

# MECANISMOS DE TRINCAMENTO DE AÇO DE MICROESTRUTURA AUSTENO-FERRÍTICA EM MEIO CORROSIVO

## ESTUDO DE CASO

Samara Cruz da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes.

Rio de Janeiro

Setembro de 2011

# MECANISMOS DE TRNCAMENTO DE AÇO DE MICROESTRUTURA AUSTENO-FERRÍTICA EM MEIO CORROSIVO

ESTUDO DE CASO

Samara Cruz da Silva

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes. D. Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida. D. Sc.

Laisa Cristina Cândido. D. Sc.

## Silva, Samara

Mecanismos de trincamento de aço de microestrutura austeno-ferrítica em meio corrosivo – Estudo de Caso / Samara Cruz da Silva - Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2011.

ix, 120 p.: I1; 29,7 cm

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes.

Projeto de Graduação - UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia Metalúrgica, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 105-111.

1. Aço Inoxidável Super Duplex. 2. Microestrutura. 3. Mecanismo de Trincamento. 4. Morfologia da Trinca. 5. Fragilização por Hidrogênio.

I. Ponciano, José Antônio da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Mecanismos de trincamento de aço de microestrutura austeno-ferrítica em meio corrosivo – Estudo de Caso.

# Dedicatória

Aos meus pais, Jozenilson e Rita.

Ao meu irmão Tiago e meus sobrinhos Kauã e Vitória.

## Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Jozenilson e Rita de Cássia pelo apoio incondicional, pela compreensão, incentivo, atenção, carinho, respeito, amor e por toda dedicação dada a mim todos esses anos. Obrigada por tudo, tudo mesmo! Amo muito vocês!

Ao meu irmão Tiago, que por tantas vezes deixou seu pouco de tempo de descanso e lazer de lado para me levar a casa de amigas para estudar. Obrigada irmão por me compreender e me ajudar quando tanto precisei! Amo-te demais!

Aos meus familiares, em especial a minha tia Cláudia e minha avó que em momentos em que precisei ali estavam para me apoiar.

As grandes amigas de infância e meus grandes amigos de adolescência pelo apoio, intensa torcida, carinho e por compreenderem minha ausência em encontros, festas e aniversários. Muito obrigada a todos!

As grandes amigas Fernanda França, Livia Mello e Natasha Souza, o maior presente que a faculdade me deu. Obrigada pelo carinho, respeito, compreensão, força, atenção e por todas as nossas noitadas de muito estudo. Sem vocês seria muito mais difícil! Sou grata a vocês e aos nossos amigos Denis Scaring, Fábio Calé e Pablo Uchoa por tornarem essa jornada em muitos momentos divertida e por fazerem com que essa etapa da minha história seja simplesmente inesquecível! Obrigada por tudo! Amo vocês!

A todos que colaboraram direta e indiretamente para a realização do meu trabalho: aos Técnicos dos Laboratórios que foram muito prestativos me ajudando sempre que precisei, ao pessoal do Laboratório de Corrosão por toda ajuda e ao D. Sc. Hermano Cézar Medaber Jambo pelos conselhos, recomendações e pelo auxílio na conclusão do meu trabalho.

Ao professor José Antônio da Cunha Ponciano Gomes pela orientação e pelas recomendações objetivas que muito contribuíram para a elaboração e conclusão desse trabalho.

Agradeço a Deus por todos que fizeram parte dessa primeira grande batalha da minha vida, pois sem a força e a compreensão de todos seria muito mais difícil.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Mecanismos de trincamento de aços de microestrutura austeno-ferríticas em meio corrosivo – Estudo de Caso

Samara Cruz da Silva

Setembro de 2011

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Curso: Engenharia Metalúrgica.

De modo geral, as propriedades essenciais para ligas empregadas em trocadores de calor, refervedores, indústria química e petroquímica, entre outros, operando em meios corrosivos são resistência mecânica e resistência à corrosão. O aço inoxidável duplex vem sendo cada vez mais utilizado por possuir tais propriedades. Estas propriedades são atribuídas à sua microestrutura balanceada de 50% de ferrita e 50% de austenita que confere ao aço as principais características e propriedades de cada fase que o compõe. O presente trabalho estudou a morfologia da trinca que ocorreu em serviço do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) trabalhando em um refervedor de Unidade de Tratamento de Água Ácida na região de entrada da água ácida. Os resultados mostraram que a nucleação da trinca ocorreu por fragilização pelo hidrogênio e que sua propagação se deu pelos grãos ferríticos que são mais suscetíveis à penetração e difusão do hidrogênio.

*Palavras-chave:* Aço inoxidável super duplex, microestrutura, mecanismo de trincamento, morfologia da trinca, fragilização por hidrogênio.

# <u>Sumário</u>

1.	INTRO	DDUÇÃO	1
2.	REVIS	SÃO DA LITERATURA	5
2	.1. A	Aços Inoxidáveis Duplex	5
	2.1.1.	Adição de elementos de ligas	5
	Ι.	<u>Efeito do Cromo</u>	7
	II.	<u>Efeito do Molibdênio</u>	8
	III.	<u>Efeito do Níquel</u>	8
	IV.	<u>Efeito do Nitrogênio</u>	9
	<i>V</i> .	<u>Efeito do Manganês</u>	10
	VI.	<u>Efeito do Cobre</u>	10
	VII.	<u>Efeito do Tungstênio</u>	11
	VIII.	Efeito do Silício, Carbono, Fósforo, Titânio e Nióbio	
	2.1.2.	Microestrutura	
	2.1.3.	Propriedades	
	Ι.	<u>Soldabilidade</u>	
	II.	Propriedades Mecânicas	
	III.	Propriedades Físicas	27
	2.1.4.	Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex	
	Ι.	Aspectos Gerais da Corrosão	
	II.	<u>Corrosão por Pite</u>	
	III.	<u>Corrosão sob Tensão</u>	
	IV.	Fragilização pelo Hidrogênio	
	2.1.5.	Ensaios Não Destrutivos (END)	
	Ι.	Líquidos Penetrantes	
	II.	Correntes Parasitas	44
	III.	<u>Radiografia</u>	46
	IV.	<u>Ultrassom</u>	
	<i>V</i> .	Partículas Magnéticas	51
	2.1.6.	Aplicações dos Aços Inoxidáveis Duplex	
	2.1.7.	Problemas em Serviço	
2	.2. A	Aço Inoxidável Super Duplex	
2	.2.1. Aço	DINOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF2507 (UNS S32750)	
	Ι.	Propriedades Mecânicas, Físicas, Soldabilidade	
		<u>e Resistência à Corrosão</u>	59
	II.	<u>Aplicações</u>	66
	III.	<u>Problemas em Serviço</u>	67
3.	MATH	CRIAIS E MÉTODOS	69

3.1	. EN	ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS – LÍQUIDOS PENETRANTES							
3.2 M	2. MI ICROSC	IÉTODO DE ANÁLISE – METALOGRAFIA E ANÁLISE QUÍMICA – CÓPIO ÓPTICO	71						
3.3	<b>6.</b> M	IÉTODO DE ANÁLISE – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (M	1EV)74						
4.	RESU	ULTADOS E DISCUSSÕES	77						
	4.1. ANA	IÁLISE DO MECANISMO DE TRINCAMENTO E DA MORFOLOGIA DA TRINCA	77						
	4.1.1. Mi	IICROSCÓPIO ÓPTICO	77						
	Ι.	Análise da Superfície do Tubo	78						
	4.1.2. Mi	IICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)	7791						
	Ι.	Análise da Superfície Transversal do Tubo	91						
	II.	Análise da Superfície Lateral do Tubo	97						
	III.	Análise da Superfície de Fratura	99						
5.	CON	NCLUSÕES	106						
6.	SUGI	ESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108						
7.	REFI	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109						

## 1. Introdução

O presente trabalho estudou a morfologia da trinca que ocorreu em serviço do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) trabalhando em um refervedor de Unidade de Tratamento de Água Ácida na região de entrada da água ácida.

Problemas muito comuns em refinarias são corrosão sob tensão e a fragilização pelo hidrogênio. As unidades mais afetadas por este problema são as Unidades de Tratamento de Água Ácida (UTA) e as Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (UCCF) (Jambo e Gomes, 2004).

A unidade de tratamento ou de retificação de água ácida trata o efluente dos variados processos existentes numa planta de refino. A água ácida é normalmente gerada pela condensação de vapores injetados no processo e pela água utilizada na lavagem de gases. O processo de refino gera as águas ácidas que podem conter diferentes teores de componentes como cianeto, cloreto, H<sub>2</sub>S, amônia (NH<sub>3</sub>), e, para as águas serem descartadas, precisam ser tratadas para reduzir o teor dos componentes para baixos teores de H<sub>2</sub>S (5 ppm) e de amônia (10 ppm) (Jambo e Gomes, 2004).

A água ácida gerada na unidade de refino é enviada para as torres de retificação da UTA. O Fluxograma da Unidade de Tratamento de Água Ácida da Figura 1, mostra duas torres retificadoras operando em série. As torres são responsáveis pela extração por arraste do enxofre e da amônia. A primeira torre é responsável pela extração do gás sulfídrico e a segunda pela extração da amônia. A água para tratamento é introduzida na primeira torre e depois vai para a segunda torre. O refervedor é anexado a parte inferior da primeira torre. A água ácida a 170 °C foi o ambiente corrosivo em contato com a superfície externa do tubo. Presumiu-se que a falha ocorreu no tubo de super duplex a partir da superfície externa após aproximadamente seis meses de serviço (Jambo e Gomes, 2004).

O refervedor é um trocador de calor utilizado para fornecer calor à parte inferior da torres de retificação. Ele ferve o líquido da parte inferior das torres de retificação para produzir vapores que são retornados para a torre na unidade de separação por destilação.



Figura 1: Fluxograma simplificado da Unidade de Tratamento de Água Ácida (Jambo e Gomes, 2004).

No refervedor, a água ácida é bombeada para a primeira torre de retificação. Nessa torre o  $H_2S$  é retirado da água, saindo pelo sistema de topo da torre e é enviado para as unidades de recuperação do enxofre. A carga térmica para o processo de retificação é fornecida pelo refervedor que utiliza como fluido de aquecimento vapor de média pressão.

Da torre de retificadora de  $H_2S$ , a água ácida é enviada para a segunda torre de retificação por diferença de pressão. Nesta segunda torre o gás  $NH_3$  é retirado da água e enviado para o incinerador de  $NH_3$  ou para a tocha. A segunda torre opera a baixa pressão e a carga térmica para a retificação é fornecida pelo refervedor que utiliza como fluido de aquecimento vapor de baixa pressão. O processo de retificação também pode ser realizado pela injeção de vapor diretamente na torre. Entretanto procura-se evitar este tipo de operação, visto que o vapor injetado direto na torre vai se transformar em água retificada. A água retificada é normalmente reutilizada no processo, para injeção nas dessalgadoras ou dependendo de sua qualidade quanto aos componentes como cloretos, a água é utilizada para lavagem de gases em unidades de craqueamento catalítico, entre outros processos (Jambo e Gomes, 2004).

Os componentes extraídos da água ácida podem ter diversos destinos: o  $H_2S$  pode ser queimado ou então reaproveitado no processo Claus e a  $NH_3$  é queimada no sistema de tochas da refinaria. Porém, uma parte da  $NH_3$  é sempre descartada com os efluentes hídricos.

Na construção dessas unidades o aço inoxidável duplex vem sendo cada vez mais utilizado por aliar a resistência à corrosão e resistência mecânica. Particularmente o aço inox super duplex SAF 2507 é caracterizado por sua microestrutura balanceada em 50% de ferrita e 50% de austenita, devido à adição de elementos de liga estabilizantes da ferrita e estabilizantes da austenita. A adição dos elementos de liga confere ao aço inoxidável propriedades específicas como, elevada resistência à corrosão por pite e elevada resistência à corrosão generalizada e proporciona diversos comportamentos mecânicos como, elevada resistência mecânica e resistência ao impacto e uma boa tenacidade.

A principal característica do aço SAF 2507 é a excelente resistência à corrosão em meios agressivos devido a sua habilidade em se passivar e permanecer no estado passivo nos diversos meios aos quais pode ser submetido.

As propriedades do aço super duplex são obtidas a partir das propriedades específicas advindas da fase ferrítica como, resistência à corrosão sob tensão e da fase austenítica como, resistência ao hidrogênio. Os elementos que conferem estabilidade para cada fase fornecem as suas propriedades específicas citadas anteriormente. Elementos de liga como cromo, molibdênio e silício estabilizam a fase ferrítica, enquanto que elementos como níquel, nitrogênio, manganês, cobre e carbono são estabilizadores da fase ferrítica.

Uma amostra do tubo de super duplex SAF 2507 (UNS S32750) que sofreu falha em serviço foi retirada de campo. O tubo encontrava-se no refervedor da torre de retificação de H<sub>2</sub>S, na região em que a água ácida era bombeada para o interior da torre retificadora. Nesta região a concentração de H<sub>2</sub>S é bastante elevada, pois é o local de primeiro contato onde água ácida ainda não foi tratada e a água ácida também possui elevado teor de cloreto. O elevado teor de H<sub>2</sub>S unido à diferença de temperatura e média pressão de vapor pode ser um fator preocupante para propriedades de resistência do aço inoxidável super duplex SAF 2507.

A morfologia e a causa da trinca deste estudo de caso são de extrema importância para as Unidades de Tratamento de Água Ácida de Refinarias, para estudar possíveis formas de mitigação e evitar futuras falhas.

O objetivo deste trabalho é avaliar o mecanismo de trincamento em aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) que sofreu falha em serviço em refervedor de Unidade de Tratamento de Água Ácida e oferecer informações que ajudem a identificar a causa principal para a ocorrência da trinca.

O tubo de operação foi retirado de campo após seis meses de serviço quando ocorreu a falha no refervedor da torre de retificação da Unidade de Tratamento de Água Ácida.

Os resultados mostraram que com base na microestrutura observada não houve deformação plástica nas extremidades ou mesmo nas proximidades das trincas. Logo, a tensão no ambiente de serviço não foi suficientemente elevada para a nucleação de uma trinca por corrosão sob tensão na fase austenítica.

A suscetibilidade de nucleação e propagação da trinca se apresentou maior por fragilização por hidrogênio. Devido à elevada concentração de  $H_2S$  unida a tensões residuais e/ou aplicadas que pode ter ocasionado a nucleação das trincas. O H<sup>+</sup> dissociado do  $H_2S$  penetra na fase ferrítica fragilizando-a e ocasionando a iniciação da trinca que se propagou por difusão de hidrogênio na ferrita.

As trincas iniciavam-se na superfície externa do material e propagavam-se ao longo da espessura do tubo. As mesmas não apresentavam uma única frente de propagação, isso pode ser observado nas ramificações apresentadas nas trincas.

### 2. Revisão da Literatura

### 2.1. Aços Inoxidáveis Duplex

Aço duplex é um tipo de aço inoxidável que contém elementos de liga específicos como Cr, Ni, Mo, N, Si e Mn, ele é submetido a condições especiais de processamento, como tratamento termomecânico, de modo a se obter uma combinação de dois tipos de microestrutura, austenítica e ferrítica, em quantidades aproximadamente iguais. Sua principal característica é sua excelente resistência à corrosão em meios agressivos devido a sua habilidade em se passivar, e permanecer no estado passivo nos mais variados meios a que é submetido. Devido ao efeito de refino de grão obtido pela estrutura austeno-ferrítica e o endurecimento por solução sólida estes aços apresentam elevada resistência mecânica, superior aos dos aços inoxidáveis, ferríticos e austeníticos (Gomes, 1999).

Aços inoxidáveis duplex constituem uma nova classe de materiais porque apresentam quantidades quase equilibradas de ferrita e austenita. Essa microestrutura unida à composição relativamente alta de cromo e molibdênio produz boa resistência à corrosão por pite, em fresta, corrosão sob tensão em meio contendo sulfeto, e corrosão sob tensão em ambientes contendo cloreto a níveis de tensão de aproximadamente o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos. O teor de cromo apresenta maior intervalo, enquanto que o teor de níquel apresenta uma faixa menor, a quantidade de cromo na composição dos aços inoxidáveis duplex é visivelmente maior que a do níquel para garantir a adequada estabilidade da ferrita, o cromo encontra-se no intervalo de 17-30% e o níquel de 3-13%. O molibdênio, um estabilizador da ferrita, também está tipicamente presente (Krauss - 1995).

#### 2.1.1. Adição de elementos de ligas

Existem alguns elementos com a capacidade de estabilizar a ferrita, estes são chamados de alfagênicos, como o cromo, o molibdênio, o silício, e outros estabilizam a austenita, os chamados gamagênicos, como o níquel, o nitrogênio, o manganês, o cobre e o carbono. Os elementos de liga promovem a estabilização das fases com o correto balanço, mas, além disso, podem proporcionar diversos comportamentos

eletroquímicos, como elevada resistência à corrosão e comportamentos mecânicos, como elevada resistência mecânica e boa tenacidade. No caso dos aços inoxidáveis duplex, os principais elementos que melhoram a resistência à corrosão por pite são: o cromo, o molibdênio e o níquel.

O cromo e o molibdênio de acordo com Truman e Pirt (1983), devem estar presentes em proporções adequadas, pois esses elementos com teor de 2% em volume é suficiente para promover a formação de uma fase muito frágil e rica nesses elementos, esta é chamada de fase sigma ( $\sigma$ ).

Na Tabela 1 são apresentados alguns tipos de aços inoxidáveis, com destaque para os aços inoxidáveis duplex UNS S32304, S31803 e S32750 (*SAF – Sandivik Austenitic Ferritic*; 2304, 2205 e 2507) e suas respectivas composições químicas.

Tabela 1: Composição química dos principais aços inoxidáveis (Tabela adaptada de: Walden,Nicholls, 1994). AISI: American Iron and Steel Institute. UNS: Unified Numbering System

AISI/UNS	%C <sub>máx</sub>	%Cr	%Mo	%Ni	%N	%Si	%Mn	%Cu	Microestrutura
304L	0,03	18,5	-	10	-	0,5	1,3	-	Austenita
316L	0,03	17,5	2,6	13	-	0,4	1,7	-	Austenita
\$32304	0,03	23,0	-	4,5	0,1	0,5	1,0	-	Duplex
S31803	0,03	22,0	3,2	5,5	0,18	1,0	2,0	_	Duplex
\$32750	0,03	25,0	4,0	7	0,3	0,8	1,2	-	Duplex

Os diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex são usualmente separados em três grupos, com relação à composição química (Senatore, Finzetto, Perea, 2007):

- a. <u>Aços inoxidáveis duplex de baixa liga</u>: por possuírem menor teor de elementos de liga são materiais econômicos, não possuem molibdênio na composição química e podem substituir aços inoxidáveis austeníticos como TP304L/316L. Um aço inoxidável duplex bastante utilizado é o UNS S 32304 (SAF 2304) (Senatore, Finzetto, Perea, 2007).
- b. <u>Aços inoxidáveis duplex de média liga</u>: dentre eles encontram-se os duplex mais utilizados. Um duplex tipicamente utilizado é o UNS S31803 (SAF 2205). Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns TP304L/316L e os aços inoxidáveis super

austeníticos que possuem entre 5% e 6% de molibdênio (Senatore, Finzetto, Perea, 2007).

c. <u>Aços inoxidáveis duplex de alta liga</u>: são comumente chamados de super duplex. O UNS S32705 (SAF 2507) apresenta elevada resistência à corrosão comparável aos super austeníticos que possuem entre 5% e 6% de molibdênio (Senatore, Finzeto, Perea, 2007).

A diferença básica entre os aços inoxidáveis duplex e super duplex consiste principalmente nas concentrações que essas ligas apresentam de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, sendo que alguns desses elementos interferem diretamente na resistência à corrosão por pite, que é uma forma de ataque eletroquímico em ambientes contendo íons halogênios, e dentre estes íons destaca-se o íon cloreto (Cl<sup>-</sup>).

### I. Efeito do Cromo

O cromo é um elemento essencial para conferir ao aço sua propriedade inoxidável, além de endurecer a ferrita e a austenita por sua solução sólida.

