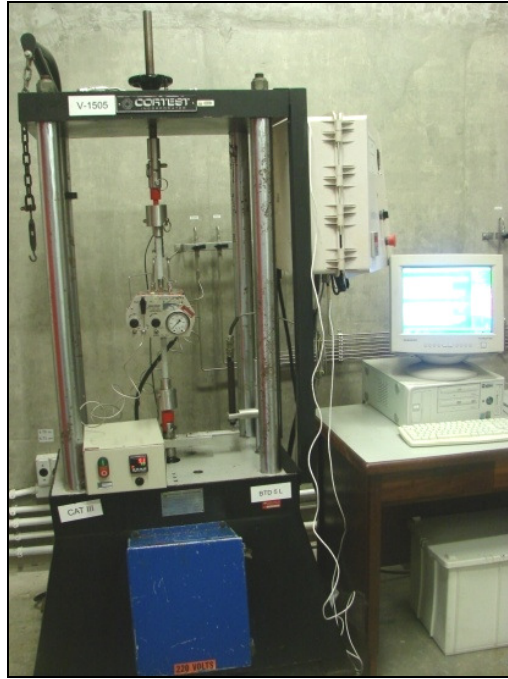


Figura 23 – Ensaio de tração.

As curvas de tração e as tabelas com as propriedades mecânicas extraídas das mesmas são dadas na tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas

	$\sigma_{LE}$ (MPa)	$\sigma_{RES.}$ (MPa)	$\sigma_{RUP.}$ (MPa)	$\epsilon_{TOTAL}$ (%)
CP 1	551,66	776,89	462,79	37,25
CP 2	546,93	754,98	483,43	37,95
CP 3	547,47	764,09	475,97	33,16
<b>Média</b>	<b>548,69</b>	<b>765,32</b>	<b>474,06</b>	<b>36,12</b>

Vale ressaltar que o valor do limite de escoamento obtido para 90°C foi utilizado na etapa II para 110°C uma vez que não foram verificadas diferenças significativas nas curvas de tração.

### 3.4 - Confecção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova seguem a norma NACE TM 0103 (adaptado, pois não possui fenda na parte superior dos CP's), como mostra a figura 24.

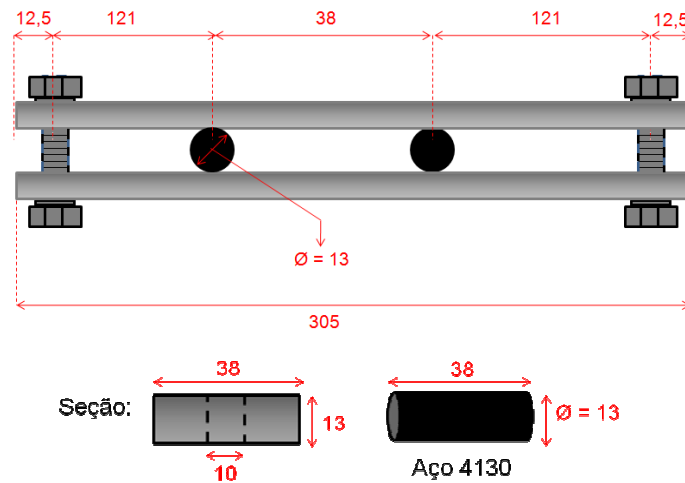


Figura 24 – Desenho esquemático dos CP's (unidades de medida em mm).

A adaptação do corpo de prova para realização destes ensaios foi feita visando a melhor simulação da situação real encontrada em campo onde um dos principais concentradores de tensão são as regiões soldadas. Dessa forma a mudança de concentradores de tensão feita para o ensaio presente, estaria simulando uma condição o mais próximo possível da realidade.

### 3.5 - Sistema de Controle e Monitoramento da Temperatura

Os testes da literatura para simular o fenômeno principal do nosso estudo carecem de sentido, pelo menos na forma como foram apresentados. Com efeito, os respectivos controles de temperatura são ineficientes e não permitem chegar com precisão na temperatura desejada. Ou os testes não foram realizados como mostrados ou são perfeitamente inúteis e os resultados não confiáveis. Desta forma, para o nosso trabalho, foi construído um sistema de controle e monitoramento de temperatura para a realização dos ensaios. Para verificação da homogeneidade de temperatura ao longo dos CP's foi montado um sistema com três termopares colocados em diferentes regiões da barra. Durante a realização deste teste, verificou-se gradiente de aproximadamente 10°C das extremidades para o centro das amostras. A figura 25 ilustra o sistema para aferição da temperatura ao longo da barra.

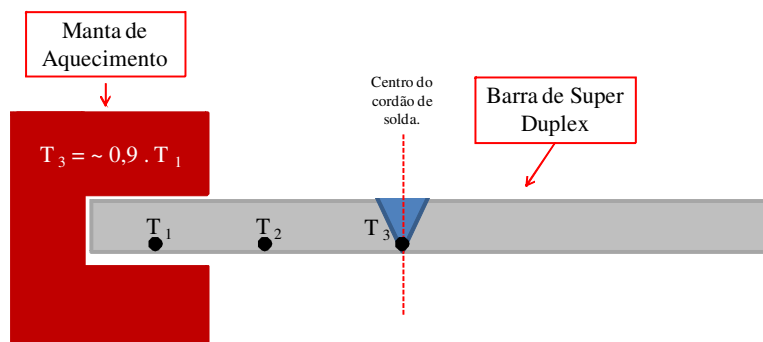


Figura 25 – Esquemático do sistema montado para aferição do gradiente de temperatura ao longo da barra.

Devido a observação do gradiente ao longo da barra, foi necessário o desenvolvimento de um sistema que fosse capaz de homogeneizar a temperatura e validar o teste para as faixas de interesse. O monitoramento da temperatura foi realizado através de um termopar do Tipo J em contato diretamente com o centro das amostras. Este sensor foi utilizado para leitura e aquisição dos dados no ensaio.

### 3.6 - Controle de PID

A parametrização do controle PID para o ajuste e controle da temperatura do sistema foi realizada através de testes e análises gráficas, variando os ganhos proporcionais, derivativos e integrativos a fim de achar uma melhor resposta no tempo para cada sistema. Inicialmente, os testes foram realizados sem nenhuma perturbação externa, ou seja, sem ter dado início ao gotejamento da solução nos corpos de prova.

No primeiro momento, foram usados os ganhos padrão do controlador para um set-point de 90°C para observar sua resposta. Rapidamente foi possível reparar em alguns problemas nos ajustes com relação ao tempo para homogeneização e estabilização da temperatura para o início do gotejamento da solução e do teste. Após a análise de alguns testes, os parâmetros do controle PID foram acertados e considerados adequados para o ensaio mantendo-o nas condições desejadas. Desta forma, foi minimizado o valor do overshoot de temperatura e a instabilidade da medição.

Os ajustes adequados dos ganhos tem a finalidade de otimizar o tempo de resposta para estabilização e diminuir os erros e picos (overshoot) entre o set-point e o valor atual medido no sistema.

Entretanto, com o início do gotejamento com a solução de cloreto de sódio ocasionou algumas variações na temperatura dos sistemas. Essas perturbações resultaram no aumentando do tempo para a estabilização das temperaturas. Portanto, foram necessários novos ajustes de parâmetros do controle PID para melhorar o sistema, que se apresentou estável, no entanto, um pouco oscilatório devido ao resfriamento gerado pelo contato da solução com o corpo de prova.

Os gráficos abaixo ilustram a resposta dos quatro sistemas no decorrer do tempo (Número de dados aquisitados, aprox. 22000 dados / 6 horas), observando que em todos os casos a temperatura ficou estabilizada. Este procedimento foi adotado para ambas as etapas de teste realizadas.