Em aços nos quais o teor de cromo é superior a 11%, é formada uma película aderente e não porosa na superfície do material, protegendo-o do meio corrosivo (Sedriks, 1996).

De acordo com Gunn (1997), a principal vantagem da adição de cromo ao aço é melhorar a resistência à corrosão localizada devido à formação de um filme passivo de oxi-hidróxido rico em cromo. Eletroquimicamente a formação desse filme passivo é possível pelo aumento da faixa de passivação e pela redução da taxa de corrosão generalizada. No entanto, há um limite para o teor de cromo adicionado a tal aço, visto que o efeito benéfico de teores cada vez maiores de cromo é negado pela maior precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma ( $\sigma$ ), por exemplo. Essas fases muitas vezes levam a redução da ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão.

#### II. Efeito do Molibdênio

O molibdênio, segundo Gunn (1997), proporciona a característica de resistência à corrosão por pite e à corrosão galvânica para o aço em solução contendo cloreto. O molibdênio amplia o intervalo do potencial passivo e reduz a taxa de corrosão (densidade de corrente). O molibdênio tem um efeito similar ao cromo na estabilidade da ferrita. O mecanismo pelo qual o molibdênio aumenta a resistência à corrosão de uma liga tem sido estudado, e tem sido instituído para eliminar sítios ativos por formação de um oxi-hidróxido ou íon molibdato.

Em água do mar a altas temperaturas, é recomendada a adição de ao menos 3%Mo para a prevenção de corrosão galvânica, enquanto há um limite superior de cerca de 4%Mo. Este limite é decorrente do aumento da formação da fase sigma na faixa de temperatura de trabalho a quente (Gunn, 1997).

O molibdênio também é utilizado para aumentar a dureza do aço. Outros elementos que estão sendo estudados para substituir o molibdênio são: tungstênio, vanádio e tântalo (Gelles e Hamilton, 1987).

#### III. Efeito do Níquel

O níquel contém efeito estabilizante na austenita como o cromo, o molibdênio e o nióbio contêm na ferrita. O grupo de elementos estabilizadores da austenita é (Gunn, 1997):

 $Ni_{eq} = \%Ni + 35 x \%C + 20 x \%N + 0.25 x \%Cu$ 

Para que se mantenha um intervalo entre 40% e 60% de ferrita, o balanceamento da austenita e da ferrita é feito estabilizando os elementos de liga. Por esta razão, a adição Ni dada a uma liga duplex dependerá primeiramente da quantidade de cromo. O níquel em excesso, aumenta a porcentagem de austenita para mais de 50%, com isso o cromo e o molibdênio são enriquecidos na ferrita remanescente. Como resultado, a transformação da ferrita para fases intermetálicas pode ser reforçada quando uma liga está exposta a temperaturas entre 650°C e 950°C. Além disso, o elevado teor de Ni acelera o início da formação da fase alfa ( $\alpha$ '), uma fase de fragilização, na ferrita. Em síntese, o Ni tem um efeito direto nas propriedades de corrosão, por exemplo, aumentando o potencial de pite (E<sub>p</sub>) e diminuindo a corrente de passivação (i<sub>pass</sub>). Ainda assim a principal função do níquel é controlar o equilíbrio de fases e a distribuição dos elementos (Gunn, 1997).

O níquel, por ter um caráter gamagênico, é um elemento que confere aos aços inoxidáveis uma maior ductilidade, resistência mecânica, resistência à corrosão, sendo seu principal efeito o aumento da tenacidade do material (Terada, 2009).

### IV. Efeito do Nitrogênio

Gunn (1997) diz que, o nitrogênio tem múltiplo efeito nos aços inoxidáveis para o aumento da resistência a corrosão por pite, aumento na quantidade de austenita e aumento da dureza. Na corrosão por pite o nitrogênio tem influência similar ao Cr e ao Mo, aumentando  $E_p$  (potencial de pite), acrescendo assim a faixa de passivação, este efeito é reforçado na presença de Mo. Gunn (1997) acredita que Mo e o N tenham influências similares nas características de pite. A distribuição do nitrogênio é preferencialmente na austenita, devido ao aumento da solubilidade da fase, além de se concentrar na interface do filme metal-passivo. Durante prolongada passivação de aços inoxidáveis em soluções ácidas, o enriquecimento do nitrogênio tem sido observado, o que explica como o nitrogênio pode influenciar na passivação, aumentando-a. O nitrogênio também foi observado para aumentar a resistência à corrosão em fresta. Trabalhos indicam que isso se dá devido à aplicação de nitrogênio, alterando a solução química nas frestas ou segregando para a superfície, que está de acordo com o mecanismo de aumento da resistência à corrosão por pite.

Esse elemento de liga aumenta consideravelmente a resistência mecânica, e devido à estabilização da austenita, aumenta a tenacidade dos aços inoxidáveis duplex. Normalmente, é acrescido em ligas contendo molibdênio, aumentando assim a resistência à corrosão em meios contendo cloretos. O nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e reduz o índice de precipitação de carbonetos de cromo, diminuindo assim a susceptibilidade de sensitização, e também diminui a tendência de formação de fase sigma (Magnabosco, 2001; Asm Metals Handbook v.1, 1990).

### V. Efeito do Manganês

O manganês, elemento gamagênico, tem como sua principal função anular o efeito das impurezas perniciosas nos aços, como o oxigênio e o enxofre. Associado ao níquel, o manganês aumenta a resistência mecânica dos aços (Asm Metals Handbook Desk Edition, 1985).

A adição de manganês no aço inoxidável aumenta a resistência à abrasão, a resistência ao desgaste superficial, assim como as propriedades de tensão, como aumento da dureza e resistência mecânica sem perda de ductilidade. Além disso, o Mn aumenta a solubilidade sólida do nitrogênio permitindo assim, alcançar aumentos nos teores de nitrogênio sem o risco da saída do gás. Contudo, para adições de manganês em excesso de 3% e 6%, para níveis de 0,1% e 0,23% de nitrogênio, respectivamente, diminui significativamente a temperatura crítica de pite, provavelmente devido ao aumento da probabilidade de inclusões de MnS que podem atuar com sítios de iniciação para pites de corrosão. Porém, a adição combinada de Mn e N em ligas modernas duplex melhoram a resistência à corrosão por pite e neutraliza os problemas singulares associados com o Mn (Gunn, 1997).

#### VI. Efeito do Cobre

O cobre apresenta boa condutividade térmica, elétrica. Sua presença aumenta a resistência à corrosão por via úmida, no entanto, provoca aumento na cinética de precipitação da fase sigma (Sedriks, 1996).

Segundo Gunn (1997), a adição de altos teores de cobre em aços inoxidáveis austeníticos reduz a taxa de corrosão em ambientes não oxidantes, como o ácido sulfúrico. Em algumas ligas duplex de 25%Cr, 1,5% Cu é adicionado para obter a ótima resistência à corrosão em meio a 70%  $H_2SO_4$  a 60°C, enquanto para HCl em ebulição, uma adição de 0,5% Cu diminui a dissolução e a taxa de corrosão em frestas. Em geral, a adição de cobre para uma aço inoxidável duplex é limitado em cerca de 2%, pois altos teores reduzem a ductilidade e pode levar ao endurecimento por precipitação da liga.

Além de aumento da resistência à corrosão, a adição de Cu permite o endurecimento por tratamento térmico (Weber, 1986).

O cobre é utilizado como elemento de liga em determinados aços inoxidáveis duplex para melhorar a resistência mecânica e usinagem (Charles e Verneau, 2000).

Como a solubilidade do cobre diminui rapidamente abaixo de 700° C, são formados precipitados deste elemento de liga na ferrita supersaturada. Isso tem sido evidenciado no refino da microestrutura, promovendo a nucleação da austenita (Soylu e Honeycombe, 1991).

Segundo Gunn (1997), o cobre tem sido instituído para melhorar a usinabilidade em materiais de baixo oxigênio e enxofre e pode levar ao endurecimento após a exposição a uma faixa de temperatura entre 300-600 °C.

### VII. Efeito do Tungstênio

O tungstênio favorece a formação da fase chi ( $\chi$ ), que é uma fase fragilizante. A cinética mais rápida da formação das fases intermetálicas  $\chi$  e  $\sigma$  é observada com tugstênio no aço inoxidável duplex, por este motivo seu efeito catalisador para formação da fase  $\chi$ . Três fatores contribuem para isso, os efeitos termomecânicos de energia livre de formação (Hertzman, Pettersson, Frisk e Jerwin, 2000), o efeito da fase  $\chi$  na nucleação, e o fato de que o aumento da variação da estabilidade permite formar fases intermetálicas a temperaturas elevadas, onde a difusão é mais rápida. Isto tem implicações práticas, em especial durante a soldagem. Experiências têm mostrado que a utilização de metais de enchimento de liga de tungstênio exigem insumos de calor inferior para evitar a formação de fases intermetálicas, levando a mais passes durante a soldagem, e como consequência, menor produtividade (Frye e Hoyt, 2001).

Adições de até 2% de tungstênio foram feitas para aços duplex para melhorar a resistência à corrosão por pite, ou seja, aumentar a faixa de passivação e reduzir a corrente de passivação. De forma similar, o tungstênio aumenta a resistência à corrosão em frestas em soluções aquecidas contendo cloreto. Isto ocorre devido à adsorção do tungstênio na camada passiva, sem modificação do seu estado oxidado. No entanto, em soluções de ácido clorídrico, o tungstênio parece passar pelo substrato para a película passiva, pela interação com a água para formar WO<sub>3</sub> insolúvel. Em soluções de cloreto neutro, o WO<sub>3</sub> interage com outros óxidos aumentando sua estabilidade e ligando-se ao substrato (Gunn, 1997), melhorando assim a resistência à corrosão por pite.

#### VIII. Efeito do Sílicio, Carbono, Fósforo, Titânio e Nióbio

O sílicio melhora a resistência à oxidação em altas temperaturas e atua de maneira análoga ao cromo. Seu efeito é benéfico quando na presença do molibdênio, caso atue sozinho, seu efeito na resistência à oxidação é prejudicial (HIGGINS, 1982).

O silício é benéfico para serviço em ácido nítrico concentrado, além de melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas. Aços inoxidáveis duplex de alto teor de silício (3,5 - 5,5%) têm sido desenvolvidos com maior resistência à corrosão por pite, e afirma uma imunidade a corrosão sob tensão. No entanto, como o Si geralmente aumenta a formação da fase sigma, é preferível diminuir sua adição para o nível de 1% (Gunn, 1997).

O carbono causa endurecimento e aumento da resitência mecânica da liga. Porém, associado ao cromo prejudica a resistência à corrosão. Para que se consiga manter os índices de resistência à corrosão, deve-se reduzir a presença de carbono a no máximo 0,03%, para que este não se combine com o cromo disponível, reduzindo localmente a concentração desse elemento (carbeto de cromo) e permitindo maior ataque corrosivo, comprometendo a inoxidabilidade, um fenômeno conhecido como sensitização (Sedriks, 1996).

A sensitização está ligada diretamente à precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão ou de interfase da matriz, fato que causa propagação dessa corrosão intergranular. Diz-se sensitizadas as estruturas nas quais está presente este fenômeno. Pode-se aplicar tratamento térmico ao material para redifundir o cromo para as regiões sensitizadas, ou ainda adicionar titânio ou nióbio (ou ainda tântalo) a aços com teor de C superior a 0,03%C, os quais agem de forma positiva contra a sensitização, já que geram carbonetos mais estáveis que os de cromo, impedindo a formação de regiões empobrecidas deste elemento (Sedriks, 1996).

O titânio e o nióbio apresentam uma importante função na manutenção da inoxidabilidade. Evitam a ocorrência da combinação do carbono com o cromo, evitando assim perda de resitência à corrosão. Além disso, pelo mesmo motivo, a soldabilidade é favorecida com a adição desses elementos (Sedriks, 1996).

De forma similar ao carbono o teor de enxofre e de fósforo é controlado, embora não sejam eliminados, já que a presença do enxofre é importante para a penetração do cordão de solda (Gunn, 1997). O fósforo fornece aos aços inoxidáveis boa usinabilidade (Higgins, 1982).

#### 2.1.2. Microestrutura

Os aços inoxidáveis duplex contêm uma mistura com grãos de ferrita (CCC) e austenita (CFC). A quantidade exata de cada fase é uma função da composição química e do tratamento térmico empregado. A microestrutura completamente ferrítica é formada durante a solidificação. A transformação parcial para austenita ocorre durante o resfriamento para produzir os precipitados de austenita na matriz ferrítica. Durante a laminação a quente e recozimento, a microestrutura conserva-se dentro do campo bifásico do diagrama Fe-Cr-Ni, constituindo-se de lamelas alternadas de ferrita e austenita. Os aços inoxidáveis duplex são processados por laminação a quente ou forjamento e laminação a frio por recozimento de recristalização conveniente, e têmpera para equalizar a proporção das duas fases. A Figura 2 apresenta a sequência usual de processamento dos aços inoxidáveis duplex (Reick, Pohl, Padilha, 1998).

O tratamento termomecânico é usualmente realizado em temperaturas entre 1000 e 1250°C. Nesta faixa de temperatura, os aços inoxidáveis apresentam um comportamento muito próximo do equilíbrio estável e metaestável, produzindo uma microestrutura lamelar com os grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, sendo de aproximadamente 35-55% de ferrita e 45-65% de austenita (Hedin, Massoud, Danoix, 1996).

Durante a deformação a quente, a matriz ferrítica é bastante dúctil, devido à ocorrência de recristalização dinâmica. Com o aumento da fração volumétrica da austenita, há aumento da resistência mecânica, e quando se forma a estrutura dúplex há redução de ductilidade, resultado da formação de cavidades em pontos triplos e interfaces ferrita/austenita, devido à grande diferença de comportamento mecânico mostrado por estas duas fases (Reick, Pohl, Padilha, 1998).



Figura 2: Desenho esquemático do processo de fabricação dos aços inoxidáveis duplex. Figura adaptada de: Hedin, Massoud, Danoix, 1996.

Ferrita - α Austenita - γ 400x

A Figura 3 representa a microestrutura de um aço inoxidável duplex.

Figura 3: Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex, SAF 2205 X 400 (Adaptada de: Nilsson, 1992). Nota-se: Ferrita (fase escura) e Austenita (fase clara).

Na Figura 4 podemos observar o diagrama de fases Cr-7Ni-4Mo-0.25N utilizando-se o cromo como variável (Sudman, Jansson, Andersson and Calphad, 1985). A composição da liga SAF 2507 é indicada por uma linha quebrada vertical. O aço se solidifica ferriticamente ocorrendo em seguida à formação da austenita, até que, abaixo de cerca de 1300 °C, uma estrutura duplex é completamente formada. Como as frações de fase ferrítica e austenítica podem ser calculadas, a relação entre as frações podem ser controladas através de uma seleção da temperatura de tratamento térmico adequado. Além disso, as leis da termodinâmica podem ser usadas para controlar o tratamento térmico de modo a dar uma resistência ao pite igual na ferrita e na austenita. Na verdade, a liga SAF 2507 foi o primeiro aço inoxidável duplex a ser projetado e otimizado utilizando termodinâmica. A termodinâmica baseada em computador é agora uma ferramenta padrão empregada por fabricantes de aço na concepção de novas ligas (Nilsson, 1992).



Figura 4: Diagrama de fases da liga SAF 2507, calculado utilizando a termodinâmica no programa de computador Thermocalc. A composição da liga SAF 2507 é indicada por uma linha tracejada (Adaptada de: Sudman, Jansson, Andersson and Calphad, 1985).

A estrutura ideal de um aço inoxidável duplex é naturalmente uma estrutura puramente austeno-ferrítica. No entanto, na prática, isso é muito difícil de alcançar, pois devido à adição dos diversos elementos de liga, há presença de inclusões e surgimento de fases intermetálicas na composição do duplex. Em particular, quando as dimensões do duplex são grandes, durante a soldagem, ou quando a taxa de resfriamento não pode ser totalmente controlada. Se o aço duplex é altamente ligado, ou seja, possui elevado teor de elementos de ligas, uma das situações anteriormente citadas é agravada. O caminho de diminuição da variação da temperatura através de campos de fase no diagrama de equilíbrio é perigoso. Vários obstáculos em termos de transformações de fase têm que ser contornados. Como mostrado na Figura 4, fases, como fase σ, Cr<sub>2</sub>N e fase  $\chi$  (Chi) são termodinamicamente estáveis a temperaturas inferiores a aproximadamente 1000 °C. A lista de fases secundárias observadas em aços inoxidáveis duplex é muita mais extensa, mas o Thermocalc e outros programas do mesmo tipo são suficientemente bem descritos termodinamicamente. É muito provável que algumas das fases não citadas sejam as fases de não equilíbrio. Por exemplo, a fase R é mais freqüente nas fases iniciais de precipitação em torno de 700°C e raramente é encontrado após envelhecimento. Sugere-se, portanto que a precipitação da fase R é energeticamente favorável devido à relação de orientação bem definida com a matriz ferrítica após a fase  $\sigma$  tornar-se gradualmente a fase dominante, devido a uma energia livre menor. A fase M23C6 é de interesse limitado devido à escassez de carbono no aço duplex moderno e, por conseguinte, a ausência de carbetos (Charles, Verneau, 2000).

A fase  $\chi$ , assim como a fase  $\sigma$ , é uma fase frágil e indesejável num aço inoxidável duplex por comprometer tanto a resistência à corrosão como a tenacidade. Sua presença está diretamente ligada à fase  $\sigma$ , particularmente no envelhecimento entre 600 °C e 700 °C por períodos de 6 a 10 horas. Possui microestrutura cúbica ordenada, de composição Fe – 25% Cr – 2% Ni – 15-20% Mo – 1% Mn (Charles, Verneau, 2000).

Carbetos tipo  $M_7C_3$  quando em temperaturas elevadas (em uma faixa de 950 °C a 1050 °C), precipitam preferencialmente nas interfaces ferrita ( $\alpha$ ) /austenita ( $\gamma$ ). Tal precipitação pode ser evitada se o resfriamento for conduzido em menos de dez minutos, ou seja, resfriamento rápido. Quando abaixo de 950 °C, o carbeto precipitado é o  $M_{23}C_6$ , podendo ser encontrado tanto nas interfaces ferrita/austenita como nas interfaces  $\alpha / \alpha e \gamma / \gamma$  (Charles, Verneau, 2000).

A fase R (Fe<sub>2</sub>Mo), também conhecida como Laves, é rica em molibdênio e precipita na maioria dos aços inoxidáveis duplex entre 550 °C e 700 °C. A fase  $\pi$ , composta por 28% Fe – 35% Cr – 3% Ni – 34% Mo, também surge na mesma faixa de temperatura da fase R e ambas as fases são indesejáveis pelo mesmo motivo que as fases  $\sigma$  e  $\chi$ , que fragilizam o aço inox duplex (Charles, Verneau, 2000).

No intervalo de 700 °C a 900 °C ou durante o resfriamento a temperatura de solubilização, devido ao aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis duplex, torna-se mais importante a precipitação dos nitretos de cromo na forma de Cr<sub>2</sub>N. Isso se dá devido à supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o resfriamento, causando a precipitação intergranular na ferrita. Para tratamentos isotérmicos a formação é preferencialmente na interface  $\alpha/\alpha$ , podendo ocorrer particularmente nas interfaces  $\alpha/\gamma$ , já que o cromo da ferrita tem bastante mobilidade e a austenita é rica em nitrogênio (Charles, Verneau, 2000).

A austenita e a ferrita secundárias diferem das fases iniciais presentes no material e podem se formar de duas maneiras distintas. Uma delas é através da formação de fases ricas em cromo, como as fases  $\chi$ , R,  $\pi$ , carbonetos e nitretos, ou no surgimento da fase  $\sigma$ . A outra maneira é através da redução da fração volumétrica da ferrita quando o envelhecimento ocorre entre 600 °C e 800 °C, buscando o equilíbrio entre ferrita e austenita nesta temperatura (Charles, Verneau, 2000).