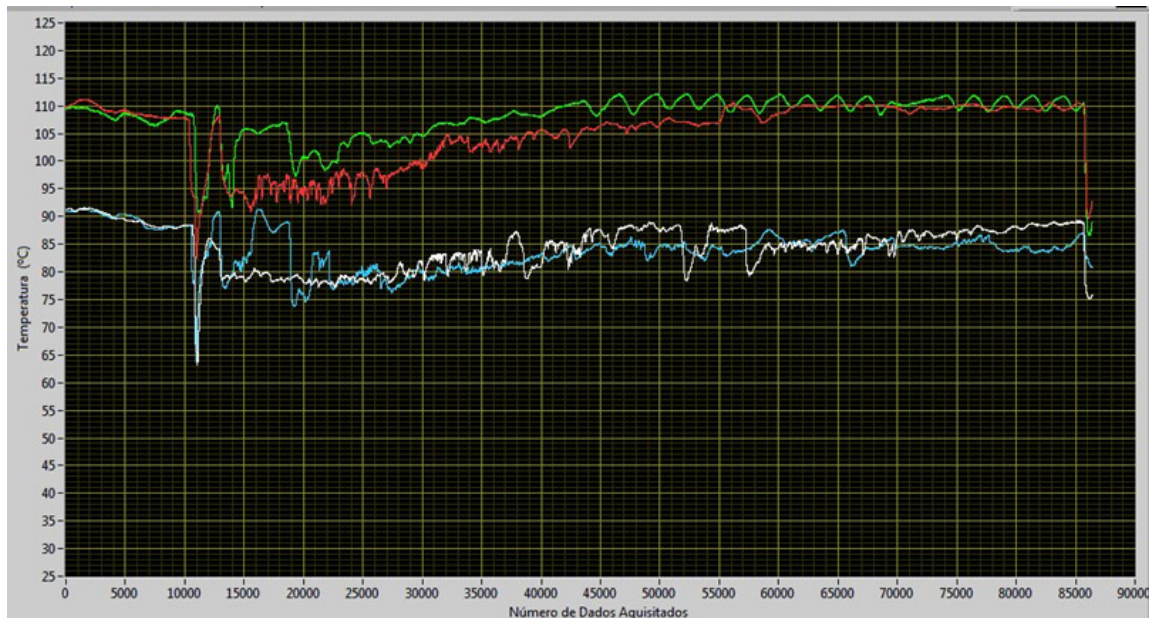


Gráfico 1 – Instabilidade da temperatura de ensaio após início do gotejamento.

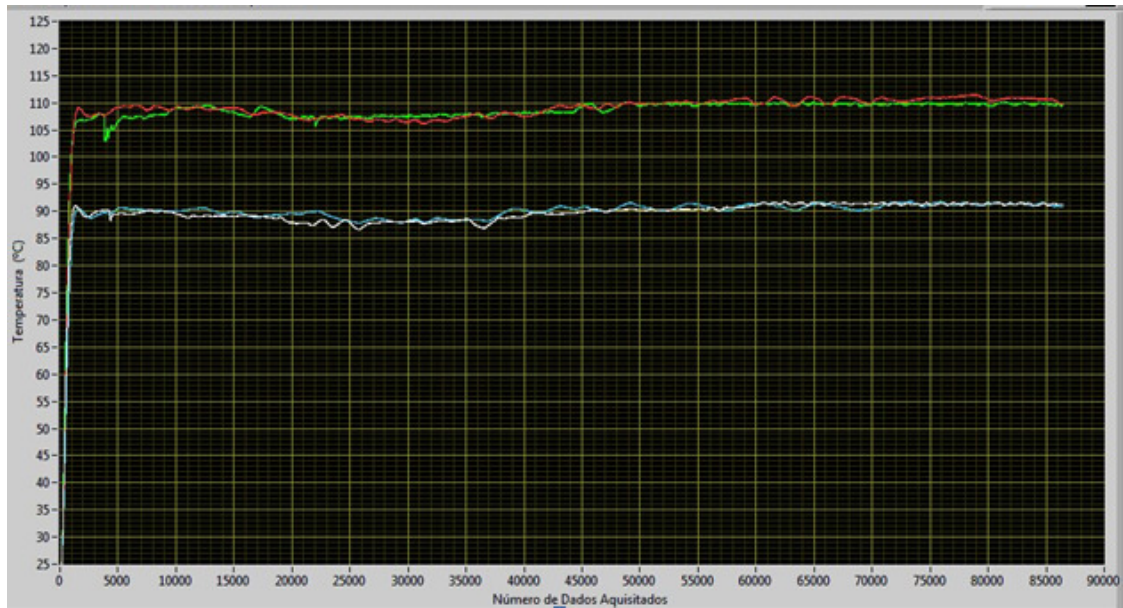


Gráfico 2 – Monitoramento da temperatura ao longo dos testes após ajuste dos parâmetros PID.

### 3.7 - Montagem do Ensaio Etapa I

A primeira etapa de qualificação para avaliação da susceptibilidade à CST do aço inoxidável superduplex foi realizada a temperatura de 90°C e gotejamento contínuo (aproximadamente 10 gotas por minuto) com solução 80% saturada de NaCl em quatro CP's, onde cada par de amostras com e sem gaze foi analisado na posição horizontal e vertical. A utilização da gaze foi feita para comparação de acúmulo de sal com e sem a mesma. O posicionamento horizontal e vertical também foi realizado para efeitos comparativos. A superfície externa da tubulação foi conservada com o intuito de nos aproximarmos ao máximo das condições operacionais. As figuras 26, 27 e 28 ilustram as etapas de montagem do sistema de teste.

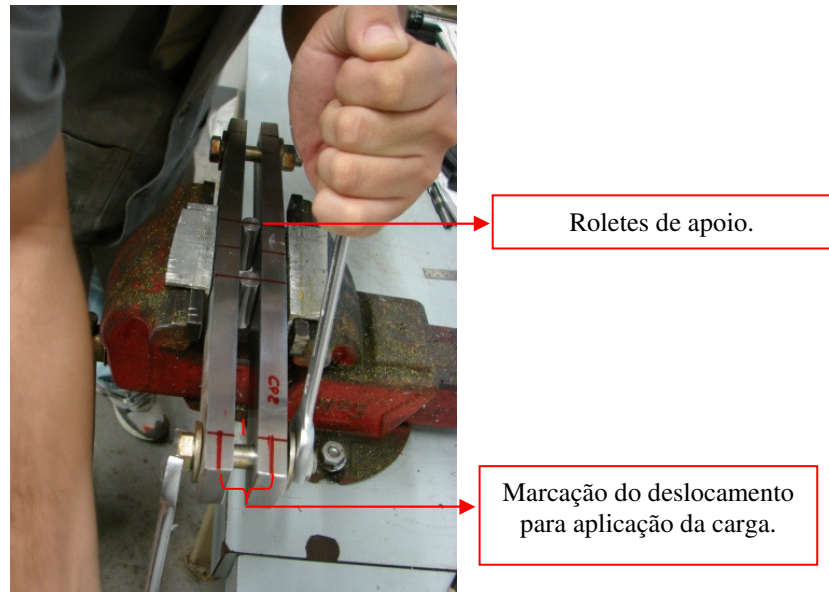


Figura 26 – Aplicação da carga segundo critérios da norma NACE TM 0103.

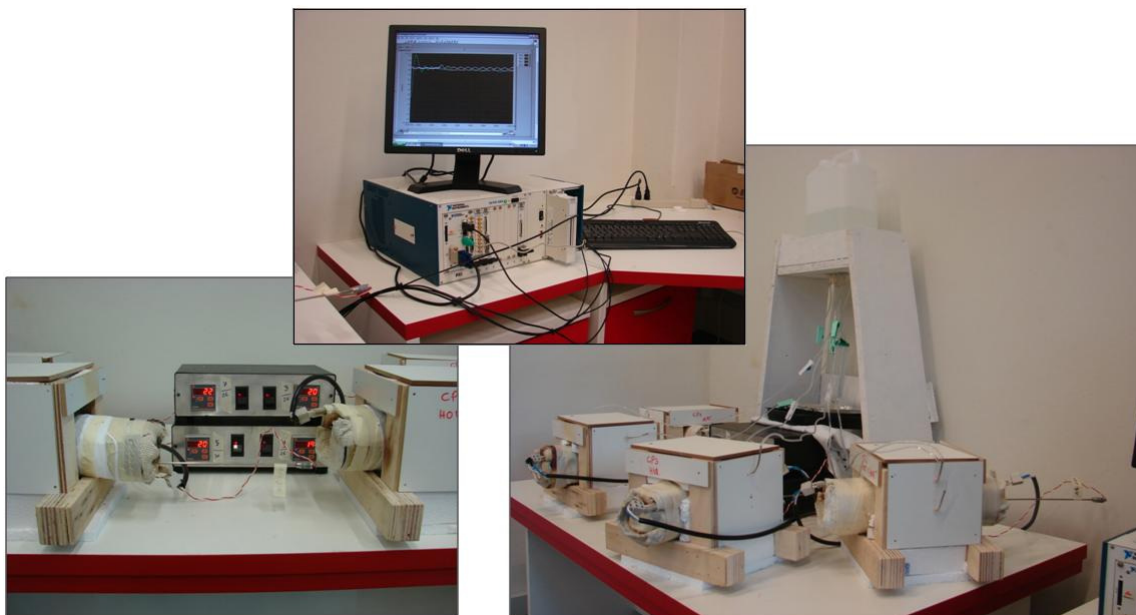


Figura 27 – Sistema de aquisição e monitoramento da temperatura de ensaio.

O aquecimento do corpo de prova foi realizado através de resistências térmicas posicionadas nas extremidades dos corpos de prova, as quais foram isoladas da solução, como mostra a figura 28.



Figura 28 – Teste do sistema para verificação dos parâmetros PID do controlador de temperatura.

Após o início do gotejamento contínuo da solução nas regiões de interesse foi possível observar crescente acúmulo de sal na superfície do aço. Desta maneira, obtivemos a situação de teste acelerada de acordo com as condições presentes em campo. Podemos verificar a situação exposta do período anterior através das figuras 29 e 30.

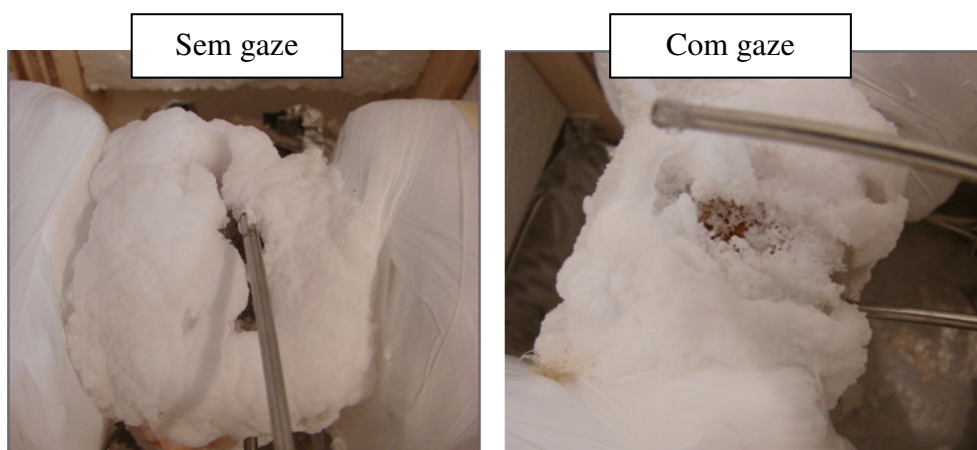


Figura 29 – Aspecto dos corpos de prova após 48 horas de ensaio.

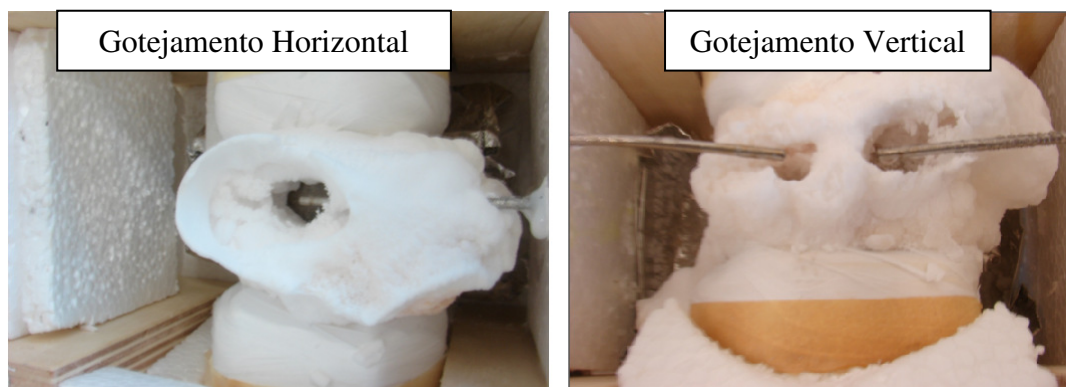


Figura 30 – Aspecto superficial dos corpos de prova após 72 horas de ensaio.

Devido ao grande acúmulo de sal nas cubas durante os ensaios, foi retirado o excesso a cada 7 (sete) dias para evitar danificar partes energizadas no interior do sistema.

### **3.8 - Montagem do Ensaio Etapa II**

A segunda etapa consistiu na realização de ensaio de corrosão sob tensão em juntas soldadas do aço inoxidável superduplex. Assim como nos ensaios da etapa I, a superfície externa do tubo foi conservada para maior aproximação da real condição de operação e a raiz da solda foi usinada para melhor apoio dos roletes durante o procedimento de aplicação da carga uma vez que a região de interesse para avaliação é a parte externa do duto.

#### **3.8.1 - Soldagem dos CP's**

Após a retirada dos trechos da tubulação deu-se início a usinagem dos chanfros, confecção da junta soldada e usinagem dos CP's. O processo de soldagem utilizado foi TIG (*tungsten inert gas welding*) e eletrodo revestido (ER) segundo procedimento de soldagem qualificado pelo Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC/COPPE/UFRJ). A figura 31 mostra a soldagem do tubo na máquina TIG orbital.



Figura 31 – Soldagem TIG orbital do tubo de superduplex



### **3.8.2 - Inspeção da Solda**

As soldas foram realizadas com base nas normas ASME VIII / ASME V, utilizando como método não destrutivo de inspeção o ultra-som Phased Array com o aparelho do fabricante M2M, do modelo Multi 2000 (BP 206701). Os parâmetros utilizados na inspeção foram:

- Leis focais:
  - Setorial indo de 45° a 70°.
  - Foco simples focado na região entre passes.
- Frequência de 7 Mhz.
- Calibração feita no bloco plano, no furo de 3 mm.
- Ganho de 60 dB + 6 dB (focado).
- Ganho de 60 dB (setorial).

Os laudos de inspeção estão no anexo I deste projeto de fim de curso. Cabe salientar que o método de inspeção utilizado não é confiável no que tange o dimensionamento e localização de defeitos neste material. A presença de grãos colunares causa desvios dos feixes sônicos, tornando o ensaio qualitativo, pois não é possível localizar e dimensionar os defeitos. É possível apenas verificarmos a sua existência na solda.

### **3.8.3 - Instrumentação dos CP's**

A observação de não homogeneidades ao longo da espessura dos CP's capazes de influenciar diretamente no valor final da carga de ensaio na etapa I trouxe a necessidade de implementação de um método capaz de medir as diferenças de carga entre os CP's. Para isso, foi realizada a instrumentação com extensômetros nas regiões próximas a de interesse, ou seja, reforço do cordão de solda e ZTA, onde garantimos o mesmo valor de carga entre os apoios.

Todos os CP's foram instrumentados com straingages de 350 W, gagefactor de 2,01 e em 1/4 de ponte, o qual foi colado e posicionado na superfície mais externa do

CP a pelo menos 10 mm da ZTA, não comprometendo assim a medição. A figura 32 mostra os CP's após etapa de instrumentação.

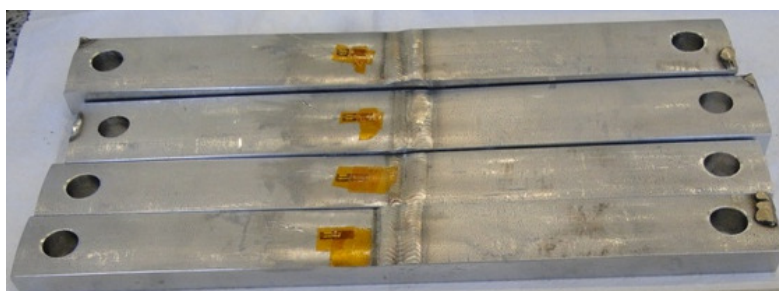


Figura 32 – Instrumentação dos CP's.

Antes da aplicação final da carga de ensaio, foi realizado procedimento de histerese dos conjuntos ensaiados. A aplicação da carga ocorreu em ambiente com temperatura em torno dos 25°C, temperatura esta onde o coeficiente de dilatação térmica dos straingages não apresenta diferença para o coeficiente de dilatação térmica dos CP's, garantindo maior exatidão na medida. Todo o procedimento de aplicação de carga e aquisição de dados se deu através do hardware da HBM MGCPlus e CANHEAD. O período para a histerese foi de 24h, sendo este, o tempo suficiente para que houvesse alívio considerável no carregamento.

Após a histerese os CP's foram aliviados até a carga zero (0) e, posteriormente, feito a leitura da deformação residual da histerese. Logo após, os valores foram ajustados para zero e deu-se início ao processo de aplicação da carga. A tabela 9 apresenta os valores das cargas em  $\mu\text{m}$ .