No entanto, as fases  $\sigma$  e Cr<sub>2</sub>N desempenham um papel cada vez mais importante, visto que o risco de suas formações torna-se maior nos aços inoxidáveis duplex com alto teor de elementos de liga. A adição de cromo, molibdênio e nitrogênio aumenta a resistência à corrosão localizada, mas, ao mesmo tempo, cria um material que é cada vez mais difícil de produzir. Há de fato limites fundamentais a respeito de quanto cromo, molibdênio e nitrogênio que pode ser adicionado ao aço inoxidável duplex sem formação de Cr<sub>2</sub>N e fase  $\sigma$  enquanto os campos de fase correspondente irão se expandir. No entanto, é bastante provável que a produção, instalações e a nomeação das dimensões sejam limitadas na prática para o tratamento térmico e a redução da taxa de resfriamento à medida que se aumenta a adição de cromo, molibdênio e nitrogênio. Enquanto a fase  $\sigma$  e outras fases intermetálicas tendem a ser um problema durante o insuficiente resfriamento, nitretos de cromo se comportam de maneira oposta. Em particular, nitretos intergranulares em estado de não-equilíbrio, se formam provavelmente quando o resfriamento é tão rápido que não há tempo suficiente para o

nitrogênio escapar a partir da ferrita. Tal situação pode ocorrer durante a soldagem, seguida de resfriamento, quando eventualmente a ferrita torna-se supersaturada com nitrogênio e diminui a distância para a difusão e torna-se muito menor do que a dimensão dos grãos de ferrita. A Figura 5 mostra nitretos intergranulares em estado de não-equilíbrio formados no aço inoxidável super duplex SAF 2507 tratado a 1300° C por 20 min e, posteriormente, resfriado com a temperatura ambiente em água (têmpera). Nesta micrografia está evidente que a densidade de nitretos diminui perto do limite de fase. Isto é esperado no momento em que o nitrogênio em uma zona restrita ao limite de fase teve tempo suficiente para escapar para a austenita adjacente ao passo que o nitrogênio no interior do grão é preso. Para comparação, nitretos de cromo formados durante o envelhecimento isotérmico a 900°C são mostrados na Figura 6. Como mostrado, nitretos formados isotermicamente são frequentemente associados a uma austenita secundária avançando a partir da austenita primária entre os nitretos conformados a quente (Nilsson, Chai, 2009).



Figura 5: Grãos de ferrita nos quais nitretos de cromo (setas) são formados durante têmpera em água a partir de 1300°C. SAF 2507. Observe que há uma zona de esgotamento de nitretos de cromo no limite de fase (arquivo Sandvick).



Figura 6: Austenita secundária formada em um limite de fase austenita/ferrita após envelhecimento por 3 min a 900°C avançando fronteiras de fase, é presa por nitretos de cromo, que se formaram simultaneamente com a austenita secundária (arquivo Sandvick).

Há uma interação bastante complicada entre as fases secundárias no aço inoxidável duplex. O início de formação da fase  $\chi$  na faixa de temperatura 700-900 °C torna-se um precursor da fase  $\sigma$ . A ferrita e a fase  $\chi$  são cúbicas com parâmetros de rede diferentes por um fator próximo de 3. Como consequência, a fase  $\chi$  mostra uma relação de orientação cubo-cubo com matriz ferrítica e com pequenas deformações de forjamento e, portanto, nucleia facilmente. Isso se reflete no padrão de difração mostrado na Figura 7. Ao contrário da fase  $\chi$  a fase  $\sigma$ , com uma estutura cristalina tetragonal, nucleia com alguma dificuldade. Com observações no SAF 2507, parece muito provável que a  $\sigma$  seja a fase mais estável termodinamicamente, já que por vezes a fase  $\chi$  esteja ausente após longo envelhecimento. No entanto, a fase  $\chi$  aparentemente serve como um sítio de nucleação para  $\sigma$  (Figura 8), reforçando assim a cinética do processo de precipitação (Nilsson, Chai, 2009).

O tungstênio favorece a formação da fase  $\chi$  (Hertzman, Huhtala, Karlsson, Nilsson, 1997). Por este motivo, a cinética de formação é mais rápida para as fases intermetálicas  $\chi \in \sigma$  observada no aço inoxidável duplex quando o tungstênio aparece com elemento de liga, tem portanto efeito catalisador de formação da fase  $\chi$ . Três fatores contribuem para isso, os efeitos termodinâmicos de energia livre de formação, o efeito da nucleação da fase  $\chi \in \sigma$  fato de que o aumento da variação da estabilidade permite a formação de fases intermetálicas em altas temperaturas onde a difusão é mais rápida. Isto tem implicações práticas, em especial durante a soldagem. A utilização de metais de enchimento em ligas de tungstênio requer menor gasto de calor para a formação de fases intermetálicas, levando a mais passes na soldagem multi-passe e, consequente menor produtividade (Hertzman, *et al.*, 2000; Frye, *et al.*, 2001; Cahn, 1968).



Figura 7: Padrão de difração de elétrons obtidos da fase χ mostrando a relação de orientação cubocubo <001> χ // <001> α com ferrita e desorientação do parâmetro de rede de cerca de 33%. (Arquivo Sandvik).



Figura 8: A nucleação da fase σ é facilitada na presença da fase χ. A figura mostra a fase σ em um limite de fase entre a ferrita (à direita), a austenita (à esquerda) e a fase χ precipitada (Arquivo Sandvik).

A presença de apenas 3% em volume da fase  $\sigma$  na microestrutura faz com que a energia absorvida em um ensaio de impacto seja reduzida de 200J (ou 220J) para aproximadamente 15J à temperatura ambiente. O efeito fragilizante desse intermetálico é bastante pronunciado, pois trata-se de um microconstituinte duro (aproximadamente 800HV) e precipita normalmente na forma de uma rede contínua, principalmente em temperaturas até 940°C (Martins, 2006).

Após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água a microestrutura torna-se totalmente bifásica, dissolvendo completamente a fase sigma e outros componentes secundários que aparecem em menores proporções, como pode ser visto na Figura 9 (Martins, Casteletti, 2009).



Figura 9: Micrografia eletrônica de varredura do material após solubilização a 1060°C (Martins, Casteletti, 2009).

A micrografia eletrônica mostra apenas a presença de duas fases na microestrutura e não foram encontradas fases secundárias, bem como compostos intermetálicos, precipitados nas interfaces ferrita/austenita e tampouco nos contornos de grãos de ferrita.

A microestrutura correta desse tipo de aço, após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água, não deve conter precipitados secundários, sejam eles fases carbônicas ou compostos intermetálicos. Metalurgicamente, espera-se apenas

duas fases: a ferrita e a austenita, apresentando um balanceamento quantitativo proporcionalmente equilibrado (Martins, Casteletti, 2009).

#### 2.1.3. Propriedades

### I. Soldabilidade

Os aços inoxidáveis duplex são fabricados para terem excelente soldabilidade, porém, como todo material especial, estes aços requerem cuidados especiais para manterem as propriedades e resistência mecânica. Processos de soldagem a arco convencionais podem ser usados na soldagem do duplex (Modenesi, 2001).

Processos com uma fonte de energia de alta densidade, como feixe de elétrons e laser, tem a sua aplicação limitada, assim como soldagem por resistência e soldagem por atrito. Nestes casos a precipitação da austenita é impedida devido as altas velocidades de resfriamento da junta (Modenesi, 2001).

Em particular, um resfriamento muito rápido potencializa um teor mais elevado de ferrita e a precipitação de nitretos de cromo na ZTA (zona termicamente afetada) e ZF (zona fundida), isto prejudica a tenacidade e a resistência à corrosão da solda. Por outro lado, um resfriamento muito lento e manutenção em tempos muito longos a temperatura a cerca de 1000 °C e 600 °C pode levar a precipitação de compostos intermetálicos, o que também prejudica as propriedades mecânicas e químicas da solda. Assim, o controle da energia de soldagem e da temperatura de pré-aquecimento é muito importante para estes materiais. Para reduzir a quantidade de ferrita na ZF, o uso de uma mistura Ar-N<sub>2</sub> como gás de proteção é comum (Modenesi, 2001).

#### II. Propriedades Mecânicas

O comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex está intimamente relacionado com a característica de cada fase, por isso o balanceamento entre as frações volumétricas de austenita e ferrita deve estar próximo de 50% para cada uma das fases, a fim de se maximizar as propriedades mecânicas (Senatore, Finzetto, Perea, 2007).

Os aços inoxidáveis duplex refletem as propriedades mecânicas individuais das fases ferrita e austenita, particularmente da fase ferrítica. Para aproximadamente o

mesmo conteúdo intersticial, analisando aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, geralmente os ferríticos apresentam maior limite de escoamento que os aços austeníticos. O limite de escoamento dos aços inoxidáveis ferríticos também exibe maior dependência da temperatura que os austeníticos. A ferrita, portanto tem o efeito de crescimento de limite de escoamento quando combinada a austenita para formar um aço inoxidável duplex, especialmente a baixas temperaturas (Magnabosco, 2001).

Esse tipo de aço tem comportamento superplástico, indicado pelas grandes e uniformes deformações às quais podem estar sujeitas, sem a formação de estricção em temperaturas próximas à metade da temperatura de fusão dos mesmos. A superplasticidade estrutural é causada pela presença de uma estrutura muito refinada, obtida durante a transformação de parte da fase ferrítica para a formação de fase austenítica/ferrítica (Sedriks, 1996).

As diferentes microestruturas são determinadas pela composição química e histórico termomecânico. Durante a deformação a quente, a matriz ferrítica é bastante dúctil, devido à ocorrência de recristalização dinâmica. Com o aumento da fração volumétrica de austenita, há um aumento da resistência mecânica, e quando se forma a estrutura duplex há redução da ductilidade, resultado da formação de cavidades em pontos triplos e interfaces ferrita/austenita, devido a grande diferença de comportamento mecânico mostrado por estas duas fases (Magnabosco, 2001).

Os aços inoxidáveis duplex apresentam elevada resistência ao impacto na temperatura ambiente (25 °C). Sua tenacidade está limitada à fração volumétrica e distribuição da ferrita. Com uma fração volumétrica de austenita da ordem de 40% obtêm-se prevenção efetiva do crescimento de trincas. Desta forma, a orientação e morfologia da estrutura duplex são importantes na avaliação da tenacidade. Resultados de ensaios de impacto demonstram que os aços duplex apresentam boa tenacidade (Solomon e Devine, 1984).

Um endurecimento devido à presença de 50-60% em volume de ferrita em um aço duplex é observado quando comparado a materiais austeníticos e ferríticos com aproximadamente a mesma composição de ferrita e austenita encontradas em um determinado aço duplex. O limite de escoamento do duplex encontra-se entre o da austenita e da ferrita, porém mais próximo do limite de escoamento da ferrita, diferente de uma simples regra de mistura. Acredita-se que o endurecimento extra é ganho

também devido ao refinado tamanho de grão da microestrutura duplex comparado com os grãos grosseiros das fases separadas, ferrita e austenita (Solomon e Devine, 1982).

A dependência da temperatura, na faixa acima de 300 °C, para o limite de escoamento do aço duplex rico em ferrita é equivalente ao limite de escoamento para a ferrita pura. Os aços inox duplex e ferríticos apresentam suas principais propriedades reduzidas para temperaturas acima de 300 °C. E o limite de escoamento aumenta com o aumento da porcentagem volumétrica da ferrita. No entanto, ocorre o inverso com limite de resistência, que diminui com o aumento da porcentagem volumétrica da ferrita (Solomon e Devine, 1982).

O desenvolvimento de trincas de clivagem na fase ferrítica não somente reduz a ductilidade, mas também reduz extremamente a tenacidade, pois aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil (Solomon e Devine, 1982).

O aço inoxidável duplex mais conhecido é o SAF 2205 (UNS S31803), que possui ampla utilização nas indústrias químicas, de óleo, gás, papel e celulose, e aplicado principalmente em evaporadores, dutos e tanques de condução e em armazenamento de material corrosivo. A composição química típica desse material é 22% Cr – 5% Ni – 3% Mo – 0,15% N – 0,02% C (Eckenrod e Rivlin, 1985). Possui limite de resistência à tração de 760 MPa, limite de escoamento próximo de 520 MPa, praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como AISI 304 e AISI 316 e alongamento em 50 mm superior a 32% (Sedriks, 1996). Além disso, sua resistência à corrosão supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono (Magnabosco, 2001).

Muitos autores mencionam a possibilidade de soldagem no aço SAF 2205 sem prejuízo nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Sua utilização em condições criogênicas, no entanto, não é possível por apresentar transição gradual de comportamento (Magnabosco, 2001).

Segundo Magnabosco (2001), as propriedades mecânicas mínimas dos aços inoxidáveis duplex são descritas: no caso do SAF 2205, apontam o limite de escoamento mínimo de 450 Mpa, limite de resistência mínimo de 620 Mpa e alongamento mínimo em 50 mm de 25%. Além disso, denominam o aço SAF 2205 como a segunda geração, pelo alto teor de nitrogênio e baixo teor de carbono, e afirmam ser possível a manutenção da tenacidade, resistência mecânica e resistência à corrosão,

mesmo após procedimentos de soldagem, fazendo deste aço um dos duplex mais utilizados até mesmo em condições de clima árticos.

De acordo com Magnabosco (2001), a correta escolha dos parâmetros de soldagem (fornecimento de energia, atmosfera protetora, material de adição e seqüência de soldagem) pode produzir juntas soldadas de propriedades equivalentes a do metal de base, sem prejuízo a tenacidade. Tal fato amplia o universo de utilização dos aços duplex, e é responsável pela extensa utilização destes.

O aço inoxidável duplex apresenta limite de resistência à fadiga na ordem de 285 Mpa (tensão máxima de tração), ou 63% de limite de escoamento. Por outro lado, no caso de fases precipitadas existentes neste aço (como sigma ou  $\alpha$ ', que se formam respectivamente a 700°C – 900°C e 400°C – 500°C), ocorre grande variação de tenacidade, com redução dos níveis de energia absorvida em ensaios de impacto. A precipitação de fases no material, como a fase sigma, gera aumento da resistência mecânica, como pode se notar nos ensaios de dureza de amostras com presença desta fase, porém causa grande fragilização, com redução da ductilidade e da tenacidade à fratura. Na Figura 10 pode se observar a relação inversa da dureza e da tenacidade de acordo com tempo de envelhecimento das amostras de aço SAF 2205 a 850°C.



Figura 10: Propriedades mecânicas do aço SAF 2205 após envelhecimento a 850°C, que leva a formação de fase sigma com aumento gradativo de sua fração volumétrica com o tempo de envelhecimento, adaptado de THORVALDSSON *et al.* (1984).

Estudos recentes mostraram que a fratura frágil em aços inoxidáveis duplex ocorre para frações volumétricas de fases sigma superiores a 5% e que as frações volumétricas inferiores a 2% não impedem a ocorrência de fratura dúctil em ensaio *Charpy* (Magnabosco, 2001).

A Figura 11 ilustra os resultados obtidos no ensaio de impacto para a liga 316L, bem como para três qualidades de dúplex: UNS S32304 (SAF 2304), UNS S31803 (SAF 2205) e UNS S32750 (SAF 2507). Nota-se que a temperatura de transição dúctilfrágil para os aços dúplex está em torno de -50°C, enquanto a liga 316L não apresenta esse fenômeno. A transição dúctil-frágil dos duplex é característica da fase ferrítica.



Figura 11: Resistência ao impacto dos aços inoxidáveis duplex e 316L. Ensaio Charpy, corpos de prova de seção 10 mm x 10 mm x 50 mm, e entalhe em V. Os ensaios foram realizados na direção transversal à direção de laminação (Adaptada de Charles, 1991).

Quanto à dureza, esta tem sido usada como uma medida indireta da fase  $\sigma$  que é uma fase intermetálica fragilizante (Okamoto, 1992). A dureza obedece a uma lei da mistura direta referente às fases ferrítica e austenítica, o que implica que o parâmetro de dureza é relativamente insensível à presença de fase  $\sigma$ . Usando a dureza como uma medida indireta da fase  $\sigma$  pode-se levar a resultados enganosos sobre seu efeito em propriedades mecânicas. Por exemplo, 4% da fase  $\sigma$  levam a uma resistência ao impacto abaixo de 27 J, mas não é capaz de aumentar a dureza significativamente. Portanto, é recomendável que os valores absolutos da quantidade de fase  $\sigma$  determinados por análise de imagem sejam usados para correlacionar a sua influência nas propriedades mecânicas (Nilsson e Chai, 1992).

#### **III.** Propriedades Físicas

Segundo Gunn (1997), aços inoxidáveis duplex têm baixos coeficientes de expansão térmica, similares aos aços ao carbono. Entretanto, podemos observar na Figura 12 que os valores não são exatamente similares e sim aproximados, porém o coeficiente de expansão térmico dos aços duplex são maiores do que dos aços carbono. Gunn (1997) diz que isto reduz a necessidade de juntas de dilatação e torna as ligas duplex adequadas para condições de ciclos térmicos. Além disso, a condutividade térmica dos aços duplex é maior do que para os austeníticos e isso, combinado com a maior resistência mecânica permite que os aços duplex sejam indicados para diversas aplicações, tais como em vasos de pressão e tubulações. Finalmente, como aços inoxidáveis duplex contêm cerca de 50% de ferrita, eles mostram um grau de magnetismo, mas a um nível insuficiente para prevenir a fixação mecânica durante a usinagem.

A Tabela 2 apresenta as principais características físicas dos aços inoxidáveis duplex estabelecendo um comparativo com as propriedades físicas dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

	UNS	Calor l	Específico	J/kg °C	Condutibilidade Térmica W/m °C			
Material		20°C	200°C	400°C	20°C	200°C	400°C	
Ferrítico	S43000	460	540	580	17	22	23	
Austenítico	S30400	480	510	540	14	17	20	
	S32304	490	530	590	16	18	21	
Duplex	S31803	480	530	590	17	17	20	
	S32750	480	530	580	17	17	20	

Tabela 2: Propriedades Físicas (Adaptada de Gomes, Viñas, Vatavuk, 1999).

Na tabela acima, nota-se que os aços duplex apresentam comportamento intermediário entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A condutibilidade térmica dos aços inoxidáveis duplex é maior do que dos aços inoxidáveis austeníticos (Gomes, Viñas, Vatavuk, 1999).

A Figura 12 apresenta a comparação entre os coeficientes de expansão térmica do aço inoxidável duplex com os das ligas austeníticas AISI 316L e AISI 304L e um aço ao carbono.



Figura 12: Expansão Térmica x 10<sup>-6</sup>, por °C (30-100°C) (Adaptada de Gomes, Viñas, Vatavuk, 1999).

Devido à presença da fase ferrítica, os aços inoxidáveis duplex possuem menor coeficiente de expansão térmica que os austeníticos, fazendo com que estas ligas apresentem comportamento próximo ao dos aços carbono.

### 2.1.4. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex apresentam excelente resistência à corrosão localizada em meio com elevados teores de cloretos em altas temperaturas. Entretanto apresentam características peculiares no que se refere às suas condições de conformação, a quente e a frio, e de soldagem, seja de fabricação ou de reparo. Existe a
possibilidade de formação de fases intermetálicas que podem comprometer suas propriedades mecânicas e ainda a resistência à corrosão (Farias, 2010).

A resistência à corrosão é determinada pela capacidade que esses aços têm de se passivar e permanecer neste estado no ambiente a que estiver exposto. Esta propriedade está relacionada, principalmente, aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia das inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência (Waldén *et al.*, 1994; Fontana *et al.*, 1967; Nicholls *et al.*; 1994 e Sandvick Steel; 1999).

Os mecanismos de corrosão mais comuns nos aços duplex são: corrosão por pite, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio, porém, em geral, os aços inoxidáveis duplex apresentam boa resistência aos diversos mecanismos de corrosão (Nicholls, 1994).

Os mais importantes elementos de liga no que diz respeito às propriedades de corrosão localizada nos aços inoxidáveis duplex são Cr, Mo e N, enquanto o Ni atua como estabilizador da fase austenítica. No entanto, esses elementos não estão distribuídos uniformemente nas duas fases, com Cr e Mo enriquecidos na ferrita e Ni e N na austenita. Em particular, o nitrogênio está quase inteiramente presente na austenita. Em séries iniciais, a fase austenítica tendia a ser preferencialmente atacada, mas em aços duplex modernos, com maior teor global de nitrogênio, foi possível equilibrar a resistência à corrosão das duas fases (Gunn, 1997).

Nos aços inoxidáveis austeníticos, assim como nos ferríticos, os elementos de liga estão distribuídos em uma única fase, fazendo com que a resistência à corrosão destes aços seja relativamente homogênea. Nos duplex, no entanto, caso uma das fases apresente menor resistência à corrosão, esta determinará o comportamento do material. Embora a concentração dos elementos de liga seja diferente nas fases ferrítica e austenítica, os aços inoxidáveis duplex modernos possuem apurado balanceamento de elementos de liga em ambas as fases, conduzindo as propriedades de corrosão de forma bastante equilibrada para as duas fases (Fontana e Greene, 1967).

A concentração crítica de cromo dos aços inoxidáveis duplex permite a formação de um filme de óxido amorfo, fino e protetor que isola a liga do meio ambiente, chamado de "película passiva" (Solomon e Devine, 1982).

#### I. Aspectos Gerais da Corrosão

Corrosão metálica é a transformação de um material metálico pela sua interação química ou eletroquímica em determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia (Generoso, 2008).

Segundo Gentil (1996), considera-se como oxi-redução todas as reações químicas que consistem na cessão ou na recepção de elétrons. Pode-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância ou um oxidante, existente no meio corrosivo.

O fenômeno da corrosão em metais envolve uma grande variedade de mecanismos. No entanto, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que é uma das de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal (Wolynec, 2003).

A corrosão em meios aquosos é caracterizada por processos essencialmente eletroquímicos. Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento das partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. Deste modo, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica, ocorre esta passagem de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica em sua natureza (Wolynec, 2003).

A corrosão generalizada é pouco discutida nos aços inoxidáveis duplex, uma vez que em muito se assemelha à encontrada nos aços austeníticos e ferríticos. Por vezes, menciona-se sobre os efeitos galvânicos que podem surgir do contato elétrico entre as fases de composição química diferentes, no entanto, tais efeitos só se manifestam sob circunstâncias muito especiais, como por exemplo, quando há polarização em determinados meios aquosos. Em determinados potenciais pode acontecer dissolução das duas fases, aumentando-se o potencial, pode ocorrer dissolução ativa da austenita e passivação da ferrita, por exemplo. No entanto, o ataque seletivo a uma das fases não deve ser consequência do par galvânico formado, mas sim dos diferentes comportamentos eletroquímicos das duas fases (Magnabosco, 2001). Em soluções aquosas que continham íons Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou Γ, a taxa de corrosão em aços inoxidáveis têm um drástico aumento, ocorrendo em potenciais mais baixos que o potencial transpassivo (Solomon e Devine, 1982).

De acordo com Nunes (1982), os principais meios corrosivos e seus respectivos eletrólitos são:

- Atmosfera: o ar contém umidade, sais em suspensão (especialmente na orla marítima), gases industriais (especialmente gases de enxofre), poeira, entre outros. O eletrólito constitui-se da água que condensa na superfície metálica, na presença de sais ou gases de enxofre.
- Solos: contêm umidade e sais minerais. Alguns solos apresentam também, caracteríticas ácidas ou básicas. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos.
- Águas naturais (rios, lagos e do subsolo): estas águas podem conter sais minerais, eventualmente ácidos ou bases, resíduos industriais, poluentes diversos e gases dissolvidos. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos.
- Água do mar: estas águas contêm uma quantidade apreciável de sais.
  Uma análise da água do mar apresenta em média os seguintes constituintes em gramas por litro de água.

agua (Auaptado de Mulles, 1962).				
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	18,9799			
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2,6486			
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,1397			
Brometo (Br <sup>-</sup> )	0,0646			
Fluoreto (F <sup>-</sup> )	0,0013			
Ácido Bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0,0260			
Sódio (Na <sup>+</sup> )	10,5561			
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	1,2720			
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,4001			
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,3800			
Estrôncio (Sr <sup>2+</sup> )	0,0133			

Tabela 3: Constituintes que se apresentam em média na água do mar em gramas por litro (g/l) de água (Adaptado de Nunes, 1982).

A água do mar, em virtude da presença acentuada de sais, é um eletrólito por excelência. Outros constituintes como gases dissolvidos, podem acelerar os processos corrosivos.

 Produtos químicos: os produtos químicos desde que em contato com a água ou com umidade e formem um eletrólito, podem provocar corrosão eletroquímica.

### II. Corrosão por Pite

Todos os elementos de liga, em graus variados, afetam a resistência ao pite de aços inoxidáveis duplex em ambientes com cloretos, mas os elementos principais são Cr, Mo e N (Gunn, 1997).

No caso particular dos aços inoxidáveis, algumas expressões matemáticas relacionam a influência de elementos de liga na resistência à corrosão por pites (Bernhardsson, 1991). O equivalente a resistência por pite ou PRE (*pitting resistance equivalent*) é a fórmula mais usada industrialmente. Trata-se de uma expressão simples que permite comparar de maneira genérica a resistência à corrosão de diversos aços inoxidáveis (Senatore, Finzetto e Perea, 2007).

$$PRE = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$$

A Equação (1) é indicada para os aços inoxidáveis austeníticos e pode ser empregada na comparação entre estes e os aços inoxidáveis duplex.

Apesar da boa correlação entre as expressões do PRE e resultados de diversos ensaios de corrosão, estas devem ser usadas qualitativamente, visando somente estabelecer um ranking aproximado entre diferentes aços. No caso dos aços duplex, é necessário considerar a resistência à corrosão por pite das duas fases, haja vista que há diferença dos elementos de liga presentes na austenita e na ferrita (Senatore, Finzetto e Perea, 2007).

A Tabela 4 apresenta o PRE para alguns aços inoxidáveis.

AISI/UNS	%Cr	%Mo	%N	PRE	Microestrutura
304L	18	-	-	18	Austenita
316L	17	2,2	-	24	Austenita
S 32304	23	-	0,1	25	Duplex
S 31803	22	3,1	0,2	35	Duplex
\$32750	25	4,0	0,3	43	Duplex

Tabela 4: PRE de alguns aços inoxidáveis (Adaptada de Fontana e Greene, 1967).

Segundo Gunn (1997), o início da corrosão compreende quebras locais da camada superficial passiva. Para aços duplex, bem como para aços austeníticos, as condições de superfície, como por exemplo, moagem, decapagem, sujeira, trabalho a frio, entre outras, têm influência mais acentuada em ambientes onde ocorre corrosão generalizada, do que em ambientes contendo cloretos. A resistência ao pite é ainda mais influenciada por fatores como tamanho de grão, distribuição de inclusão e possível precipitação de fases intermetálicas. Por estas razões, certo grau de conservadorismo deve ser acomodado para os resultados de laboratório e fabricação local, onde condições controladas não podem ser cumpridas.

A ordem de classificação de diferentes duplex e austeníticos pode ser obtida a partir de dados padrão de laboratório. Como esperado, a resistência melhorada é obtida em aços alta liga e ligas modernas, o melhor desempenho é apresentado em aços com adição de nitrogênio do que em aços com baixo teor de nitrogênio, ou seja, aços duplex como S31500, S32304 e S32900. Além disso, o S32304 tem resistência similar ao aço austenítico S31603, enquanto as ligas superduplex, por exemplo, S32750, são comparáveis aos austeníticos com 6%Mo, por exemplo, S31254 (Gunn, 1997).

Fases secundárias podem influenciar adversamente nas propriedades de corrosão. Embora a fase  $\sigma$  seja altamente indesejável, é importante ressaltar que aços inoxidáveis duplex, como SAF 2507 e SAF 2906 podem tolerar 0,1-0,5% de fase  $\sigma$ , sem efeitos visíveis sobre a resistência à corrosão por pite. No entanto, quando a porcentagem em volume atinge um nível de cerca de 1% uma influência prejudicial é observada para ambas as ligas. A porcentagem de fase  $\sigma$  abaixo de 0,5% é perfeitamente aceitável, visto que a corrosão por pite é a principal preocupação. Deve ser salientado, no entanto, que a resistência ao impacto é muito mais vulnerável a fase  $\sigma$ . Uma

importante conclusão pode ser tirada disto, como frações de baixo volume de fase  $\sigma$  (fases secundárias em geral) são difíceis de quantificar metalograficamente, é preferível centrar-se em uma discussão sobre a aplicabilidade em propriedades desejadas, em vez de frações de volume absoluto da fase intermetálica (Nilsson e Chai, 1997).

#### III. Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (CST), é um processo resultante da ação simultânea de um meio corrosivo específico e tensões de tração residuais ou aplicadas. Nos aços inoxidáveis este é o mecanismo de corrosão responsável pelo maior número de falhas na indústria (Sedriks, 1996).

A CST ainda continua como uma limitação para a utilização dos aços inoxidáveis sob tensões aplicadas ou residuais, em vários ambientes corrosivos. Soluções aquosas a temperatura elevada contendo cloreto são apontadas como ambientes corrosivos, onde a susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável austenítico é esperada. Além disso, quando o aço duplex (austeno-ferrítico) está envolvido, a influência da fase ferrítica deve ser considerada. Neste caso, a hipótese da contribuíção do hidrogênio no processo de corrosão não pode ser desconsiderada (Jambo e Gomes, 2004).

Os principais meios onde a CST ocorre são: soluções neutras em temperaturas elevadas ou soluções ácidas contendo cloreto, ácido politiônico ( $H_2S_nO_4$ ), ambientes cáusticos e meios contendo  $H_2S$  (Sedriks, 1996).

Aços austeníticos padrão são suscetíveis à corrosão sob tensão (CST). O problema pode ser atenuado com adições de níquel (30% ou mais), mas o níquel é caro e não é empregado, a menos que necessário. Aços super duplex são menos sensíveis a CST, apesar do fato do teor de níquel nestes aços ser moderado. O tempo de fratura de dois aços inoxidáveis austeníticos (tipo 304L e 316L) e o aço duplex SAF 2304 em uma solução de 45% MgCl<sub>2</sub> a 150 ° C é plotado na Figura 13 como função da tensão aplicada normalizada (tensão aplicada dividida pela resistência à tração) (Nilsson *et al.,* 1992). A mesma classificação também é válida se a tensão normalizada com relação à resistência à tração for usada como no exemplo mostrado no diagrama mostrado na Figura 13. Com isso, pode ser inferido que a resistência à CST, na presença de cloretos não é apenas uma função do maior limite de resistência à tensão no aço duplex. A

estrutura duplex e sua sinergia entre as duas fases é vantajosa para a resistência à corrosão sob tensão. Esta propriedade é explicável, pelo menos em parte, pelo pequeno tamanho efetivo de grão e ramificações de trincas ocorrendo nos limites de fase (Figura 14). No que diz respeito à CST em soluções contendo cloreto, a classificação dos duplex se diferencia dos outros aços inoxidáveis. Os testes em solução de NaCl são mais adequadas para a disposição de vários aços duplex, por causa da boa correlação entre o conteúdo de liga e resistência à CST (Arquivo Sandivik).



Figura 13: Tempo de fratura versus corrosão sob tensão em condição normalizada de corrosão para SAF 2304 em comparação com aços austeníticos 304L e 316L. Resultados de testes de carga constante em 45% MgCl2 aerada a 150 °C (Adaptada de Nilsson *et al.*, 1992).



Figura 14: Uma trinca de corrosão induzida por tensão em SAF 2507 (Arquivo Sandvik).

De acordo com Senatore *et al.* (2007), existem diferenças entre os mecanismos de corrosão nos diversos meios e estes são bastante complexos e não há ainda um mecanismo universal estabelecido. Porém o resultado de processo corrosivo é sempre o mesmo, a formação de trincas, transgranulares ou intergranulares, geralmente em uma superfície até então aparentemente intacta.

Independente do mecanismo atuante, a CST envolve três estágios. O estágio inicial consiste em um ataque corrosivo lento que gera um concentrador de tensões. O segundo estágio corresponde ao crescimento lento da trinca, a partir dos danos causados pela corrosão no primeiro estágio. Neste estágio, a propagação da trinca ocorre por efeito combinado da tensão e da corrosão, com consequente aumento na intensidade de tensão na extremidade da trinca. No terceiro estágio, há continuidade da propagação da trinca unicamente pela ação da tensão de tração, devido à redução de espessura do componente (Senatore, Finzetto e Perea, 2007).

O efeito benéfico da microestrutura de duas fases é conhecido desde o início dos aços inoxidáveis duplex. Para a microestrutura rica em austenita concluiu-se que a ferrita protege a austenita contra a corrosão sob tensão. Como a ferrita tem um menor potencial de corrosão em solução acidificada (hidrolisada), uma vez que uma trinca na austenita atinge a ferrita, o potencial misto no interior da trinca é diminuído e a austenita

é protegida. Esta explicação segue a teoria da corrosão galvânica, mas requer uma queda de potencial entre a trinca e a superfície externa e assim assume que a trinca pode se comportar como um sistema eletroquímico relativamente isolado (Gunn, 1997).

A extensão da separação da liga, e assim a resistência à corrosão sob tensão, também está ligada ao equilíbrio de fases. Cerca de 15% da fase secundária constitui a realização de uma rede interconectada, de tal forma que uma trinca pode passar inteiramente através da fase secundária. Como o teor da fase secundária aumenta, a propagação da trinca torna-se mais determinada pelas caracteríticas desta fase até que outro limite seja atingido em um nível de 50%, o que pode estar relacionado com a resistência máxima para propagar uma trinca planar através da fase 'frágil' (Gunn, 1997).

Entretanto, segundo Gunn (1997), em ligas duplex modernas, onde há uma proporção quase igual das duas fases, trincas podem ocorrer preferencialmente na fase ferrítica, ou através de ambas as fases. Pode parecer surpreendente que a resistência à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis ferríticos seja considerada elevada, enquanto que a susceptibilidade dos austeníticos seja conhecida, devido ao maior teor de Ni.

Contudo, a ferrita na microestrutura duplex contém pelo menos 3%Ni, em comparação ao ferríticos comuns que são em grande parte livres de níquel. No entanto, não impede que a fase ferrítica nas ligas duplex sejam susceptíveis a corrosão sob tensão (Gunn, 1997).

Como dito anteriormente, há uma grande variedade de mecanismos propostos para explicar a CST nos aços inoxidáveis. Entre as teorias mais comuns para meios contendo cloreto destacam-se modelos apoiados em reações de dissolução anódica, que propõem que a CST é causada por algum tipo de penetração ou ruptura do filme passivo, seguida de dissolução anódica do metal exposto. Porém, estes mecanismos referem-se a aços monofásicos. Para os duplex o mecanismo pode ser diferente ou ainda uma combinação das teorias de dissolução anódica e fragilização por hidrogênio. (Senatore, Finzetto e Perea, 2007).

# IV. Fragilização pelo Hidrogênio (Corrosão Sob Tensão Induzida pelo Hidrogênio - CSTIH)

A fragilização (ou empolamento) pelo hidrogênio ocorre quando o hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente e em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular, H<sub>2</sub>, exercendo pressão e originando a formação de bolhas (Gentil, 1996).

Segundo Nilsson *et al.* (1997), aços inoxidáveis duplex foram encontrados sofrendo tricamento induzido pelo hidrogênio, com proteção catódica em componentes submarinos durante os últimos 10 anos. A corrosão sob tensão induzida pelo hidrogênio é um processo que envolve a iniciação e a propagação de trinca. A iniciação da trinca começa com a formação de poros e vazios de hidrogênio tanto nos contornos de grão ferríticos quanto nos limites de fase, dependendo da liga (Figura 15). Este é um processo governado pela difusão do átomo de hidrogênio. Devido à desordem dos limites de fase do cristal, a difusão dos átomos de hidrogênio podem se acumular nestes limites, levando a formação de poros e vazios em combinação com as concentrações de tensões que aumentam ainda mais o acúmulo de hidrogênio. Quando a pressão hidrostática ou a concentração de tensão no vazio atinge um valor crítico, o vazio pode tornar-se pequenas fissuras, ou seja, a iniciação da trinca (Figura 15-b).



Figura 15: Trinca de iniciação em SAF 2507-L (a) e SAF 2906 (b) durante o teste CSTIH; (a). Poros no contorno de grão da ferrita, (b). Poros e pequenas fissuras nos limites fase (Nilsson *et al.*, 1997).

Nestas duas ligas duplex (SAF 2507, 25Cr7Ni4Mo0.3N e SAF 2906, 29Cr6Ni2Mo0.4N) há comportamentos diferentes para a iniciação da trinca. Depende das condições de tensão e da microestrutura. A Figura 16 mostra mapas EBDS da liga SAF 2507 (Figura 16-a) e SAF 2906 (Figura 16-b) após o teste de CSTIH. A SAF 2507 tem uma alta densidade de deslocamento evidenciado pela alta densidade de contornos de grão de baixo ângulo na fase ferrítica e nos limites de fase, enquanto que na SAF 2906 os deslocamentos estão mais concentrados nos limites de fase. Isto verifica indiretamente as interações entre os átomos de hidrogênio e deslocamentos nos dois materiais. Como a tensão aplicada no SAF 2906 foi maior do que a resistência ao escoamento do material, a formação de deslocamento empilhado ao longo pode causar concentração de tensão nos limites de fase, induzindo, eventualmente a CSTIH. Isto significa que a CSTIH pode ser resultado de uma interação entre hidrogênio, microestrutura e pressão/tensão nas amostras (Nilsson e Chai, 1997).



Figura 16: Estrutura de fase austenítica (vermelha) e ferrítica (azul) após o teste CSTIH. As linhas verdes são os contornos de grão de baixo ângulo (2-10 graus); (a). SAF 2507, (b) SAF 2906 (Nilsson *et al.*, 1997).

De acordo com Jambo *et al.* (2004), a fragilização pelo hidrogênio de aços inoxidáveis duplex em ambientes contendo  $H_2S$  é relatada por Moraes (1994). Segundo Moraes (1994), a iniciação e a propagação da trinca ocorrem predominantemente na fase ferrítica. Isso é explicado a partir da mobilidade do hidrogênio e sua solubilidade nas fases ferrítica e austenítica. A fase austenítica atuaria como reservatório de hidrogênio, devido à alta solubilidade  $H_2$  em um colapso catalítico do fluido reticulado,

embora as trincas tenham sido observadas na fase ferrítica. Nesta condição, fissuras internas foram observadas, provavelmente nucleadas após a difusão do hidrogênio através da liga. Os resultados referentes aos efeitos do hidrogênio foram apresentados por Oltra (1995) usando SIMS (*Secondary Ionic Mass Spectroscopy*) que determina a distribuição do hidrogênio na microestrutura ferrítica e austenítica. A segregação do hidrogênio em proximidades de fissuras, detectada através da utilização de deutério (isótopo de hidrogênio com um próton e um nêutron no núcleo atômico – número de massa 2) como marcador e análises SIMS, foi encontrada apenas nos grãos austeníticos. Os autores consideram que a fase austenítica atuaria como reservatório de hidrogênio ou um "aprisionamento" de fase. Uma revisão completa e detalhada é apresentada por Newman e Cottis (1993). Esses autores dividem o fenômeno de corrosão sob tensão em aços duplex em duas categorias distintas, que são:

- i) CST em ambientes contendo cloreto
- ii) CST em cloreto / em ambientes contendo sulfeto

De acordo com Newman e Cottis (1993), a primeira categoria pode ser considerada como um ambiente assistido por um processo de trincamento relacionado com a suscetibilidade do trincamento da fase austenítica. O mecanismo seria o mesmo que o mecanismo de CST observado em solução de cloreto a quente, ebulição de MgCl<sub>2</sub>.