Tabela 9 – Micro/m para os CP's após aplicação da carga de ensaio.

Conjunto 1		Conjunto 2		Conjuto 3		Conjunto 4	
90 °C				110 °C			
70 % LE		90 % LE		70 % LE		90 % LE	
	Carga ( $\mu\text{m}$ )		Carga ( $\mu\text{m}$ )		Carga ( $\mu\text{m}$ )		Carga ( $\mu\text{m}$ )
CP 3	1813	CP 7	2498	CP 5	1904	CP 9	2516
CP 4	1936	CP 8	2341	CP 6	1920	CP 10	1654

### 3.8.4 - Aprimoramento do Sistema de Controle e Monitoramento da Temperatura

Com o intuito de melhoramento da eficiência térmica dos dispositivos de ensaio, foram montadas caixas de madeira revestidas internamente com manta isolante de lã de

rocha, a qual é protegida por uma chapa metálica revestida. A figura 33 mostra o desenho esquemático do dispositivo.

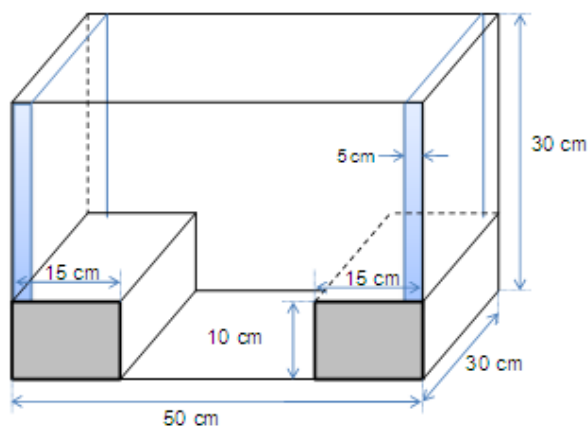


Figura 33 – Croqui da cuba térmica utilizada nos ensaios da etapa II.

Adicionalmente, foram fabricadas tampas em madeira de 10,5 mm de espessura com uma camada interna lã de rocha com aproximadamente 50 mm de espessura foram postas na parte superior das caixas a fim de aperfeiçoar o isolamento térmico das mesmas.

Da mesma forma procedida nos ensaios da etapa I, sobre o centro de cada CP, ou seja, na região soldada, foi mantido um gotejamento contínuo de uma solução de NaCl 40% saturada por um período de 720 horas. Optou-se pela utilização de uma solução de cloreto menos concentrada pelo fato do acúmulo excessivo de sal ao longo dos ensaios da etapa anterior ter causado potenciais problemas para o bom andamento dos testes, tal como curto circuito nas mantas de aquecimento. Podemos observar alguns detalhes do novo sistema de isolamento projetado para os ensaios da etapa II nas figura 34 e 35.

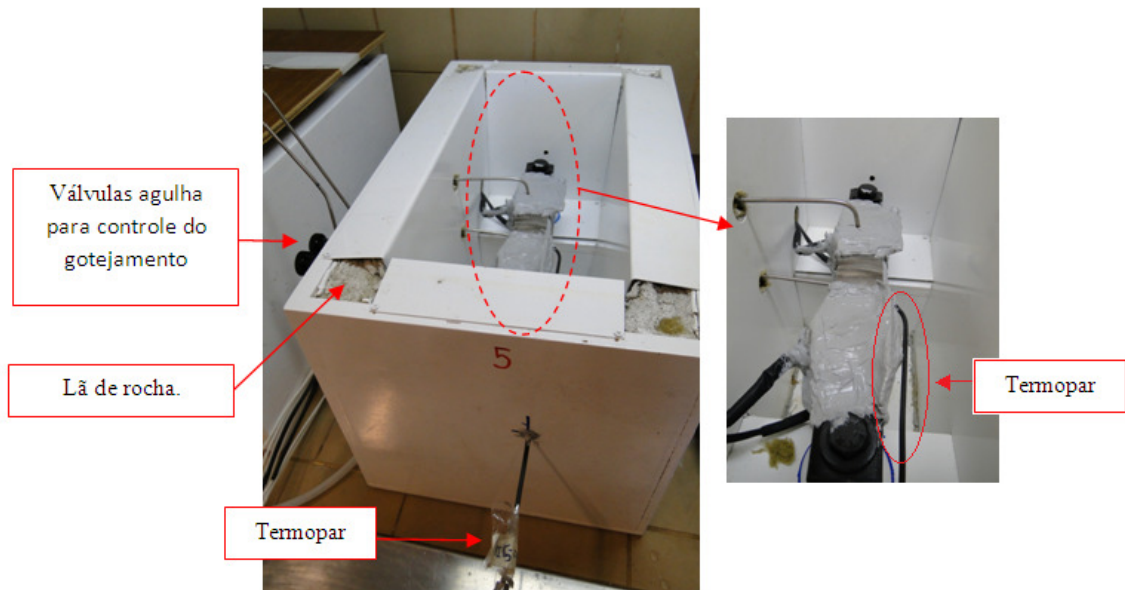


Figura 34 – Cuba térmica montada momentos antes do ensaio.

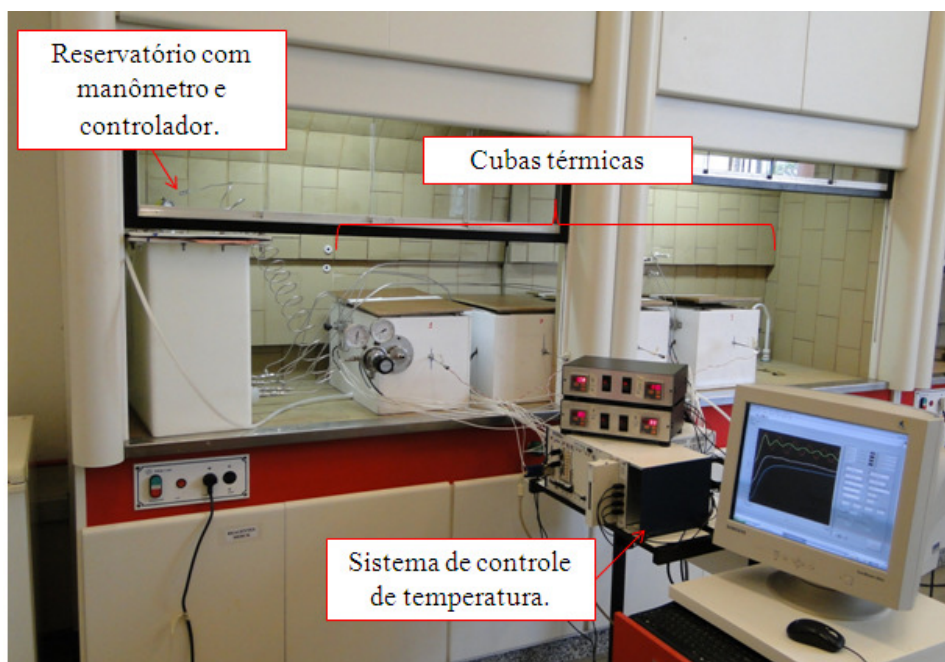


Figura 35 – Fotografia do sistema de ensaio.

O sistema de ensaio foi montado no interior de capelas para minimizar a exposição dos dispositivos a corrente de ar uma vez que foi mantido durante todo o ensaio o controle de temperatura de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  e para o controle da exposição dos equipamentos ao ambiente salino gerado.







## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

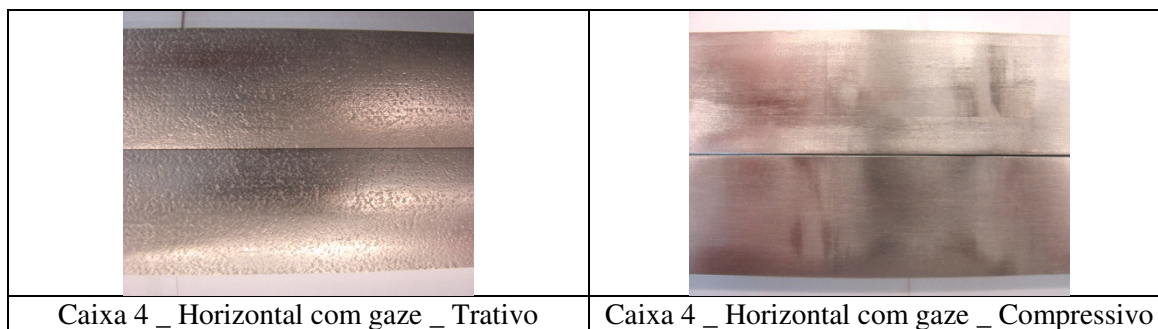
### 4.1 - Etapa I

#### 4.1.1 - Inspeção Visual

O quadro 1 mostra a caracterização das amostras pós ensaio realizada através de fotos que ilustram a geometria e detalhes superficiais.