Os parâmetros chaves são temperatura e concentração de cloreto e seus valores limites são 60°C e concentração próxima da saturação, respectivamente. A segunda categoria seria relacionada a um mecanismo diferente, onde trincas de hidrogênio têm uma contribuição fundamental, enquanto existe a suscetibilidade à fragilização por hidrogênio na ferrita (Jambo e Gomes, 2004).

#### 2.1.5. Ensaios Não Destrutivos (END)

Os Ensaios Não destrutivos (END) são ensaios realizados em materiais, acabados ou semi-acabados, para verificar a existência ou não de descontinuidades ou defeitos, através de princípios físicos definidos, sem alterar suas características físicas, químicas, mecânicas ou dimensionais e sem interferir em seu uso posterior. São técnicas utilizadas na inspeção de materiais e equipamentos sem danificá-los, sendo executadas nas etapas de fabricação, construção, montagem e manutenção (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Tem como objetivo determinar a integridade estrutural do material através da presença de descontinuidades na estrutura (falhas, poros, trincas, etc.) decorrentes do processo de fabricação ou de reparo. Os END também identificam defeitos visando evitar danos maiores que poderiam ser iniciados pelos mesmos, dimensionam peças, conferindo espessuras em linhas de produção e caracterizam materiais.

Constituem uma das principais ferramentas do controle da qualidade de materiais e produtos, contribuindo para garantir a qualidade, reduzir os custos e aumentar a confiabilidade da inspeção. São largamente utilizados nos setores petróleo/petroquímico, químico, aeronáutico, aeroespacial, siderúrgico, naval, eletromecânico, papel e celulose, entre outros. Contribuem para a qualidade dos bens e serviços, redução de custo, preservação da vida e do meio ambiente, sendo fator de competitividade para as empresas que os utilizam (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Os END incluem métodos capazes de proporcionar informações a respeito do teor de defeitos de um determinado produto, das características tecnológicas de um material, ou ainda, da monitoração da degradação em serviço de componentes, equipamentos e estruturas (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Quando aplicados com as licenças de utilização e manutenção preventiva das instalações técnicas, os Ensaios Não Destrutivos (END) são técnicas indispensáveis. Os END também oferecem as garantias necessárias quando a qualidade, redução de custos, garantia dos negócios e segurança são requeridos, tanto para as instalações já existentes quanto para as novas. Os END diminuem o risco de vazamento ou outros defeitos, que aumentam a integridade e segurança na instalação e podem reduzir os custos (Anônimo<sup>1</sup>).

Estes ensaios são baseados na relação entre os parâmetros físicos e cristalográficos com a tensão residual. Os diferentes ensaios não destrutivos são:

- Ensaio de Líquidos Penetrantes;
- Ensaio de Correntes Parasitas;
- Ensaio de Radiografia (Raio-X);
- Ensaio de Ultrassom;

• Ensaio de Partículas Magnéticas.

#### I. Líquidos Penetrantes

O ensaio por Líquidos Penetrantes é considerado um dos melhores métodos de teste para a detecção de descontinuidades superficiais de materiais isentos de porosidade, tais como: metais ferrosos e não ferrosos, alumínio, ligas metálicas, vidros, certos tipos de plásticos ou materiais organo-sintéticos. Líquidos penetrantes também são utilizados para a detecção de vazamentos em tubos, tanques, soldas e componentes. O líquido penetrante é aplicado com pincel, pistola, ou com lata de aerossol ou mesmo imersão sobre a superfície a ser ensaiada, que então age por um tempo de penetração. Efetua-se a remoção deste penetrante da superfície por meio de lavagem com água ou remoção dos solventes. A aplicação de um revelador (talco) irá mostrar a localização das descontinuidades superficiais com precisão e grande simplicidade embora suas dimensões sejam ligeiramente ampliadas (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Este método está baseado no fenômeno da capilaridade que é o poder de penetração de um líquido em áreas extremamente pequenas devido a sua baixa tensão superficial. O poder de penetração é uma característica bastante importante uma vez que a sensibilidade do ensaio é enormemente dependente do mesmo. Descontinuidades em materiais fundidos tais como gota fria, trinca de tensão provocadas por processos de têmpera ou revenimento, podem ser facilmente detectadas por Líquido Penetrante. Outras falhas que podem ser encontradas com facilidade por LP são descontinuidades de fabricação ou de processo tais como trincas, costuras, dupla laminação, sobreposição de material ou ainda trincas provocadas pela usinagem, ou fadiga do material ou mesmo corrosão sob tensão. As etapas de ensaio por líquidos penetrantes são mostradas na Figura 17, como citadas acima, são (ANÔNIMO<sup>1</sup>):

a) Preparação da superfície: um dos passos mais críticos de uma inspeção por líquidos penetrantes é a preparação de superfície. A superfície deve estar livre de óleo, graxa, água, ou outros contaminantes que podem impedir o penetrante de entrar em falhas. A amostra também pode requerer ataque químico quando da utilização de operações mecânicas como usinagem e lixamento, dentre outros. Estas e outras operações mecânicas podem deformar a superfície da amostra, fechando assim os defeitos presentes (Figura 17-a).

- b) Aplicação do penetrante: uma vez que a superfície esteja limpa e seca, o líquido penetrante pode ser aplicado das seguintes maneiras: imersão, pincelamento, derramamento, ou aspersão (Figura 17-b).
- c) Tempo de penetração: o penetrante é deixado na superfície durante um tempo suficiente para permitir que o mesmo vaze ou seja puxado pelo defeito. Assim, o tempo de penetração é o tempo total que o penetrante fica em contato com a superfície da peça. Este deve ser regulado por norma ou sugerido pelo fabricante, dependendo da aplicação, dos materiais, forma de inspeção e tipo de defeito. Varia normalmente entre 5 e 60 minutos. Geralmente não há nenhum dano pela permanência prolongada de um penetrante contanto que este não seque. O tempo ideal é freqüentemente determinado através de experimentação e da aplicação particular. No caso da aplicação por imersão (banho de penetrante), é definido o tempo de escoamento como o tempo necessário para o excesso de penetrante escoar da peça (Figura 17-c).
- d) Remoção do excesso de penetrante: esta é uma parte delicada do ensaio. O excesso de penetrante deve ser removido da superfície da amostra sem que haja remoção do líquido contido nos defeitos. Dependendo do penetrante, a remoção do excesso pode ser feita com solvente, água ou emulsificador mais água (Figura 17-d).
- e) Aplicação do revelador: uma camada fina de revelador é aplicada então à amostra para absorver o penetrante aprisionado nas falhas até a superfície, onde será visível. O revelador pode ser aplicado por pulverização (seco ou molhado) ou imersão (solução aquosa) (Figura 17-e). Deve-se esperar um tempo mínimo para o revelador absorver o penetrante das descontinuidades (Figura 17-f).
- f) Inspeção: o revelador deve permanecer na superfície da amostra tempo suficiente para absorção do penetrante em qualquer falha da superfície. Este tempo normalmente é um mínimo de 10 minutos, sendo que para falhas muito estreitas, pode ser significativamente mais longo. A inspeção deve ser executada sob iluminação apropriada para a visualização de indicação de falhas.

# <u>Indicações:</u>

- Linha contínua: normalmente é indicativa de uma trinca ou costura (solda).
- Linha intermitente: normalmente causada por dobras de forjados parcialmente fundidos ou por uma trinca superficial.

- Indicações arredondadas: denotam, geralmente, a presença de poros.
- *g) Limpeza da superfície:* é o passo final para a limpeza da superfície para a remoção do revelador das partes que foram considerados conformes.



Figura 17: Etapas do ensaio de líquidos penetrantes: (a) Preparação da Superfície; (b) Aplicação do Líquido Penetrante; (c) Tempo de Penetração; (d) Remoção do Excesso do Penetrante; (e) Aplicação do Revelador; (f) Tempo de absorção do Revelador (ANÔNIMO<sup>2</sup>).

#### **II.** Correntes Parasitas

As correntes parasitas surgiram devido à necessidade de inspecionar trocadores de calor. O método de correntes parasitas destaca-se por apresentar boa sensibilidade, permitir alta velocidade de inspeção, além de não exigir contato direto com o material. Este método é usado basicamente para investigar anomalias tanto superficiais quanto internas, examinar propriedades eletromagnéticas, determinar espessuras de revestimento ou de um tipo de material em uma junta metálica, uma vez que permite colher informações de diferentes variáveis de um material condutivo, tais como: tipo de ligas, dureza, condições de tratamento térmico, trincas e outros (Ferreira, 2008).

O ensaio por correntes parasitas aplica-se a materiais condutores e baseia-se no fenômeno da indução eletromagnética. Nesta técnica, uma bobina é excitada com corrente alternada senoidal, gerando um campo magnético primário ao seu redor que induz correntes localizadas no material sob teste, as correntes parasitas. De acordo com a lei de Lenz, a corrente induzida produz um campo magnético secundário com direção

oposta ao que lhe deu origem. A redução sofrida pelo campo magnético na bobina é refletida pela modificação em sua impedância (Ferreira, 2008).

Segundo Ferreira (2008), defeitos do tipo trinca, inclusões ou espaços vazios causam descontinuidades na condutividade e/ou permeabilidade do material, distorcendo o fluxo de correntes parasitas e alterando, desta forma, a impedância da bobina.

Através de tratamento eletrônico específico, os sinais gerados das variações da impedância, permitem ao inspetor não só detectar a presença de descontinuidades, mas também fazer avaliações de suas profundidades, classificando-as como internas ou externas à superfície em que se encontra a sonda de ensaio. Analisando as amplitudes dos sinais gerados, é possível ter estimativas do tamanho das descontinuidades detectadas.

É um método limpo e rápido de ensaio não destrutivo, mas requer tecnologia e prática na realização e interpretação dos resultados. Tem baixo custo operacional e possibilita automatização a altas velocidades de inspeção (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

#### Aplicação

O método de ensaio por correntes parasitas é extremamente versátil visto que pode ser utilizado para todas as aplicações onde possa ser correlacionado com as variações geométricas, elétricas ou magnéticas. Fazendo-se a devida adaptação a cada necessidade, sobretudo quanto ao tipo e tamanho de sonda, o ensaio pode ser realizado para (ANÔNIMO<sup>3</sup>):

- Detectar falta de homogeneidade no material tais como trincas, deformações, inclusões, variações de espessura, corrosão, entre outros;
- Medir espessura ou variação de espessura de camada não condutora aplicada em material condutor ou camada condutora aplicada em material de condutividade diferente;
- Detectar variações associadas à condutividade do material, falta de homogeneidade em ligas, superaquecimento local, erros de tratamento térmico, entre outros;
- Detectar variações associadas à permeabilidade magnética através de medição das intensidades dos campos magnéticos.

O ensaio por correntes parasitas se aplica em metais tanto ferromagnéticos como não ferromagnéticos, em produtos siderúrgicos (tubos, barras e arames), em auto-peças (parafusos, eixos, comandos, barras de direção, terminais, discos e panelas de freio), entre outros . O método se aplica também para detectar trincas de fadiga e corrosão em componentes de estruturas aeronáuticas e em tubos instalados em trocadores de calor, caldeiras e similares (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

#### Limitações

A maior limitação apresentada por este método de ensaio está ligada ao fato de que somente materiais eletricamente condutores podem ser inspecionados. Outras limitações, que de algum modo podem ser minimizadas, estão intimamente ligadas às características do material ensaiado (ANÔNIMO<sup>3</sup>):

 a) a profundidade de penetração das correntes parasitas pode ser reduzida a fração de milímetro, em materiais de condutividade maior, como é o caso do cobre, ligas de alumínio, etc.;

b) materiais ferromagnéticos apresentam maior dificuldade na detecção e avaliação de descontinuidades devido à variação de permeabilidade magnética.

Outra limitação diz respeito ao profundo conhecimento que o operador deve possuir sobre este método de ensaio, assim como a necessidade de padrões conhecidos para calibração do aparelho.

#### III. Radiografia

O método está baseado na mudança de atenuação da radiação eletromagnética (Raios-X ou Gama), causada pela presença de descontinuidades internas, quando a radiação passar pelo material e deixar sua imagem gravada em um filme, sensor radiográfico ou em um intensificador e integrador de imagem que mostra o resultado em um monitor de TV (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

A radiografia foi o primeiro método de ensaio não destrutivo introduzido na indústria para descobrir e quantificar defeitos internos em materiais. Seu enorme campo de aplicação inclui ensaios em soldas de chapas para tanques, navios, oleodutos, plataformas offshore; uma vasta aplicação em peças fundidas principalmente para as peças de segurança na indústria automobilística como porta-eixos, carcaças de direção, rodas de alumínio, airbags, assim como blocos de motores e de câmbio; produtos moldados, forjados, materiais compostos, plásticos, componentes para engenharia espacial, entre outros. (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Outras aplicações especiais são observar o movimento de um projétil ainda dentro do canhão, o fluxo metálico durante o vazamento na fundição, a queima dos combustíveis dentro dos mísseis, operações de soldagem, entre outros.

# Técnicas de Ensaio

Várias e diferentes técnicas de ensaio são empregadas na radiografia. A escolha dependerá de fatores que incluem: tipo de material (madeira, aço, alumínio, plásticos, compostos, concreto e outros.) geometria e quantidade de peças, local, sensibilidade requerida e espessura em questão (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

Os aparelhos de Raio-X portáteis de média ou baixa energia são facilmente transportáveis ao passo que os aparelhos de alta energia são estacionários e utilizados em instalações tipo cabines a prova de radiação.

Outras fontes de radiação utilizadas no ensaio radiográfico são os isótopos radioativos que emitem raios gama. Os mais utilizados são Cobalto 60, Irídio 192 e o Selênio 75. Estes não requerem energia elétrica e são indicadas para radiografar componentes industriais, soldas em tubulações por exemplo, durante sua montagem no campo.

Vários parâmetros variam em função das condições de exposição, sendo os mais importantes (ANÔNIMO<sup>3</sup>):

- A energia da radiação da qual o poder de penetração é dependente;
- O tipo de filme, o qual afeta a qualidade da imagem;
- Telas intensificadoras em bom contato com o filme, as quais filtram a radiação difusa e intensificam a imagem do filme;
- As distâncias foco-filme e objeto-filme, as quais afetam a penumbra geométrica da imagem.
- A escolha correta desses parâmetros é de importância determinante na boa qualidade da radiografia e posterior análise dos resultados.

#### Limitações

Aços de até 500mm de espessura podem ser examinados pelas técnicas radiográficas que utilizam altas energias dos aceleradores lineares; nos equipamentos convencionais de Raios X esta espessura se reduz a 125mm. A espessura máxima cai ainda mais nas técnicas de radioscopia por Raios X: 75 mm para o aço e 150 mm para as ligas leves quando desejamos detectar descontinuidades pequenas (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

As descontinuidades bidimensionais tais como trincas podem não ser detectadas se elas estiverem orientadas a um determinado ângulo em relação ao eixo do feixe de radiação.

A utilização de qualquer espécie de fonte emissora de radiação requer o cumprimento da legislação pertinente à proteção radiológica, o que implica em aumento de custo (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

### Apresentação das Descontinuidades

A apresentação das descontinuidades pode ser obtida através de filmes radiográficos, ou em monitores de vídeo. A imagem da descontinuidade é mostrada de forma real embora possa ocorrer uma ligeira variação e distorção, em função das técnicas e parâmetros utilizados (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

#### IV. Ultrassom

Os ultrassons são ondas acústicas com frequências acima do limite audível. Normalmente, as frequências ultrassônicas situam-se na faixa de 0,5 a 25 Mhz (Pereira, Barra, Farias e Sobral, 2008).

Um pulso ultrassônico é gerado e transmitido através de um transdutor especial, encostado ou acoplado ao material. Os pulsos ultra sônicos refletidos por uma descontinuidade, ou pela superfície oposta da peça, são captados pelo transdutor, convertidos em sinais eletrônicos e mostrados na tela LCD ou em um tubo de raios catódicos (TRC) do aparelho (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Uma onda de som ultrassônica pulso-ecoante é enviada através do material. Esta onda será interrompida e então parcialmente devolvida, de pontos com imperfeição interna ou da parte posterior da parede do material – respectivamente, capturar e analisar o retorno do som junto à informação útil coletada para fornecer informação sobre a localização e orientação de imperfeição da espessura da parede do material. Os critérios de aceitação definem se a indicação é ou não aceitável (um defeito) (ANÔNIMO<sup>4</sup>).

Geralmente, as dimensões reais de um defeito interno podem ser estimadas com uma razoável precisão, fornecendo meios para que a peça ou componente em questão possa ser aceito, ou rejeitado, baseando-se em critérios de aceitação da norma aplicável. Utiliza-se ultrassom também para medir espessura e determinar corrosão com extrema facilidade e precisão (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Os ensaios ultrassônicos têm sido utilizados de forma crescente em pesquisas voltadas à caracterização de materiais. Propriedades metalúrgicas importantes como tamanho de grão, presença de inclusões, módulo de elasticidade, dureza, resistência à fratura, resistência à tração, entre outras, podem ser correlacionadas com parâmetros ultrassônicos tais como: velocidade e atenuação sônicas, espectro de frequência, microscopia acústica, ângulo crítico de incidência do feixe acústico e amplitude do sinal retro espalhado. Estes parâmetros são afetados significativamente por mudanças nas propriedades microestruturais ou mecânicas (Palanichamy, 1995). Com avanço na eletrônica e do processamento digital de sinais, estes parâmetros podem ser medidos com exatidão e relacionados a certas propriedades dos materiais com um nível razoável de confiabilidade (Pereira, Barra, Farias e Sobral, 2008).

#### Aplicação

As aplicações deste ensaio são inúmeras: soldas, laminados, forjados, fundidos, ferrosos e não ferrosos, ligas metálicas, vidro, borracha, materiais compostos, tudo permite ser analisado por ultrassom. Indústria de base (usinas siderúrgicas) e de transformação (mecânicas pesadas), indústria automobilística, transporte marítimo, ferroviário, rodoviário, aéreo e aeroespacial: todos utilizam ultrassom. Mesmo em hospitais, a primeira imagem de um feto humano é obtida por ultrassom (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Modernamente, o ultrassom é utilizado na manutenção industrial, na detecção preventiva de vazamentos de líquidos ou gases, falhas operacionais em sistemas elétricos (efeito corona), vibrações em mancais e rolamentos entre outros. (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

O ensaio ultrassônico é o método não destrutivo mais utilizado e o que apresenta o maior crescimento em utilização nas indústrias, para a detecção de descontinuidades internas nos materiais (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

#### Técnicas de Ensaio

As técnicas ultrassônicas são, basicamente, divididas em duas: técnicas de contato e técnicas sem contato (imersão).

Na técnica de contato o transdutor é diretamente aplicado no objeto usando-se água, óleo ou outros agentes que sirvam de meio acoplante; na técnica sem contato o transdutor é manipulado a certa distância do objeto de ensaio, dentro de um meio que pode ser água ou óleo leve; isto traz vantagens por eliminar a influência da variação do acoplamento (ANÔNIMO<sup>4</sup>).

A escolha da técnica deverá ser feita levando-se em consideração a sensibilidade, forma geométrica da peça, tipo e orientação da descontinuidade, simplicidade de operação, velocidade necessária para a inspeção, entre outros. (ANÔNIMO<sup>4</sup>).

A técnica de contato é mais aplicada a produtos de grandes dimensões e estruturas soldadas, ao passo que a técnica de imersão é utilizada para o ensaio de grandes lotes de peças pequenas e idênticas através de sistemas automatizados, especialmente na indústria automobilística e aeronáutica onde se exige alta sensibilidade no ensaio (ANÔNIMO<sup>4</sup>).

Em ambos os casos, a avaliação da descontinuidade é baseada na comparação entre os sinais obtidos através dos blocos de calibração com descontinuidades artificiais com dimensões e localizações conhecidas, e aqueles obtidos da peça ensaiada (ANÔNIMO<sup>4</sup>).

#### Limitações

- Materiais com alta atenuação acústica (madeira, concreto, certos fundidos e metais não ferrosos), ou a alta temperatura, são ensaios de difícil realização;
- Peças com formato complexo;
- A sensibilidade do ensaio é afetada pela condição superficial do objeto;
- A relativa dificuldade na interpretação do sinal, a qual requer um longo treinamento.