Quadro 1 – Fotografias das zonas trativas e compressivas dos CP's.

	
Caixa 1 _ Vertical sem gaze _ Trativo	Caixa 1 _ Vertical sem gaze _ Compressivo
	
Caixa 2 _ Vertical com gaze _ Trativo	Caixa 2 _ Vertical com gaze _ Compressivo
	
Caixa 3 _ Horizontal sem gaze _ Trativo	Caixa 3 _ Horizontal sem gaze _ Compressivo



Conforme podemos observar através das fotografias das regiões tratativas, não houve nenhum ataque superficial nos CP's após 720 horas de ensaio. Desta forma, para as condições de ensaio as quais o aço inoxidável superduplex foi submetido não ocorreu corrosão sob tensão.

Esta primeira etapa de qualificação do sistema mostrou que é possível simularmos as condições de campo através de um sistema singular com isolamento térmico que possui o controle e monitoramento de temperatura ao longo de todo o teste. No entanto, a aplicação tecnológica está voltada para o estudo de juntas soldadas de aços inoxidáveis. Com isso, na etapa II deste projeto será avaliado o desempenho de uma junta soldada de superduplex exposta ao mesmo meio para verificação da susceptibilidade à corrosão sob tensão. Vale ressaltar que nos resultados apresentados ao longo deste trabalho estão presentes apenas informações referentes ao procedimento para realização de ensaios de corrosão sob tensão nas condições desejadas. Análises com relação ao mecanismo de ataque mais aprofundadas serão apresentadas nas etapas posteriores ao processo de qualificação do procedimento.






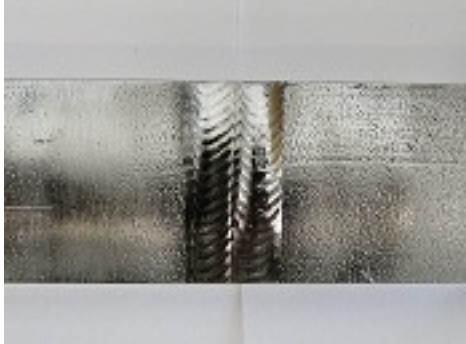
## 4.2 - Etapa II

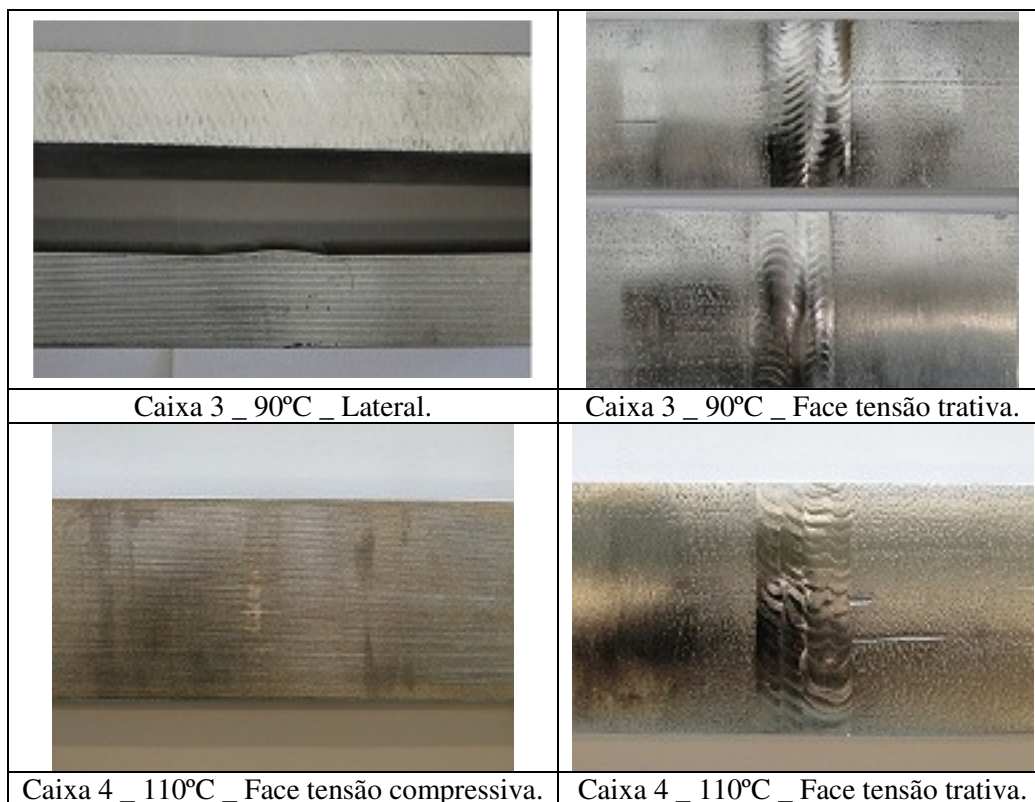
Conforme enunciado no período anterior, a etapa II deste projeto visa a avaliação da susceptibilidade da corrosão sob tensão de uma junta soldada de superduplex. Esta é a real situação de interesse para a indústria, no entanto, a primeira etapa foi de grande valia no que diz respeito a confiabilidade do sistema de ensaio proposto.

#### 4.2.1 - Inspeção Visual

Após as 720 horas de exposição, podemos observar nas figuras abaixo a inexistência de imperfeições e/ou ataques superficiais localizados provenientes do processo corrosivo tanto no metal de base (UNS S32750) quanto no metal de solda (UNS 251004 L). O quadro 2 mostra o estado superficial dos CP's após o ensaio.

Quadro 2 – Inspeção visual das faces trativas e compressivas.

	
Caixa 1 _ 110°C _ Face tensão compressiva.	Caixa 1 _ 110°C _ Face tensão trativa.
	
Caixa 2 _ 90°C _ Face tensão compressiva.	Caixa 2 _ 90°C _ Face tensão trativa.
	
Caixa 3 _ 90°C _ Face tensão compressiva.	Caixa 3 _ 90°C _ Face tensão trativa.



#### 4.2.2 - Estereoscopia

Além da análise visual, as superfícies dos CP's foram caracterizadas no estereoscópio da marca Zeiss® Stemi 2000 C que proporciona avaliações com aumento de até 50 x da superfície. A figura 36 mostra uma fotografia do equipamento utilizado nas análises.