#### Apresentação das descontinuidades

As descontinuidades se tornam visíveis na tela de cristal liquido sob a forma de um ecograma produzido por um sinal eletrônico (sinal do eco x tempo). Além deste tipo de apresentação, o qual é o mais comum, existem outros métodos mais sofisticados tais como o que mostra toda uma seção da peça com todas as suas relativas descontinuidades (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

#### V. Partículas Magnéticas

O ensaio por partículas magnéticas é usado para detectar descontinuidades superficiais e sub-superficiais em materiais ferromagnéticos. São detectados defeitos tais como: trincas, junta fria, inclusões, gota fria, dupla laminação, falta de penetração, dobramentos, segregações, entre outras. (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

O método de ensaio está baseado na geração de um campo magnético que percorre toda a superfície do material ferromagnético. As linhas magnéticas do fluxo induzido no material desviam-se de sua trajetória ao encontrar uma descontinuidade superficial ou sub-superficial, criando assim uma região com polaridade magnética, altamente atrativa às partículas magnéticas. No momento em que se provoca esta magnetização na peça, aplica-se partículas magnéticas sobre a peça, estas partículas serão atraídas à localidade da superfície que contém uma descontinuidade, formando assim uma clara indicação de defeito (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

Para que as descontinuidades sejam detectadas é importante que elas estejam de tal forma que sejam "interceptadas" ou "cruzadas" pelas linhas do fluxo magnético induzido; consequentemente, a peça deverá ser magnetizada em pelo menos duas direções defasadas de 90°. Para isto utilizamos os conhecidos Yokes (eletroímã), máquinas portáteis com contatos manuais ou equipamentos de magnetização estacionários para ensaios seriados ou padronizados. O uso de leitores óticos representa um importante desenvolvimento na interpretação automática dos resultados (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

### Aplicação

Alguns exemplos típicos de aplicações são fundidos de aço ferrítico, forjados, laminados, extrudados, soldas, peças que sofreram usinagem ou tratamento térmico (porcas e parafusos), trincas por retífica e muitas outras aplicações em materiais ferrosos (ANÔNIMO<sup>1</sup>).

#### Técnicas de Ensaio

A magnetização de uma peça a ser ensaiada é conseguida através da passagem direta da corrente na peça ou pela indução através de um campo magnético externo.

O meio detector (Partículas Magnéticas) é aplicado simultaneamente com a magnetização (Método Contínuo) ou algum tempo após a magnetização (Método Residual) (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

As partículas magnéticas utilizadas como meio detector são classificadas conforme duas características básicas de aplicação: Via Seca em que são utilizadas a seco e Via Úmida em que são utilizadas em suspensão de líquidos, como água ou óleos minerais de fina viscosidade (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

A técnica por Via Úmida é aplicada para a detecção de micro descontinuidades superficiais, ou em superfícies bastante lisas, enquanto a técnica por Via Seca é mais aplicada com equipamentos portáteis e semi-portáteis em superfícies não usinadas, geralmente, quando não se requer tanta sensibilidade (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

As partículas ferromagnéticas podem ser pigmentadas com várias cores: vermelha, cinza, amarela, preta, dentre outras, ou fluorescente, dependendo da técnica de ensaio, dos requisitos de sensibilidade, e da cor de fundo das peças (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

O tipo de corrente de magnetização, ou seja, A.C. (corrente alternada), D.C. (corrente continua), ou A.C. retificada, é de grande importância. A A.C. se destina mais para descontinuidades superficiais ao passo que os outros tipos são mais adequados para as descontinuidades sub-superficiais (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

Em função da geometria e quantidade de peças, as instalações de ensaio podem ser:

- Fixas ou de bancada (Máquinas Estacionárias)
- Equipamento móvel (Máquinas de Eletrodo) ou Portátil (Yokes Eletroímã).

As instalações fixas geralmente utilizam a técnica úmida de ensaio com banhos específicos (coloridos ou fluorescentes) na inspeção de peças de produção seriada ou de manutenção convencional, e os equipamentos portáteis têm aplicação no campo, dentro de fabricas ou plantas químicas, petroquímicas, ou ainda para inspeção de peças de

grandes dimensões. As máquinas portáteis utilizam a técnica seca ou úmida (ANÔNIMO<sup>3</sup>).

# Limitações

As limitações do ensaio por partículas magnéticas são:

- A técnica é aplicável somente em materiais ferromagnéticos;
- Baixa sensibilidade para descontinuidades esféricas;
- Só pode ser automatizado com sucesso nas etapas manuais; a interpretação dos resultados deve ser realizada por pessoal qualificado;
- Apesar da existência de especificações e padrões fotográficos, sempre existirá o elemento subjetivo na interpretação dos resultados;
- Normalmente o ensaio é limitado a áreas com fácil acesso.
- Este ensaio pode ser realizado em superfícies com temperaturas de até 60°C na técnica via úmida e até 300°C na técnica via seca.

# 2.1.6. Aplicações dos Aços Inoxidáveis Duplex

De acordo com Charles e Faria (2008), a produção mundial dos aços inoxidáveis duplex representa em torno de 200kt, ou seja, menos de 1% da produção total de inox, embora sua produção tenha crescido mais de 100% na última década. Os principais tipos de produtos e aplicações são apresentados na Figura 18.



Figura 18: Principais produtos e aplicações do inox duplex em 2004 (Adaptado da Fonte: ISSF).

Vários documentos emitidos por companhias de *Óleo e Gás* (Total, Statoil, Cocha, entre outras) (Johansson, Strandmyr, Eie e Hagerup, 2007 e Coelho, Abud, Barbosa e Gjoea, 2007) sublinham o comportamento muito satisfatório dos duplex entre 22 e 25% Cr que têm sido experimentados por mais de 25 anos em um grande conjunto de aplicações, como top side, tubulações submarinas, coletores, umbilicais, aplicações em poços, sistemas de combate a incêndio, entre outros. (Charles e Faria, 2008).

O aumento do uso dos aços inoxidáveis duplex na indústria de Óleo e Gás comparado com outros tipos de aços é dado basicamente pelos seguintes fatores:

- ✓ Resistência à corrosão;
- ✓ Economia e segurança;
- ✓ Redução de peso de estruturas;
- ✓ Ambientalmente correto, pois são recicláveis.

Doble e Havn (2007), enfatizam possíveis benefícios dos usos de Duplex em aplicações para plataformas. Prateleira para tubos, apoios para tubos, paredes arquitetônicas, revestimento para isolamento, bandejas para cabos poderiam ser aplicações típicas onde o aço carbono é substituído pelo duplex. São consideradas economias de custo típicas de 20 a 40% quando inclui os custos de material além de soldas e revestimento resistente à corrosão. Na maioria dessas aplicações, o aço 316 existente deveria ser substituído pelo duplex. No entanto, deve-se tomar cuidado especial ao se fazer a seleção da escolha de materiais levando em consideração as condições de serviço, uma vez que entre os duplex é proposta uma gama extensa de químicas.

De acordo com Peultier (2007), recentemente, algumas empresas de engenharia mudaram totalmente de inoxidável austenítico para duplex. O duplex SAF 2205 é o material de economia de custo que mais traz reduções de peso e baixos custos de manutenção devido às suas excelentes propriedades de resistência à corrosão. Mais recentemente, o aço duplex SAF 2304 foi introduzido para as condições menos severas. Para as condições mais severas têm sido usado os aços Super duplex, como em tanques de material corrosivo. E, recentemente, os Hiper duplex parecem oferecer propriedades melhoradas.

O uso de duplex é cada vez mais considerado para condições menos corrosivas, como tanques de licor ou rolos de sucção (Charles, 1997 e Charles, 2000). as usinas de uréia fazem parte de um mercado muito específico para os aços duplex, mesmo com

50% de ferrita. Aços austeníticos podem ser substituídos por aços Hiper duplex devido suas propriedades aumentadas de resistência mecânica e resistência à corrosão (Nyman, *et al.*, 2007 e Kobayashi *et al.*, 2007).

O aço duplex SAF2205 tem comportamento melhor que o aço inoxidável austenítico 317LN e é considerado em ambientes severos médios (até 30 ppm de cloreto a 55°C e pH = 6). Em condições mais corrosivas os super duplex são preferencialmente requeridos com adições de cobre (UNS 32520) ou até mesmo super austeníticos 6Mo (aplicações a 80°C). Para tais aplicações, em equipamentos de controle de poluição, metais de adição baseados em níquel têm sido usados com êxito para soldar os duplex (Charles e Faria, 2008).

Para pontes, prédios e construções devido às vantagens de custo ao considerar o aspecto peso na economia (altas propriedades mecânicas) e economias de custo de manutenção (21 - 23 %Cr com maior resistência à corrosão que o 304), os duplex são considerados cada vez mais para aplicações estruturais. Barras de duplex reforçadas são agora especificadas para pontes livres de corrosão até mesmo em ambientes marinhos. Seu mercado é avaliado em milhões de toneladas (Charles e Faria, 2008).

Estudos confirmam as vantagens do aço inoxidável em condições de fogo. A temperatura alta pode ser considerada sem danos como também apresenta uma maior margem de segurança. Com isso, em condição de incêndio em um edifício, se tem um tempo maior para afetar o aço (Bertelli e Cristel, 2007).

A indústria de papel e celulose também tem muitas aplicações nos aços inoxidáveis duplex. Digestores, tanques de armazenamento de celulose, tambores, equipamentos de alvejamento e máquinas de papel são feitos de duplex (Eyzop, *et al.*, 2007 e Bergkvist *et al.*, 2007).

Um dos usos mais versáteis do aço duplex continua sendo as aplicações em navios-tanque químicos. A liga SAF 2205 é agora o aço padrão, podendo ser considerado por transportar a maioria das substâncias químicas (Jacques e Hagi, 2007). Para aplicações menos corrosivas (barcaças) é considerado agora o SAF 2304.

Outras aplicações muito importantes de aços duplex são em processos e serviços de sistemas hídricos, evaporadores, dutos, trocadores de calor, equipamentos de destilação, tanques de condução e armazenamento de material corrosivo (Bertelli e Cristel, 2007).

#### 2.1.7. Problemas em Serviço

Segundo Charles e Faria (2008), algumas falhas relacionadas às condições de serviço não intencionais como projeto ruim, tensões locais altas, condições de sobrecarga, defeitos inesperados da microestrutura (fase sigma), condições de salmoura saturada localmente (fenômeno de evaporação/condensação associado à alta temperatura), e alguns casos de CSTIH (corrosão sob tensão induzida pelo hidrogênio) são observadas com maior intensidade atualmente.

Associações importantes de fenômenos de pite/fresta e fenômeno de corrosão sob tensão foram relatadas em muitas indústrias que lidam com soluções salinas concentradas a quente. Um caso típico é a corrosão causada pela associação de soluções salmoura/depósitos de sal resultantes de evaporação da água do mar (contato com tubos aquecidos) (Charles e Faria, 2008).

De acordo com Charles e Faria (2008), danos são resultantes de interações complexas entre a microestrutura (evita a transformação de fases), química (valores de PREN - *pitting resistance equivalent numbers* - mais altos são preferíveis mesmo se os feitos de nitrogênio parecem mais fracos em relação a uma temperatura mais alta que 65° C), temperatura (pior quando elevada), potencial local (evite condições de alta oxidação), nível de oxigênio e tensões (corrosão sob tensão começa em zonas de deformação microplástica).

Os aços duplex, apesar de suas boas propriedades mecânicas e físicas, também apresentam falhas em serviços. Algumas falhas são comumente observadas, como: trincamento em tubos soldados, trincamento em tubos trabalhados a frio, produção de tubulações offshore, tubos de trabalho em trocador de calor, entre outras.

Em meados de 1980, as primeiras versões do aço duplex 22% Cr foram produzidos e pertenciam ao setor holandês e vários problemas foram encontrados. Um desses problemas mostrava um *tubo com costura*, que foi soldado com o método PAW (soldagem arco plasma) e foi completada com dois passes de arco submerso e um passe GTAW (soldagem a arco com eletrodo de tungstênio). Toda soldagem foi realizada com o gás de proteção Ar + 5% H<sub>2</sub>, para melhorar a condição de superfície (Gunn, 1997).

Testes hidrostáticos foram empreendidos e, depois de 24 horas sob pressão, um vazamento ocorreu com um segundo vazamento em desenvolvimento depois de 76 horas. Uma investigação de duas falhas em tubo revelou que a microestrutura na raiz do

metal de solda foi quase completamente ferrítica e continha quantidade apreciável de hidrogênio. Como os vazamentos foram devido as trincas de hidrogênio, foi recomendado que em cada reparo devia ser feito um tratamento térmico completo, para restabelecer o equilíbrio de fase, e que o hidrogênio contido nos gases de proteção deviam ser evitados (Gunn, 1997).

Segundo Gunn (1997), em 1989, Marathon Oil UK Ltd (Brae), teve experiência em cinco casos de trincas longitudinais em aço inoxidável duplex 25% Cr (S31260), produzindo fundo de poço (*downhole*) nas tubulações. Os tubos não falharam em serviço, mas sim durante procedimento habitual de remoção de deterioração sob impacto excessivo em trabalho. A causa da falha foi identificada como fragilização por hidrogênio, causado pelo par galvânico de aço inoxidável duplex tubular e tubo para revestimento de poços ao aço carbono em condições de fundo de poço. As tubulações foram trabalhadas a frio com limite de escoamento entre 965 – 1103 MPa (140 – 160 ksi). Foi notado que as falhas ocorreram nos tubos em altas tensões, os tubos foram então substituídos, os quais tiveram um menor grau de trabalho a frio (S31260 e S31803) realizado de forma satisfatória, ou seja, o hidrogênio penetrou na tubulação, mas não o levou a fissuras.

Um trabalho a frio muito intenso reduz severamente as trincas em condições de carregamento de hidrogênio, porém não impede que estas ocorram. Deve-se notar que em *manifolds* (tubos condutores) e *flowlines* (linhas de fluxo) seria normalmente usado em solução em material recozido com módulo de elasticidade de 550 MPa (80 ksi) e travamento com parafusos levemente trabalhados a frio (Rp máximo de 900 MPa (130 ksi)). Sob essas condições é menos provável a ocorrência de uma trinca (Gunn, 1997).

# 2.2. Aço Inoxidável Super Duplex

Os aços super duplex são aços mais fortemente ligados do que os duplex, o que significa uma resistência ainda maior à corrosão superficial localizada (por pite), corrosão galvânica e corrosão fissurante sob tensão, além de uma maior resistência mecânica (Anônimo<sup>6</sup>).

Esse aço inoxidável foi desenvolvido para aplicações que necessitam de uma excepcional resistência mecânica e resistência à corrosão, bem como processos químicos, petroquímicos, equipamentos para água do mar, entre outras variadas aplicações de ordem severa (Anônimo<sup>6</sup>).

### 2.2.1. Aço Inoxidável Super Duplex SAF2507 (UNS S32750)

O aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) possui uma típica composição química mostrada na Tabela 5. Os elementos de liga presentes em sua composição também fornecem excelente resistência à corrosão em frestas e corrosão generalizada. Este aço possui maior resistência à corrosão por pite e resistência mecânica que o aço duplex SAF 2205 (Fe – 22% Cr – 5,5% Ni – 3,0% Mo – 1,7% Mn – 0,8% Si – 0,14% N – 0,03% C), por exemplo, devido aos maiores teores de cromo, molibdênio e níquel.

Tipo do Super Duplex – SAF 2507 UNS S32750 DIN 1,4410 EURONORM (X2 Cr Ni Mo N 25.7.4) ASTM 2507											
Tipo 2507	Fe	Cr	Мо	N	С	Mn	Р	S	Ni	Cu	Si
%	Equilíbrio	24 - 26	3 - 5	0,24 - 0,32	0,03	1,2	0,035	0,02	6 - 8	0,5	0,8

Tabela 5: Composição química típica do aço inoxidável duplex SAF 2507 (UNS S32750).

As Normas para este aço são (ANÔNIMO<sup>6</sup>):

- ASTM / ASME A240 S32750;
- EURONORM 1,4410 X2 Cr Ni Mo N 25.7.4;
- AFNOR CN Z3 Az 25,06.

E suas principais características são (ANÔNIMO<sup>7</sup>):

- Resistência muito alta à corrosão localizada (por pite) e fresta, mesmo em meio contendo cloreto;
- Excelente resistência à corrosão sob tensão (CST) em ambientes contendo cloreto;
- Alta resistência à corrosão generalizada em meios ácidos;
- Excelente resistência à corrosão erosão;
- Excelente resistência à corrosão por fadiga;
- Muito alta resistência mecânica;
- Boa soldabilidade e trabalhabilidade;
- Boa resistência ao desgaste;
- Baixa expansão térmica;
- Sugerido para aplicações até 600 °F (316 °C).

# I. Propriedades Mecânicas, Físicas, Soldabilidade e Resistência à Corrosão.

#### Propriedades Mecânicas

O aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) possui limite de resistência à tração de 800 MPa, limite de escoamento de 550 MPa e alongamento em 50 mm mínimo de 25% (Magnabosco, 2010).

A maior resistência mecânica do aço SAF 2507 é associada ao maior teor de nitrogênio, que em sua maioria se encontra em solução sólida intersticial na austenita, e do maior teor de elementos de liga substitucionais, como cromo, níquel e molibdênio (Magnabosco, 2010).

A resistência ao impacto é igualmente elevada. O aço SAF 2507 não é recomendado para aplicações que requerem longa exposição a temperaturas acima de  $600 \,^{\circ}\text{F}$  (~ 316  $\,^{\circ}\text{C}$ ), devido ao risco de uma redução da resistência (ANÔNIMO<sup>6</sup>).

O aço SAF 2507 combina alta elasticidade e resistência ao impacto com um baixo coeficiente de dilatação térmica e alta condutividade. Essas propriedades são adequadas para muitos componentes mecânicos e estruturais. A baixas temperaturas, em ambiente e a temperaturas elevadas, as propriedades mecânicas de chapas e placas do aço SAF 2507 são mostradas abaixo na Tabela 6, na Tabela 7 e na Tabela 8 (ANÔNIMO<sup>6</sup>):

Tabela 6: Propriedades Mecânicas do aço inoxidável duplex SAF 2507 (UNS S32750) (Adaptado de ANÔNIMO<sup>6</sup>).

Propriedades Mecânicas	Mínimo	Máximo
Limite de Resistência à Tração, ksi	116	-
0,2% do deslocamento do limite de elasticidade de 0,2%, ksi	80	-
0,1% do deslocamento do limite de elasticidade de 0,2%, ksi	91	-
Alongamento em 2 polegadas, %	15	-
Dureza Rockwell C		32
Energia de Impacto, ft-lbs	74	

# Tabela 7: Propriedades Mecânicas do aço inoxidável duplex SAF 2507 a temperatura de 20 °C (Adaptado de ANÔNIMO<sup>6</sup>).

Propriedades Mecânicas à 20° C (Valores Mínimos)				
Limite de escoamento (Rp 0,2 - N/mm <sup>2</sup> )	530			
Limite de resistência (Rm - N/mm <sup>2</sup> )	730			
Alongamento (A5 - %)	20			

Tabela 8: Resistência a temperaturas elevadas do aço SAF 2507 (Adaptado de ANÔNIMO<sup>6</sup>).

Resistência a temperaturas elevadas - valores mínimos							
	20 °C	100 °C	150 °C	200 C°	250 °C		
Rp 0,2 (N/mm <sup>2</sup> )	552	449	420	400	379		
$Rm(N/mm^2)$	800	676	676	655	648		

#### Propriedades Físicas

A Tabela 9 representa as propriedades físicas do aço super duplex SAF 2507 a temperatura de 20 °C.

Propriedades Físicas a 20 °C				
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	7,8			
Módulo de elasticidade (kN/mm <sup>2</sup> )	200			
Expansão Linear 20 - 100 °C (62-212 °F) (x 10 <sup>-6</sup> /°C)	13			
Condutividade Térmica (W/m°C)	15			
Capacidade Calorífica (J/kg°C)	500			
Resistência Elétrica (µWm)	800			

Tabela 9: Propriedades Físicas a 20 °C dos aços duplex SAF 2507 (Adaptado de ANÔNIMO<sup>6</sup>).