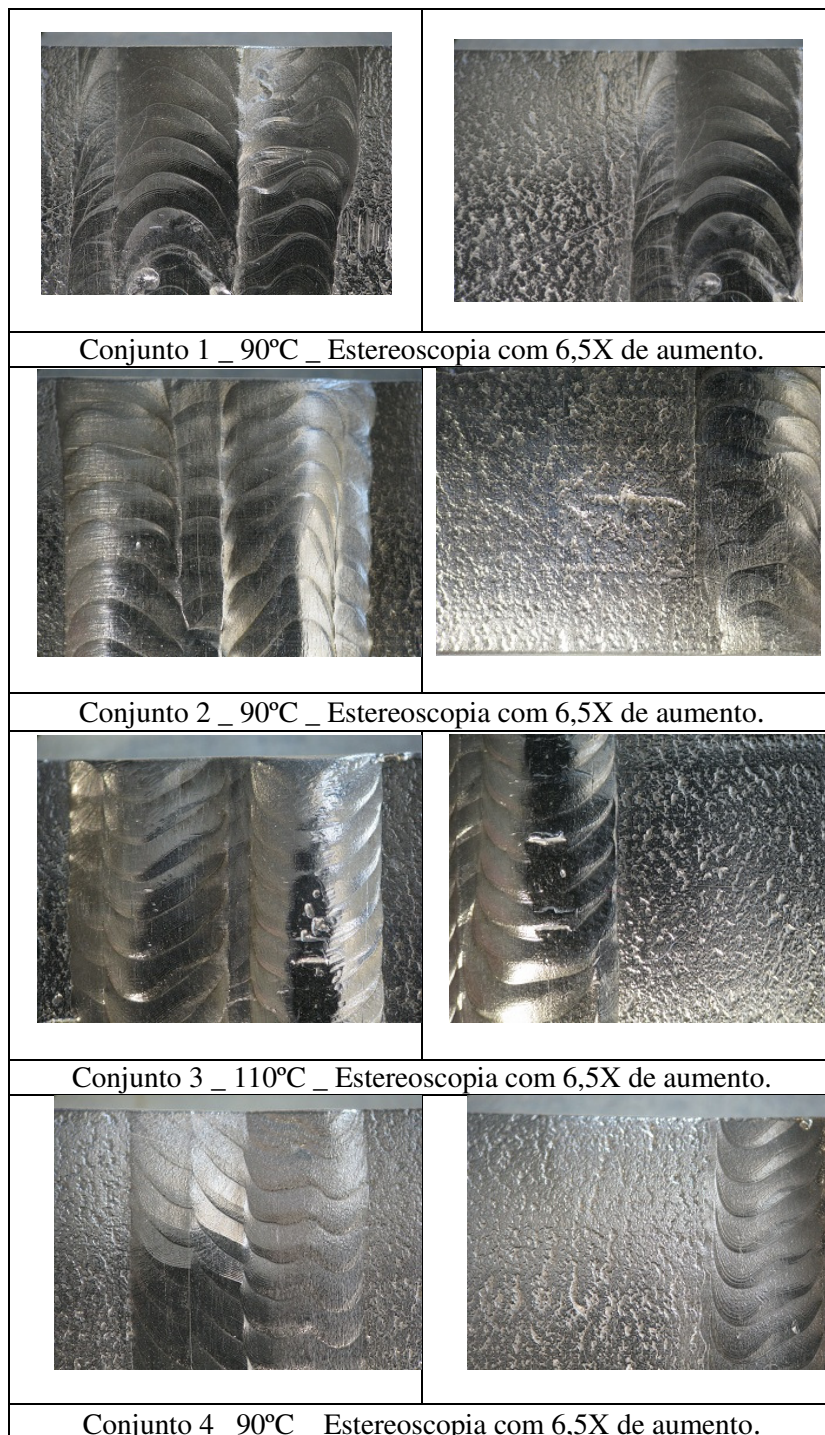


Figura 36 – Estereoscópio ZEISS utilizado na análise superficial dos CP's após os ensaios.



Conforme podemos verificar no quadro 3, não foi encontrada nenhum indicativo de corrosão na superfície dos CP's na análise estereoscópica com aumento de 6,5 vezes.

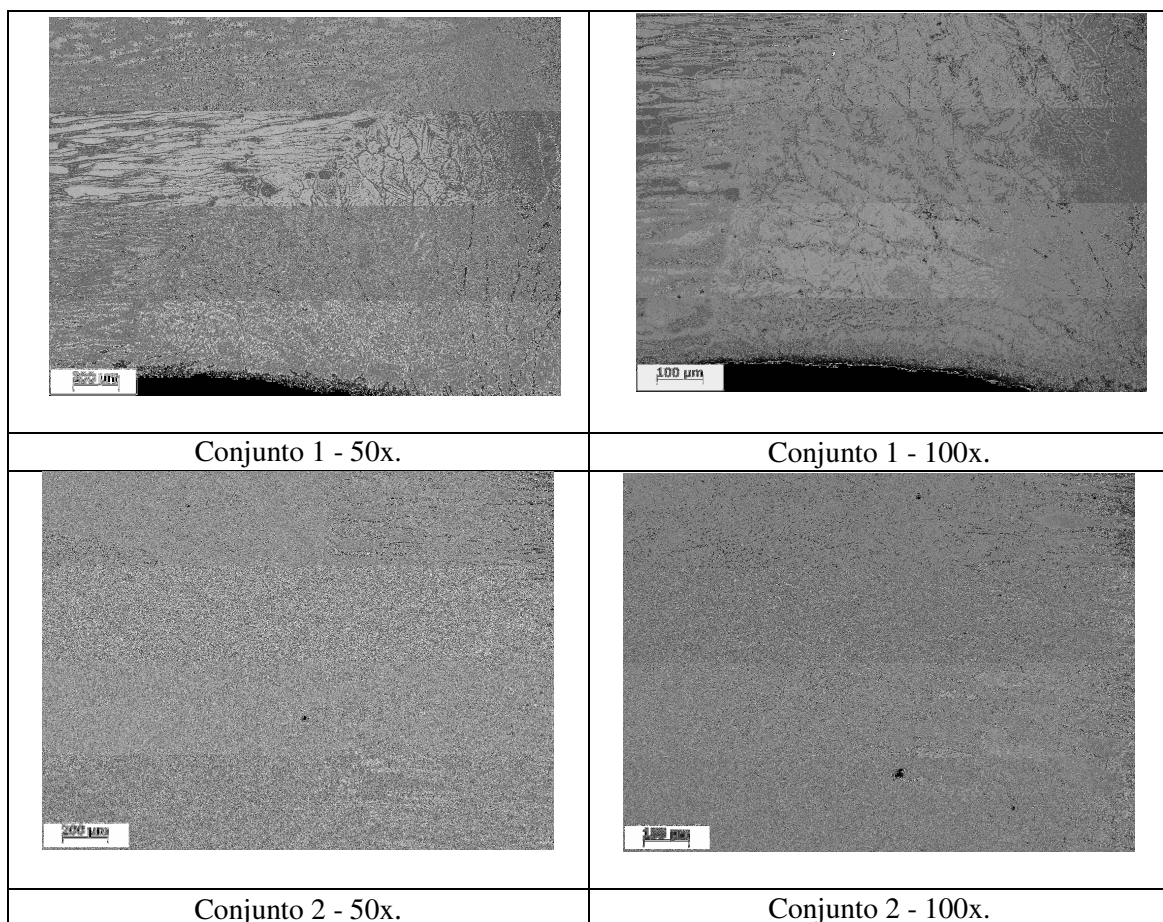
Quadro 3 – Estereoscopia os CP's após os ensaios.