#### <u>Soldabilidade</u>

O SAF 2507 possui boa soldabilidade e pode ser associada a si ou a outros materiais de soldagem por eletrodo revestido (SMAW), soldagem a arco com eletrodo de tungstênio (GTAW), soldagem arco plasma (PAW), soldagem a arco arames tubulares (FCW ou FCAW), ou soldagem a arco submerso (SAW) (ANÔNIMO<sup>6</sup>).

O pré-aquecimento do SAF 2507 não é necessário, exceto para evitar a condensação no metal frio. A interface temperatura solda não deve ultrapassar 300 °F (149 °C) ou a integridade da solda pode ser afetada negativamente. A raiz deve ser blindada com argônio ou por 90%  $N_2$  / 10%  $H_2$  de gás purga para máxima resistência a corrosão. Este último proporciona maior resistência à corrosão. Se a soldagem deve ser feita em uma única superfície e a limpeza pós-solda não for possível, a GTAW é sugerida para passes de raiz. A GTAW e a PAW não deve ser feita sem um metal de enchimento a menos que a limpeza pós-solda seja possível. A entrada de calor de 5-38kJ/in. deve ser usada para SMAW ou GTAW. A entrada de calor de 50kJ/in. pode ser usada para SAW (ANÔNIMO<sup>6</sup>).

## Resistência à Corrosão

A liga 2507 é altamente resistente a corrosão intergranular causada por carbetos. Devido à porção ferrítica da estrutura duplex que o torna altamente resistente a ruptura causada por corrosão sob tensão em ambientes contendo cloretos em temperaturas elevadas. Pela adição de cromo, molibdênio e nitrogênio a resistência à corrosão localizada, tais como pite ou ataque em fresta é melhorada.

#### Corrosão Generalizada

A quantidade de cromo e molibdênio no aço SAF 2507 o torna extremamente resistente à corrosão uniforme em ácidos orgânicos como acético e fórmico. O aço 2507 também oferece excelente resistência à corrosão em ácidos inorgânicos, especialmente aqueles contendo cloreto (ANÔNIMO<sup>5</sup>).

Em ácido sulfúrico diluído contaminado com íons cloreto, a liga SAF 2507 possui melhor resistência à corrosão que o aço 904L, que é um tipo de aço ligado austenítico muito especial, concebido para resistir em meio contendo ácido sulfúrico puro (ANÔNIMO<sup>5</sup>).

O aço do tipo 316L (25% Mo) não pode ser usado em ácido clorídrico, devido ao risco de corrosão localizada e uniforme. No entanto, a SAF 2507 pode ser usada em meio contendo cloreto diluído. Pite não é um risco na zona abaixo da linha limite da liga 2507 na Figura 19, mas frestas devem ser evitadas (ANÔNIMO<sup>5</sup>).



Figura 19: Curvas Isocorrosão, 0,1 mm/ano, em ácido sulfúrico com uma adição de 2000 ppm de íons cloreto (ANÔNIMO<sup>5</sup>).

#### Corrosão Intergranular

O aço super duplex SAF 2507 de baixo teor de carbono reduz significativamente o risco de precipitação de carbetos nos contornos de grão durante o tratamento térmico, portanto, a liga é altamente resistente a fragilização por carbetos relacionados à corrosão intergranular (ANÔNIMO<sup>8</sup>).

#### Corrosão por Pites

Diferentes métodos de teste podem ser usados para determinar a resistência à corrosão de aços em soluções contendo cloreto. Esses testes mostram que o super duplex SAF 2507 possui uma excelente resistência à corrosão por pite em meio contendo cloreto de sódio e uma elevada temperatura crítica de pite comparada a outros aços inoxidáveis (ANÔNIMO<sup>8</sup>).

Segundo Senatore *et al.* (2007), a liga super duplex SAF 2507 apresentou além de uma excelente resistência a princípio de pite, uma forte tendência à repassivação. O potencial de corrosão por pite encontrado para o 2507 na solução neutra de 3% de NaCl foi de 1,10 V/ECS. Enquanto que o aço inoxidável 316L apresentou um potencial de corrosão por pite igual a 0,36 V/ECS.

Para aplicações com meios contendo cloretos e com risco de ocorrência de corrosão por pites, o super duplex SAF 2507 é uma alternativa econômica quando comparada aos aços inoxidáveis austeníticos de alta liga com 5 a 6% de molibdênio (Senatore, Fizetto e Perea, 2007).

#### Corrosão em Fresta

A presença de frestas, quase inevitável em construções e operações práticas, faz aços inoxidáveis terem maior susceptibilidade à corrosão em meios contendo cloreto. O super duplex 2507 é altamente resistente à corrosão em fresta. A temperatura crítica de corrosão em fresta é bastante elevada quando comparados a outros aços inoxidáveis (ANÔNIMO<sup>8</sup>).

#### Corrosão sob Tensão

A estrutura duplex SAF 2507 oferece excelente resistência à corrosão sob tensão em cloreto. Devido ao seu alto teor de liga, o super duplex SAF 2507 é superior ao duplex SAF 2205 em resistência mecânica e resistência à corrosão (ANÔNIMO<sup>8</sup>).

De acordo com Senatore *et al.* (2007), em meios contendo cloretos e com risco de corrosão sob tensão, o duplex UNS S32304 (SAF 2304) constitui interessante alternativa quando comparado aos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L. Já as ligas duplex UNS S31803 (SAF 2505) e UNS S32750 (SAF 2507) são melhores alternativas para os aços inoxidáveis austeníticos de alta liga com 5 a 6% de molibdênio.

Em estudo, Jambo e Gomes (2004) verificaram que a corrosão sob tensão em aço inoxidável super duplex SAF 2507 em água ácida em ebulição é evidente. Esta informação deve ser considerada como um feedback para as definições de critério de projeto de trocadores de calor para ser utilizado em Unidades de Tratamento de Água. Embora os mecanismos de trincamento não sejam claros, a morfologia observada em condições ambiente sugere um processo de falha semelhante à corrosão sob tensão da fase austenítica em cloreto aquecido. Esta hipótese é corroborada pela ausência de fissuras internas. A corrosão sob tensão parecia ser a única limitação para a utilização de SAF 2507, contanto que nenhuma indicação de pite e ou corrosão generalizada foram observadas. Em outras palavras, o aço duplex pode ser considerado como uma liga resistente à corrosão em água ácida em ebulição se a corrosão sob tensão não é considerada.

Nas curvas na Figura 20 apresentada abaixo, podemos verificar a susceptibilidade de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis. Abaixo das curvas para cada material não foram observadas trincas de corrosão sob tensão.


Figura 20: Resistência à CST em solução neutra contendo cloretos (aproximadamente 8 ppm de oxigênio). Abaixo da curva não são observadas trincas de CST (Adaptado de BERNHARDSSON, 1991).

### Fragilização pelo Hidrogênio

Um equipamento crítico em que se podem utilizar aços inoxidáveis super duplex são os permutadores de calor, quando se tem presença de cloreto em concentrações mais elevadas, em um sistema aquecido. Entretanto, mecanismos de deterioração podem atuar nessa condição de aplicação, em especial quando há presença de contaminantes como  $H_2S$  e tensões mecânicas, aplicadas ou residuais. Neste caso, os mecanismos específicos de trincamento considerados são corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio (Farias e Gomes, 2010).

Segundo Jambo e Gomes (2004), a temperatura limite em ambientes contendo cloreto para a utilização deste aço de acordo com muitos autores, é de 60 °C. Em seu estudo de corrosão sob tensão, o aço super duplex SAF 2507 encontrava-se em serviço a 170 °C em um refervedor, que apresenta temperatura muito maior que a temperatura limite de 60 °C. Além disso, a concentração de cloreto era muito elevada, entre 100 e 210 ppm. É relevante ressaltar a influência do processo de evaporação da água ácida, que ocorre na superfície metálica, aumentando a eficácia do teor de cloreto. A

contribuição do  $H_2S$  e de compostos de amônio não pode ser desconsiderada. O  $H_2S$  poderia conduzir o efeito da fragilização por hidrogênio.

Em estudo Jambo *et al.* (2004) constatou que o motivo da nucleação da trinca foi por CST, pois nas análises feitas a trinca não se apresentava claramente na fase ferrítica. Não foi possível definir claramente em que fase a trinca se propagou.

O efeito causado pelo hidrogênio ocorre com a reação simples de corrosão que favorece a geração de H atômico que penetra no material, podendo provocar fragilização e trincamento. Essa condição se verifica em meios ácidos, nos quais as reações de oxidação são acompanhadas da reação de redução de hidrogênio. Pode ocorrer em meios de qualquer acidez quando o material se encontra submetido a um potencial eletroquímico situado abaixo do potencial de equilíbrio termodinâmico H<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>. Essa última condição se verifica sob proteção catódica em água do mar, por exemplo (Farias e Gomes, 2010).

### II. Aplicações

Os aços SAF 2507 encontraram diversas aplicações nas indústrias de óleo e gás, refinarias, químicas e petroquímicas. A popularidade dele é atribuída à combinação atrativa de alta resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e também um relativo baixo custo comparado a outros materiais de alta performance, como aços inoxidáveis super austeníticos e ligas de níquel. Apesar de inúmeras aplicações para aços inoxidáveis super duplex, existem áreas onde a resistência à corrosão desta liga é insuficiente para uma longa vida útil, onde se fazem necessários materiais de maior custo e com maior resistência à corrosão (ANÔNIMO<sup>10</sup>).

A alta resistência mecânica e a dilatação térmica próxima a dos aços carbono colocam o super duplex em posição privilegiada de ponto de vista de projeto, pois permite a utilização de equipamentos mais leves, mais seguros, isentos de manutenções, além de proporcionar aumento da vida útil (Senatore, Finzetto e Perea, 2007).

O super duplex é adequado para serviço em condições altamente corrosivas e onde uma alta resistência é necessária. As propriedades da liga SAF 2507 estão sendo amplamente utilizadas em exploração e produção offshore de petróleo e gás e em trocadores de calor em petroquímicas e em processamento químico. Este aço também é

adequado para aplicações hidráulicas e instrumentação em ambientes marinhos tropicais (ANÔNIMO<sup>7</sup>).

Equipamentos da indústria de petróleo e gás, plataformas offshore, trocadores de calor, processos e sistemas hídricos (distribuição de água), sistemas de combates a incêndio, sistemas de injeção de lastro de água, vasos e tubulações, processos de indústrias químicas, plantas de dessalinização, componentes mecânicos e estruturais, de alta resistência, peças resistentes à corrosão, sistema industrial de purificação de gás e utilidade, torres de absorção, dutos e tubulações são muitas aplicações possíveis do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (ANÔNIMO<sup>9</sup>).

### III. Problemas em Serviço

Durante uma década tem-se discutido muito sobre a resistência à corrosão de diversas ligas duplex em água do mar, e mesmo que o super duplex não sofra corrosão em água do mar a baixas temperaturas, esta apresenta limitações em temperaturas mais elevadas. Por este motivo havia a necessidade de novas ligas com maior resistência à corrosão do que as disponíveis nos aços inoxidáveis super duplex (ANÔNIMO<sup>10</sup>).

Como relatado por Jambo e Gomes (2004/2005), o aço SAF 2507 operando em um refervedor (*reboiler*) de Unidade de Tratamento de Águas Ácidas sofreu trincamento. A falha ocorreu no ponto de injeção de vapor, em tubos localizados na região mais externa do feixe. A condição de serviço deste material era de contato com a água ácida em ebulição, contendo cloreto, H<sub>2</sub>S e cianeto. Um trincamento múltiplo, de morfologia intergranular, foi detectado a partir da superfície externa dos tubos após alguns meses em operação. Tratava-se de tubos dobrados em U, sob conformação e os elementos presentes para a ocorrência de corrosão sob tensão ou de fragilização por hidrogênio estavam presentes. A água ácida em ebulição atinge neste sistema, a temperatura de 170 °C. Neste caso específico, a água ácida pode ter como fator determinante a presença de um contaminante específico, já que a água tratada contém vários compostos residuais ou que ainda serão removidos ao longo do processo.

Os processos de trincamento persistem com a maior preocupação quando se avalia a possibilidade de perda de resistência estrutural em equipamentos industriais. Esse fenômeno abrange as condições de serviço em refinarias, manifestando-se em ligas com elevada resistência à corrosão uniforme e localizada, como na forma de pites e de frestas. O trincamento é de difícil detecção por técnicas de inspeção usuais e ocorre de forma rápida, podendo levar a falhas sem que um regime de evolução estável do processo de trincamento possa ser definido. A maior resistência à corrosão localizada do aço duplex não o torna imune aos processos de trincamento assistido pelo ambiente (Farias e Gomes, 2010).

## 3. Materiais e Métodos

Este trabalho teve como objetivo estudar o mecanismo de trincamento do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) em meio corrosivo. A amostra específica é uma seção de uma tubulação de super duplex SAF 2507 retirada de um refervedor que se encontrava em contato com água ácida em ebulição contendo cloreto, sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$  – ácido sulfídrico), amônia e compostos de cianeto.

Segundo Jambo *et al.* (2004), o equipamento que falhou em serviço foi o refervedor das torres de retificação de uma Unidade de Tratamento de Água Ácida de refinaria. O ambiente em que o tubo sofreu a falha continha cloreto, ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), amônia e compostos de cianeto, operando entre 150 °C e 200 °C. O refervedor fornecia calor às torres de retificação (*stripping*) de  $H_2S$  e amônia. A falha ocorreu na região inferior da torre de extração de enxofre, onde a água ácida ainda não havia passado por tratamento, ou seja, encontrava-se com elevada concentração de  $H_2S$ . A Tabela 10 abaixo mostra a composição da água ácida.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)
Cianeto	11
Amônia	11.145
Mercaptans	140
Cloreto	210
$H_2S$	298

Tabela 10: Composição química da água ácida (adaptação de Jambo et al., 2004).

Os procedimentos utilizados para a identificação e posterior análise das trincas no material de estudo foram:

- Ensaio não destrutivo de Líquido Penetrante;
- Análise em Microscópio Óptico sem ataque e após ataque em ácido oxálico eletrolítico;
- Análise da superfície transversal e lateral do tubo em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e posterior fratura do material para análise da superfície da trinca no MEV.

### 3.1. Ensaios Não Destrutivos – Líquidos Penetrantes

A amostra da tubulação retirada do refervedor da Unidade de Tratamento de Água Ácida passou inicialmente por um ensaio de líquido penetrante para a identificação da trinca.

O ensaio procedeu do seguinte modo:

- a) Preparo e limpeza da superfície para que fique livre de óleo, graxa, água ou quaisquer outros contaminantes que possam impedir a penetrante de entrar na trinca.
- b) Uma vez realizado o preparo da superfície, foi aplicado sobre amostra o líquido penetrante Metal Chek VP 30 de cor vermelha. O produto é do tipo 2, método A de aplicação e nível de sensibilidade 2 (média). A aplicação foi realizada com aerossol e este produto for removido com água.
- c) O líquido foi deixado sob a superfície do tubo por 15 minutos para o vazamento ou sucção do penetrante para o interior do defeito.
- d) A remoção do excesso de penetrante foi feita com água, sem que houvesse remoção do líquido contido em seu interior.
- e) Uma camada fina de revelador Metal Chek D70 na cor branca foi aplicada para absorver o penetrante aprisionado na trinca até a superfície. O revelador foi aplicado por aerossol, com secagem ao ar, deixando-o sob a superfície da amostra por 10 minutos até que o penetrante fosse absorvido da trinca. Este revelador é não aquoso.
- f) A inspeção foi executada em local com iluminação apropriada para a visualização das trincas.
- g) Realizada a inspeção, finalmente foi realizada a limpeza da superfície com removedor Metal Chek E59 em pano umedecido, que é um solvente alifático, isento de organoclorados e com halogênios controlados.

Após a inspeção, o material foi subdividido em três seções, que no trabalho foram denominadas como A, B e C e denotam respectivamente a seqüência de continuidade da trinca ao longo do comprimento do tubo, ou seja, a iniciação da trinca se dá seção A, na qual se apresenta de forma vazante, passando pela seção B, onde percorre uma grande extensão da espessura do tubo, porém não é mais vazante e por fim a seção C, onde já não há mais evidência de trinca no comprimento e na superfície do tubo. A subdivisão foi feita para uma análise minuciosa da trinca sob a superfície de seção transversal e ao longo do comprimento de tubo. O esboço da sequência de corte está representado na Figura 21.



Figura 21: Esboço esquemático do corte das seções transversais A, B e C da tubulação do super duplex SAF 2507.

## 3.2. Método de Análise – Metalografia e Análise Química – Microscópio Óptico

O microscópio óptico é um dos instrumentos mais versáteis utilizados em laboratório. Para tamanhos característicos menores que submicrons o seu uso se torna inviável. Sua utilização não se restringe apenas a análise de características de circuitos integrados, é também usado para analisar partículas encontradas nos circuitos, e ainda é usado para olhar e medir o tamanho, o tipo e a densidade de defeitos em circuitos semicondutores (Santos, 2011).

A identificação e a análise das partículas requerem prática e habilidade por parte do microscopista. O microscópio óptico é muito utilizado para partículas maiores que 1  $\mu$ m e as análises dependem da combinação entre o desconhecimento dos dados e o que se sabe sobre as partículas (Santos, 2011).

A porção de luz que chega até a objetiva, originária da periferia do espécime em observação, é conduzida através das lentes do tubo e então focada numa imagem plana intermediária, que é então ampliada pelas oculares (Lins e Alécio, 2007).

O microscópio óptico foi utilizado para duas análises:

 a) Sem ataque: as seções A, B e C do tubo passaram por um preparo de superfície transversal. O polimento adiamantado de números 6, 3 e 1 respectivamente, utilizando álcool como lubrificante, foi aplicado à superfície de cada uma das respectivas seções do tubo. Após o polimento adiamantado, as amostras foram levadas ao microscópio óptico para observação e análise da iniciação e propagação da trinca ao longo da superfície transversal de cada amostra e ao longo do comprimento de cada seção do tubo. A Figura 22 mostra uma fotografia no microscópio óptico da superfície da seção A do tubo duplex SAF 2507, região onde a trinca se encontra vazante.



Figura 22: Fotografia em Microscópio Óptico da superfície de seção A do tubo de aço inoxidável super duplex SAF 2507, sem ataque, retirado de refervedor de água ácida, onde sofreu falha por trincamento. Aumento: 50x.

b) Com ataque: as seções A, B e C do tubo passaram pelo preparo da superfície transversal, com polimento adiamantado de números 6, 3 e 1, utilizando álcool como lubrificante. Para análise da trinca com ataque, alguns dos reagentes que poderiam ser utilizados para a revelação da microestrutura são Behara modificado, ácido oxálico eletrolítico ou solução de KOH (hidróxido de potássio). O reagente utilizado para esta análise foi o ácido oxálico eletrolítico. Após o preparo da superfície transversal, cada amostra foi mergulhada em solução 10% ácido oxálico eletrolítico e aplicada uma carga de 6 Vcc durante 30s na máquina Struers Lectropol. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação foi seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliado por jato de ar quente. Este ataque tem por objetivo delinear os contornos de grão, de interfase e de macla. A Figura 23 mostra a microestrutura vista em microscópio óptico, do aço

inoxidável super duplex SAF 2507, com ataque em ácido oxálico eletrolítico e a Figura 24 mostra a trinca vazante e a microestrutura na superfície do tubo após ataque em ácido oxálico.



Figura 23: Microestrutura do aço inoxidável super duplex SAF 2507, área de superfície, correspondente a seção B. Ataque: solução 10% de ácido oxálico eletrolítico. Microscópio óptico: aumento de 1000x. Nota-se ferrita (escura) e austenita (clara).



Figura 24: Trinca vazante e microestrutura do aço inoxidável super duplex SAF 2507, área de superfície, correspondente a seção A. Ataque: solução 10% de ácido oxálico eletrolítico. Microscópio óptico: aumento de 20x. Nota-se ferrita (escura) e austenita (clara).