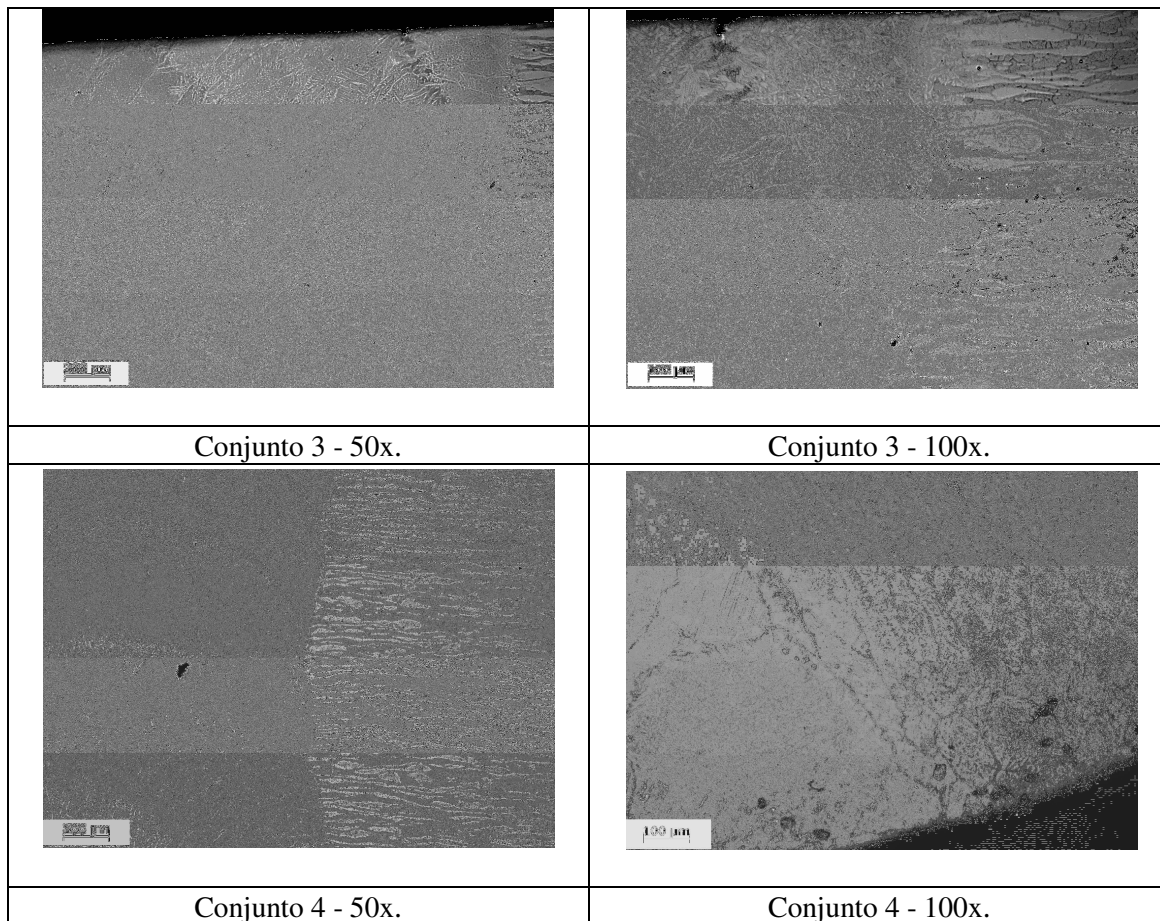


### 4.2.3 - Análise Microestrutural da Junta Soldada

A análise microestrutural foi realizada a fim de inspecionar a possibilidade de formação de trincas nas zonas concentradoras de tensão (raiz, acabamento) bem como ao longo da região da solda proveniente de algum concentrador de tensões interno uma vez que o método de inspeção utilizado possui limitações no que diz respeito a identificação de alguns defeitos em virtude da presença de grãos colunares. O quadro 4 mostra as micrografias de cada conjunto ensaiado.

Quadro 4 – Micrografia dos Cp's após 720 horas de ensaio.





Conforme podemos observar no quadro acima, não foi verificado nenhum indicativo de corrosão sob tensão no interior dos CP's ensaiados. Tal fato corrobora com as fotos e estereoscopia apresentadas.

Desta maneira, podemos atribuir a inexistência de corrosão sob tensão tanto no ensaio da fase I (superduplex) quanto na fase II (superduplex soldado) a elevada resistência à corrosão deste material nas temperaturas e tensões ao qual o mesmo foi submetido. A avaliação macroscópica e microscópica mostrou a inexistência do ataque localizado decorrente da presença do íon cloreto.

Tal fato contribuiu para a avaliação positiva deste material quanto a resistência a corrosão sob tensão uma vez que não houve a nucleação de trincas provenientes de regiões de concentração de tensões na solda ou a partir de microconcentradores de tensão devido ao ataque localizado ao longo das 720 horas de ensaio que pudessem dar início ao fenômeno.

## **CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO**

Neste trabalho, foi possível observar a grande relevância dos aços austeno-ferríticos na indústria do petróleo os quais são capazes de resistir a condições severas de serviço, como meio altamente agressivo, pressão e altas temperaturas. Tal fato é decorrente de boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão decorrente das características metalúrgicas e de processamento deste aço.

Através do desenvolvimento e implementação de um sistema singular, foi possível estabelecer metodologia capaz de avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável superduplex UNS S32750 em ambiente simulando as condições de evaporação que podem ocorrer nas partes dos dutos que ficam exatamente acima da água do mar e são, por conseguinte, passíveis de sofrerem ataque sob depósito de cloretos.

As condições de teste avaliadas na etapa I mostraram que o sistema de ensaio foi eficiente com relação ao controle das condições operacionais desejadas.

Na etapa II foram realizadas melhorias no que diz respeito ao isolamento térmico do sistema e ao procedimento de aplicação da carga que trouxeram melhorias significativas para o mesmo.

A qualificação do sistema de ensaio para simulação do ambiente mostrou boa reprodutibilidade e resultados coerentes com a literatura uma vez que em ambas as condições testadas não foram observados indicativos de imperfeições superficiais e/ou ataque localizado proveniente do processo corrosivo. Entretanto, devem-se testar outros materiais e condições de ensaio para a completa validação do sistema.

## **CAPÍTULO 6 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Há que se fazer uma análise crítica dos resultados obtidos e tentar validar o procedimento trabalhando em condições onde é certa a presença de ataque corrosivo no sistema. Com efeito, é sempre frustrante desenvolver um sistema de ensaio sofisticado e trabalhoso como aqui apresentado e não obter, em nenhuma das condições ensaiadas, o ataque de corrosão esperado. No nosso entender o motivo deste resultado está principalmente ligado aos materiais ensaiados que foram obtidos com procedimentos de soldagem bastante controlados. Neste sentido, para validar o sistema desenvolvido, estamos propondo trabalhar em condições que sejam certas a obtenção da corrosão localizada, por exemplo, com aços superduplex soldados em condições que facilitem a precipitação de fase sigma. Neste caso teremos a certeza do funcionamento do sistema desenvolvido. Outro aspecto que recomendaríamos é trabalhar com soluções de cloreto próxima da concentração da água do mar, isto é, 3.5% de NaCl. No nosso trabalho, devido ao receio de não se atingir uma alta concentração de cloreto na superfície do aço, acabamos por exagerar na concentração da solução de trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRACO (2011) Associação Brasileira de Corrosão, Polarização, Passivação e Velocidade de Corrosão. Disponível em: <[www.abraco.org.br](http://www.abraco.org.br)>, ultimo acesso em 28/01/12

AGARWAL, D.C. (1988) Duplex stainless steels . The cost effective answer to corrosion problems of major industries. Key Engineering Materials, 20-28 (2), pp. 1677-1692 apud MAGNABOSCO, R. (2001) Influencia da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, USP, Sao Paulo

AMTEC (2006) Amtec Consultants Expert Guide to Stainless Steel Corrosion Resistance Problems, Disponível em: <<http://www.amteccorrosion.co.uk/papers/stainlesssteel.html>>, último acesso em 25/01/12

API . American Petroleum Institute (2005) Use of Duplex Stainless Steels in the Oil Refining Industry - API Technical Report 938-C, 1<sup>st</sup> ed., API Publishing Services, Washington, Estados Unidos

ASM - American Society for Metals (1990) Metals Handbook . Volume 1 . Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys, ASM International, Estados Unidos

AST, AvestaPolarit Stainless Tube, Disponível em: <[www.asttube.com](http://www.asttube.com)>, último acesso em 14/08/2011

BONNEL, J.M.; PEASE, N.C.; ATAMERT, S. (1999) Welding Superduplex Stainless Steels with Flux-Cored and Metal Cored Wires. Stainless Steel World Conference, Proceedings, pp. 219-236 apud GIRALDO, C.P.S. (2001) Precipitacao de Fases Intermetálicas na Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB) na

Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex, Dissertação de M.Sc. USP, São Paulo

BRANDI, S.D.; LIPPOLD, J.C.; LIN W. (1997) Effect of interpass temperature on the heataffected zone performance of simulated multipass welds in duplex and superduplex stainless steels. EWI Summary Report No. SR 9707, Edison Welding Institute, Columbus-Ohio apud RAMIREZ, A.J. (2001) Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex, Tese de D.Sc., USP, São Paulo

CHARLES, J. (1991) Super duplex stainless steels: structure and properties. In: Conference Duplex Stainless Steels f91, Beaune Bourcogne, França, Proceedings. pp. 3-48 apud RAMIREZ, A.J. (2001) Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex, Tese de D.Sc., USP, São Paulo

CHAVES, P.N. (2004) Influência do Nitrogênio e do Hidrogênio no Gás de Proteção Argônio na Soldagem TIG Autogena de Aço Inoxidável Duplex, Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro

FHWA - Federal Highway Administration (2004) A Critical Literature Review of High-Performance Corrosion Reinforcements in Concrete Bridge Applications. Final Report nº FHWA-HRT-04-093

GARFIAS-MESIAS, L.F.; SYKES, J.M.; TUCK, C.D.S. (1996) The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. Corrosion Science, 38 (8), pp. 1319-1330

GARZON, C.M.; RAMIREZ, A.J. (2006) Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel, Acta Materialia 54 (12), pp. 3321-3331

GENTIL, V. (2003) Corrosão, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 4ª edição

GINN, B.J.; GOOCH, T.G. (1999) Effect of intermetallic content on pitting resistance of ferriticaustenitic stainless steels. TWI Document # IX-H-444-99 - IX-1946-99

GIRALDO, C.P.S. (2001) Precipitacao de Fases Intermetalicas na Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB) na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex, Dissertacao de M.Sc. USP, Sao Paulo

GRANJON, H. (1991) Fundamentals of Welding Metallurgy, Abington Publishing, Inglaterra apud RAMIREZ, A.J. (2001) Precipitacao de Fases Intermetalicas e Austenita Secundaria na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex, Tese de D.Sc., USP, Sao Paulo

GREGORI, A.; NILSSON, J.O. (2002) Decomposition of ferrite in commercial superduplex stainless steel weld metals; microstructural transformations above 700 °C, Metallurgical and Materials Transactions A, 33 (4), pp. 1009-1018

GUNN RN (1997) Duplex stainless steel – Microstructure, properties and applications. Abington Publishing ISBN 1 85573 318 8.

GUNN, R. (2003) Duplex Stainless Steels . Microstructure, properties and applications. Abington Publishing, Cambridge, Inglaterra

HERBSLEB, G. (1982) The influence of SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and CO on pitting corrosion of austenitic chromium-nickel stainless-steels with up to 4 wt-percent molybdenum in 1 M NaCl, Werkstoffe und Korrosion-Materials and Corrosion, 33 (6), pp. 334-340 apud GREGORI, A.; NILSSON, J.O. (2002) Decomposition of ferrite in commercial superduplex stainless steel weld metals; microstructural transformations above 700 °C, Metallurgical and Materials Transactions A, 33 (4), pp. 1009-1018

KOMIZO, Y.; OGAWA, K.; AZUMA, S. (1991) HAZ embrittlement in high Cr-Mo duplex stainless steel and the effects of Ni and N, Welding International 5 (4), pp. 277-282 apud RAMIREZ, A.J. (2001) Precipitacao de Fases Intermetalicas e Austenita Secundaria na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex, Tese de D.Sc., USP, Sao Paulo



KOTECKI, D.J.; SIEWERT, T.A. (1992) WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: a Modification of the WRC-1988 Diagram, *Welding Journal*, 71 (5), pp. 171s- 178s apud LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. (2005) *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos

KOVACH, C.W. (2001) *High-Performance Stainless Steels*, Technical Marketing Resources, Pittsburgh, Estados Unidos

LANGEBORG, R. (1991) The physical metalurgy of stainless steels. Proceedings of international conference on stainless steels, Chiba, Japao, pp. 11- 24 apud MAGNABOSCO, R. (2001) *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*, Tese de Doutorado, USP, São Paulo

LARSON, B.; LUNDQVIST, B. (1987) *Fabricating Ferritic-Austenitic Stainless Steels*, Sandvik Steel Trade Literature, S-51-33

LIU, H-Y., HSIEH, R-I., TSAI, W-T. (2002) Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels, *Corrosion Science*, 44 (12), pp. 2841- 2856

LIPPOLD, J.C.; VAROL, I.; BAESLACK, W.A. (1994) The Influence of Composition and Microstructure on the HAZ Toughness of Duplex Stainless-Steels At -20°C, *Welding Journal*, 73 (4), pp. S75-S79

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. (2005) *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos

MAGNABOSCO, R. (2001) *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*, Tese de Doutorado, USP, São Paulo

NACE MR0175/ISO 15156-1 (2001) Petroleum and natural gas industries . Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production, NACE International

NICOLIO, C. J., HOLMQUIST, M. (2002) Duplex alloys; challenging corrosion in the new millennium, Corrosion, paper 02120, Houston, Estados Unidos.

NILSSON, J.O. (1992) Super duplex stainless steels. Materials science and technology, 8 (8), pp. 685-700 apud MAGNABOSCO, R. (2001) Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, USP, São Paulo

NILSSON, J.O.; WILSON, A. (1993) Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. Materials Science and Technology, 9 (7), pp. 545-554 apud MAGNABOSCO, R. (2001) Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, USP, São Paulo

NILSSON, J.-O.; JONSSON, P.; WILSON, A. (1994) Formation of Secondary Austenite in Super Duplex Stainless Steel Weld Metal and its Dependence on Chemical Composition, Duplex Stainless Steels '94, Vol. 1, Abington Publishing, Cambridge, Inglaterra apud LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. (2005) Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, Wiley- Interscience, Hoboken, Estados Unidos

NILSSON, J.O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.-O. (1994) Formazione de effetto dell'austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e superduplex, L'acciaio inossidabile, 1, pp. 18-22 apud MAGNABOSCO, R. (2001), Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, USP, São Paulo

NÚCLEO INOX (2009) Publicação do Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável (Núcleo Inox) n nº 31 n Janeiro/Abril de 2009.

PERTENEDER, E.; TOSCH, J.; ZIEERHOFER, J.; RABENSTEINER, G. (1997) Characteristic Profiles of Modern Filler Metals for Duplex Stainless Steel Welding,

Duplex Stainless Steels '97, Vol. 1, KCI Publishing, Zutphen, Holanda, pp. 321-327  
apud LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. (2005) Welding Metallurgy and Weldability of  
Stainless Steels, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos

POHL, M. (1995) The Ferrite/Austenite Ratio of Duplex Stainless Steels. Zeitschrift für  
Metallkunde, 86 (2): 97-102

RAMIREZ, A.J. (2001) Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na  
ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex, Tese de D.Sc., USP, São  
Paulo

RAMIREZ, A.J.; LIPPOLD, J.C.; BRANDI, S.D. (2003) The relationship between  
chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels,  
Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials  
Science, 34A (8), pp. 1575-1597

SCHAEFFLER, A.L. (1944) M.S. Thesis, University of Wisconsin apud POHL, M.  
(1995) The Ferrite/Austenite Ratio of Duplex Stainless Steels. Zeitschrift für  
Metallkunde, 86 (2): 97-102

SCHMIDT-RIEDER, E.; TONG, X.Q.; FARR, J.P.G.; AINDOW, M. (1996) "In situ"  
electrochemical scanning probe microscopy corrosion studies on duplex stainless steel in  
aqueous NaCl solutions. British Corrosion Journal, 31 (2), pp. 139-145 apud  
MAGNABOSCO, R. (2001) Influência da microestrutura no comportamento  
eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, USP,  
São Paulo

SEDRIKS, A. J. (1986) Effects of alloy composition and microstructure on the passivity  
of stainless steels, Corrosion 42 (7) pp. 376-389 apud MAGNABOSCO, R. (2001)  
Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS  
S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, USP, São Paulo

SERNA, C.P.; RAMIREZ, A.J., ALONSO-FALLEROS, N.; BRANDI, S.D. (2003)  
Pitting Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Multipass Welds, Proceedings of

the 6<sup>th</sup> International Conference on Trends in Welding Research, ASM International, Materials Park, Estados Unidos, pp. 17-22 apud LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. (2005) *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos

SHEK, C.H.; WONG, K.W.; LAI, J.K.L. (1997) Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment, *Materials Science and Engineering*, R19 (5-6), pp. 153-200

SOLOMON, H. D.; DEVINE Jr., T. M. (1982) Duplex stainless steels . a tale of two phases. Duplex stainless steels, St. Louis, Estados Unidos, ASM Metals Park: Ohio, pp. 693-756 apud MAGNABOSCO, R. (2001) *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*, Tese de Doutorado, USP, São Paulo

SRIRAM, R.; TROMANS, D. (1989) Pitting corrosion of duplex stainless steels, *Corrosion*, 45 (10), pp. 804-810 apud MAGNABOSCO, R. (2001) *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*, Tese de Doutorado, USP, São Paulo

TAVARES, S.S.M.; PEDROSA, P.D.S.; TEODOSIO, J.R.; DA SILVA, M.R.; NETO, J.M.; PAIRIS, S. (2003) Magnetic properties of the UNS S39205 duplex stainless steel, *Journal of Alloys and Compounds* 351 (1-2), pp. 283-288

UME, K.; SEKI, N.; NAGANAWA, Y.; HYODO, T.; SATOH, K.; KURIKI, Y. (1987) Influence of Thermal History on the Corrosion-Resistance of Duplex Stainless-Steel Linepipe, *Materials Performance* 26 (8), pp. 25-31

VAROL, J.C.; LIPPOLD, J.C.; BAESLACK, W.A. III (1990) Microstructure/Property Relationships in Simulated Heat-Affected Zones in Duplex Stainless Steels, *Recent Trends in Welding Science and Technology*, ASM International, Materials Park, Estados Unidos apud LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. (2005) *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos

WALKER, R.A.; GOOCH, T.G. (1991) Pitting resistance of weld metal for 22Cr-5Ni ferritaustenitic stainless steels. *British Corrosion Journal*, 26 (1), pp. 51-59 apud MAGNABOSCO, R. (2001) Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese de Doutorado, USP, São Paulo

WOOLLIN, P., MURPHY, W. (2001) Hydrogen embrittlement stress corrosion cracking of superduplex stainless steel, *Corrosion*, paper 1018, Houston, Estados Unidos