## 3.3. Método de Análise – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (3000x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor é a transcodificação de energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados (ANÔNIMO<sup>11</sup>, 2011).

O princípio do funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (ANÔNIMO<sup>11</sup>, 2011).

No MEV existe uma técnica conhecida por EDS (*energy dispersive x-ray detector* ou sistema de energia dispersiva EDX ou EDS), que é um acessório essencial ao estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre o metal, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raio-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5  $\mu$ m), permitindo uma análise quase que pontual (ANÔNIMO<sup>11</sup>, 2011).

Outra análise que pode ser feita a partir do MEV, é a imagem de BSE (*Back Scattering Electrons*) do EDS. É uma imagem gerada pela emissão de elétrons retroespalhados originados do próprio material a ser analisado. Esta imagem demonstra

diferenças composicionais na região ionizada do material. As imagens do retroespalhado são representadas em tons de cinza, onde tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z (número atômico) médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem do BSE é menor do que a de feixes de elétrons de filamento capilar (imagem normal obtida no MEV), pois as regiões de back scattering abrangem uma área maior que aquelas de liberação de feixes de elétrons de filamento capilar na superfície analisada (Duarte, 2003).

As amostras do tubo de super duplex SAF 2507 que foram analisadas no microscópio óptico, foram encaminhadas para o MEV para uma análise mais aprofundada, pois agora a análise será feita com maior ampliação e resolução.

A análise será feita com base na superfície de seção transversal do tubo, avaliando a iniciação e propagação da trinca e na superfície lateral, avaliando a extensão da trinca ao longo do comprimento do tubo. No MEV também serão analisadas as bifurcações da trinca, sua morfologia, microestrutura nesta região e afastada dela, para observar se houve deformação dos grãos na região onde ocorreu a trinca.

Quando levadas ao MEV, as amostras observadas serão também analisadas pelo EDS, pois será feito o mapeamento da distribuição dos elementos químicos para a geração do mapa composicional dos elementos presentes em cada fase da microestrutura duplex.

Após todos os procedimentos utilizados para a análise das trincas, outra análise muito importante deve ser feita: a superfície de fratura deve ser analisada no MEV.

A seção A do tubo possui a trinca vazante, entretanto a trinca não é vazante por toda a extensão da seção A. Para que seja possível uma análise minuciosa da superfície da trinca, é necessário o rompimento do material de seção A.

Ao longo do comprimento da seção A pôde ser observado que a trinca era vazante até uma determinada extensão do tubo e onde terminava a trinca vazante havia a iniciação de outra trinca que já não é mais vazante. Para o rompimento do tubo a seção A foi inicialmente seccionada em duas partes, separando as duas trincas nesta extensão do tubo. O corte foi feito exatamente onde as duas trincas se encontravam visando a fratura da trinca vazante, no entanto a fratura da trinca vazante não ocorreu. Em seguida, ainda visando à fratura da trinca vazante, o tubo foi cortado na superfície

lateral a 180° da trinca vazante, mas este método ainda não foi suficiente para que a trinca rompesse, isto porque havia "fios" do metal que prendiam uma superfície a outra, impedindo a fratura. A trinca foi marcada no local em que se encontrava o primeiro "fio" que ligava uma superfície a outra e então fraturada mecanicamente.

No MEV, será analisada a superfície de fratura do material nas regiões acima deste primeiro "fio", onde a trinca era vazante, e abaixo dele, onde o material sofreu fratura mecânica. A região abaixo do fio também deve ser observada, devido o material ter sofrido uma fratura forçada mecanicamente, pois esta região pode ter sofrido deformação.

Na Figura 25 temos fotos da amostra do tubo de seção A antes da fratura mecânica. As fotos foram tiradas com o Microscópio Olympus Highlight 2000 (modelo SZ60). As imagens expõem a indicação da trinca vazante até o primeiro "fio" que liga as superfícies da trinca da seção A, a trinca vazante na espessura do tubo e as superfícies laterais interna e externa do tubo.



Figura 25: Seção A: (a) Fio de união das superfícies da trinca vazante. (b) Trinca vazante na espessura. (c) Superfície lateral interna. (d) Superfície lateral externa.

## 4. Resultados e Discussão

Inicialmente, quando feita inspeção por ensaio não destrutivo de líquido penetrante (LP), o material apresentava aparentemente uma única trinca, mas após análise no microscópio óptico, observou-se que havia outras duas trincas. Uma delas, a trinca secundária, pôde ser observada na amostra sem ataque, mas a trinca terciária só pôde ser observada após o ataque químico. Provavelmente estas duas trincas, secundária e terciária, não puderam ser observadas após o ensaio de LP devido a suas menores dimensões tanto no comprimento quanto na largura.

# 4.1. Análise do Mecanismo de Trincamento e da Morfologia da Trinca

## 4.1.1. Microscópio Óptico

As amostras do tubo já devidamente separadas passaram pelo preparo de superfície e foram levadas ao microscópio óptico inicialmente sem ataque. Posteriormente foi feito um novo preparo da superfície, agora passando por um ataque químico em solução 10% ácido oxálico eletrolítico.

No microscópio, as trincas foram observadas sob uma vista longitudinal (ao longo do comprimento do tubo) e na superfície (seção transversal, espessura), como mostrado no esquema da Figura 26.



Figura 26: Esquema das vistas longitudinal e da superfície da trinca.

### I. Análise da Superfície do Tubo

Ao observar no microscópio óptico a amostra da seção A, podemos perceber a extensão da trinca principal, ou seja, da trinca visível a olho nu. A trinca possui extensão tão longa quanto à espessura da parede do tubo, isto é, a trinca nesta região é vazante, como dito anteriormente.

As Figuras 27-a e 27-b mostram a trinca vazante na região da seção A, sem ataque, região na qual podemos observar que não pontos de corrosão nas extremidades da trinca, que no caso em questão também são as extremidades do tubo, sugerindo que não houve corrosão localizada em suas extremidades, indicando que a trinca não foi originada a partir de um processo de corrosão uniforme ou por pite. Esse fato sugere que o aço super duplex SAF 2507 apresenta resistência à corrosão localizada (por pite) e a corrosão uniforme. Na Figura 27-b também podemos observar que há uma ramificação evidente ao longo da extensão da trinca.



Figura 27: Trinca vazante na seção A do tubo, com uma ramificação em evidência, possivelmente devido a esforços mecânicos sob a amostra que se encontrava sob tensão. Amostra sem ataque eletrolítico. (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x.

O material não sofreu deformação plástica nas extremidades da trinca, sugerindo que a tensão imposta estava abaixo da sua resistência mecânica, logo, não foi suficiente para que houvesse deformação, assim como não houve perda de massa na superfície externa do tubo onde ocorre a nucleação da trinca, demonstrando que não houve corrosão para a nucleação da trinca. Esta análise pode ser feita com base na Figura 28, que corresponde à seção B do tubo, região na qual a trinca já não é vazante, mas corresponde a uma grande extensão da espessura do tubo.



Figura 28: Seção B, região de trinca não-vazante, com comprimento correspondente a grande extensão da espessura do tubo. Amostra sem ataque. Aumento de 100x.

A Figura 29 demonstra a formação de uma nova trinca na seção B do tubo, esta por sua vez, possui uma menor extensão em relação à espessura da amostra. Ficou evidente a nucleação das trincas no tubo a partir da superfície externa do material que se encontrava em contato com a água ácida a 170 °C. A origem da trinca identifica o local a partir do qual se propagou a fratura e, por esta razão, é uma das características mais importantes da superfície de fratura. O material se encontrava em um ambiente sob tensão e em meio altamente corrosivo contendo elevadas concentrações de cloreto, amônia e H<sub>2</sub>S. Para água salgada com alta concentração de gás sulfídrico, o nível máximo de tensão de escoamento do aço é limitado em 620 MPa para evitar a falha. A presença de tensões aplicadas e/ou residuais no sistema de tratamento unidas ao H resultante da redução do H<sup>+</sup> do H<sub>2</sub>S pode ter ocasionado uma fragilização por hidrogênio no material. Porém, as tensões não eram elevadas suficientes para ocasionar uma corrosão sob tensão, mas podem colaborar para a penetração do H<sup>+</sup> na microestrutura do aço (*Jambo et al.*, 2004).

De acordo com Dorigon (2003), se um metal fragilizado por hidrogênio é submetido a tensões de tração acima de certos valores críticos ocorrerá ruptura. Algumas vezes, a tensão de tração é provocada pelo próprio hidrogênio, induzindo a fratura, sem a necessidade de carga externa. A tensão originada pelo hidrogênio incorporado ao metal de base superpõe-se a tensões próprias da microestrutura e/ou a tensões extremas aplicadas no metal em serviço. Se a formação de danos, ou seja, de trincas, necessita de esforços externos, a intensidade dos esforços requeridos será tanto mais baixa quanto mais alto for o grau de hidrogenação. Com base nisso, podemos ressaltar que como o meio em que o aço super duplex operava continha elevado teor de gás sulfídrico ( $H_2S$ ), as tensões aplicadas e/ou residuais de serviço do refervedor podiam ser suficientes para contribuir na penetração do hidrogênio.



Figura 29: Possível formação de trinca secundária de menor extensão, próxima a trinca principal. Seção B, amostra sem ataque. (a) aumento de 50x; (b) aumento de 50x; (c) vista da trinca principal e da iniciação e propagação da trinca secundária, aumento de 50x; (d) iniciação e propagação da trinca secundária, aumento de 200x.

De acordo com a Figura 30, a frente de propagação da trinca segue a direção da espessura do tubo, passa por um pequeno desvio ao longo do deslocamento, provavelmente por ser um percurso mais fácil de propagação seguindo a microestrutura e retorna a sua direção original de propagação na espessura do tubo. O campo de tensões é decrescente na direção da espessura no sentido da superfície externa para a superfície interna. A região da ponta da trinca se apresenta com largura reduzida quando

comparada a sua região de propagação, mostrando que a tensão residual nesta extremidade também se encontra bastante reduzida. O campo de tensões mais baixo favorece o surgimento de bifurcações.



Figura 30: Seção B, amostra sem ataque. (a) Sentido de propagação da trinca, mostrando que a frente de propagação encontra-se na direção da espessura do tubo. Aumento de 200x. (b) Ponta da trinca apresentando largura reduzida. Aumento de 500x.

A Figura 31 mostra alguns arrancamentos presentes ao longo da trinca, que podem ter sido provenientes do polimento na amostra, não levando a considerações importantes para o processo de propagação da trinca.



Figura 31: Seção B, amostra sem ataque. Arrancamentos visíveis ao longo da região de propagação da trinca. (a) Aumento de 500x. (b) Aumento de 500x.

A seção C da amostra, Figura 32, não apresentou trinca, apenas pequenos pontos que podiam ser observados ao microscópio óptico, mas não eram visíveis a olho nu. Estes pontos não podem ser considerados pites de corrosão, mas sim inclusões, afirmando mais uma vez a resistência à corrosão por pite do aço em questão.



Figura 32: Seção C, amostra sem ataque. Ausência de trinca e pites de corrosão, observa-se apenas pequenas inclusões. Aumento de 50x.

Após a análise feita no microscópio óptico, as amostras passaram novamente por preparo de superfície com polimento adiamantado e foram posteriormente atacadas eletroquimicamente em ácido oxálico eletrolítico. As seções A, B e C foram levadas ao microscópio para análise da morfologia da trinca e da microestrutura. As regiões de análise da microestrutura eram nas proximidades da trinca, afastada da mesma e na seção C onde não havia ocorrência de trinca.

A Figura 33 ilustra a microestrutura em microscópio óptico do aço inoxidável super duplex SAF 2507 que sofreu o trincamento em serviço, trabalhando sobre tensão e em contato com água ácida. Podemos perceber que a microestrutura do material não apresenta pites de corrosão ou corrosão generalizada, mesmo a água ácida contendo elevado teor de cloreto. Isto é mais uma evidência da elevada resistência a esses tipos de corrosão do aço SAF 2507. A Figura 34 elucida a trinca vazante correspondente à seção A e seção B do tubo, respectivamente, confirmando a presença de ramificações e a ausência de perda de massa e deformação plástica nas extremidades da trinca. As

ramificações possíveis de serem observadas nesta figura mostram que a frente de propagação da trinca não é única. A trinca principal é evidente, mas a mesma contém muitas ramificações e estas ramificações revelam a formação de outras frentes de propagação.



 Figura 33: Microestrutura do super duplex SAF 2507 após serviço em contato com meio corrosivo. Ausência de corrosão generalizada ou por pite. Nota-se austenita (branca) e ferrita (cinza).
Amostra em microscópio óptico, com ataque em solução 10% de ácido oxálico eletrolítico. Aumento de 1000x.



Figura 34: Microscópio óptico – (a) Seção A, com ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico. Trinca vazante apresentando ramificações e mostrando que não houve perda de massa e ausência de deformação plástica. Aumento de 50x. (b) Seção B, também com ataque, indicando a trinca em grande extensão da espessura do tubo. Aumento de 100x.

Um modo de observar se houve ou não deformação plástica no material para a ocorrência da trinca é examinar a microestrutura (ME) do material em regiões próximas a trinca e em regiões afastadas dela. Com esta análise podemos verificar os tamanhos de grão de cada fase. Assim, se os grãos em cada fase nas proximidades da trinca se mostrarem com uma aparência deformada quando comparadas a região distante da trinca, podemos dizer que houve deformação plástica no material. Ao considerar a Figura 35 temos na Figura 35-a a ME da seção B com um aumento de 500x no microscópio óptico, em uma região bastante próxima à trinca. Na Figura 35-b temos a ME da seção C, com um aumento de 500x no microscópio óptico, cuja região é bastante afastada da trinca. Comparando as duas microestruturas do super duplex, elas se apresentam de forma bastante similar, ou seja, a região da seção B, próxima à trinca não sofreu deformação plástica, reafirmando que não houve tensão suficiente para uma deformação que originasse a nucleação da trinca.



Figura 35: (a) Seção B – ME em microscópio óptico, região próxima à trinca. Aumento de 500x. (b) Seção C – ME em microscópio óptico, região distante da trinca. Aumento de 500x. Ferrita (cinza). Austenita (branca).

A Figura 36 compara trincas na seção B do tubo antes e após o ataque químico realizado na amostra. Constatou-se a presença de uma terceira trinca (Figura 36-a), que não pode ser observada na amostra ao microscópio óptico sem o ataque, Figura 36-b. A Figura 36-a também evidencia ramificações nas trincas na seção B do tubo.



Figura 36: (a) Microscópio óptico amostra após ataque químico com ácido oxálico constata a presença de uma terceira trinca e ramificações em todas as trincas em questão. Aumento 50x. (b) Amostra sem ataque não mostrou no microscópio óptico a presença de uma terceira trinca. Aumento de 50x.

As figuras a seguir (Figura 37, Figura 38 e Figura 39) da seção A do tubo mostram que ao longo da propagação da trinca houve diversas ramificações, algumas de grande extensão e outras de menor extensão, confirmando a iniciação de novas frentes de propagação. As ramificações maiores também apresentavam outras pequenas ramificações, isso provavelmente devido a esforços mecânicos e variações de pressão e temperatura no local onde a tubulação se encontrava.

O processo de propagação da trinca e das ramificações de trinca no aço super duplex ocorreu de forma transgranular na fase ferrítica, como pode ser observado na Figura 37, na Figura 38 e na Figura 39. Apesar de passar pela interface austenita/ferrita em partes de sua extensão, ela se deu praticamente de forma integral na ferrita. Estas figuras evidenciam o mecanismo de trincamento no tubo de aço super duplex SAF 2507.



Figura 37: Morfologia da trinca vazante na seção A do tubo demonstra diversas ramificações ao longo de sua propagação. Aumento de 200x.



Figura 38: Morfologia da trinca vazante e de suas ramificações. Aumento de 200x.



Figura 39: Propagação de ramificações ao longo da propagação da trinca na seção A do tubo. Aumento de 500x.

Analisando as figuras a seguir (Figura 40, Figura 41 e Figura 42) que representam algumas regiões diferenciadas da trinca principal da seção B do tubo com aumentos diferentes, é possível afirmar que a propagação da trinca se deu preferencialmente na fase ferrítica. Pode ser observada também a propagação das ramificações da trinca pelo interior dos grãos ferríticos e em algumas regiões passando pela interface austenita/ferrita. A Figura 43 e a Figura 44 representam a trinca de menor dimensão que pode ser observada no microscópio óptico. Em todas estas figuras, é possível notar o mecanismo de propagação da trinca pelos grãos ferríticos.

Em algumas regiões as trincas e suas ramificações parecem propagar-se por grãos austeníticos, esta propagação pode ter se dado mecanicamente, pois o  $H^+$  não se difunde por grãos austeníticos devido a sua resistência ao elemento em questão.



Figura 40: ME e morfologia de propagação da trinca da seção B do tubo de aço inoxidável super duplex SAF 2507 em microscópio óptico em diferentes aumentos. Aumento de 200x.



Figura 41: Morfologia da trinca principal e de suas ramificações na seção B do tubo do super duplex. Aumento de 500x.



Figura 42: Ponta da trinca principal na seção B do tubo com ramificações. Propagação da trinca pelos grãos ferríticos. Aumento de 1000x.



Figura 43: ME e morfologia da trinca transgranular ferrítica da seção A do tubo em microscópio óptico do aço SAF 2507. Aumento de 500x.



Figura 44: Propagação da trinca e ramificações ao longo da fase ferrítica passando pela interface austenita/ferrita por alguns trechos de sua propagação. Aumento de 1000x.

As propriedades deste aço descrevem elevada resistência à corrosão sob tensão na fase ferrítica e elevada resistência a fragilização por hidrogênio na fase austenítica, pois o hidrogênio possui alta solubilidade na austenita. Mas se pensarmos o oposto, podemos entender que a fase austenítica pode está suscetível a corrosão sob tensão e que a fase ferrítica pode ser suscetível a fragilização por hidrogênio dependendo das condições de serviço em que o tubo de super duplex se encontra.

Possíveis desvios operacionais podem acarretar variações de pressão e temperatura e lenta queda do nível de água ácida. Variações razoáveis podem causar sérios problemas no funcionamento do refervedor. Estes desvios operacionais podem variar a temperatura entre 170 °C e 200 °C. Variações na temperatura unidas a variações de pressão dentro do refervedor e a queda do nível de água causam formação de vapor neste local e aumenta a concentração de contaminantes.

### 4.1.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Discutidos os resultados de acordo com a análise feita com o microscópio óptico, teremos agora uma análise mais detalhada da microestrutura e da morfologia da trinca apresentada no super duplex.

No microscópio eletrônico de varredura será possível não só analisar a ME do material, como também os elementos de liga presentes em cada fase e averiguar se o mecanismo de trincamento na superfície de fratura do material transgranular ou intergranular na ferrita com base na imagem de elétrons retroespalhados e a análise a partir da amostragem qualitativa do EDS.

#### I. Análise da Superfície Transversal do Tubo

A amostra de seção B do tubo foi analisada no MEV e pôde-se perceber trincas e ramificações de trincas no aço austeno-ferrítico. De acordo com a Figura 45, Figura 46 e Figura 47, vemos trincas se propagando preferencialmente no interior dos grãos ferríticos. A Figura 45 representa a trinca terciária que no microscópio óptico só pode ser observada após o ataque eletrolítico em ácido oxálico, esta trinca possui uma extensão reduzida e largura muito estreita. Portanto, não pôde ser observada em inspeções anteriores. Esta, não diferente da trinca secundária e da trinca principal, propagou-se preferencialmente pelos grãos ferríticos e em partes de sua extensão encontrava-se na interface austenita/ferrita. Na Figura 46 temos a trinca secundária que pôde ser observada no microscópio óptico ainda na análise sem ataque. No entanto, a trinca não era visível a olho nu e também não foi revelada no ensaio não destrutivo LP, devido a suas dimensões reduzidas, nesta trinca as mesmas análises sobre a morfologia podem ser consideradas. A Figura 47 mostra a ponta da trinca secundária, porém vista de outra região ao longo de sua propagação, nesta figura podemos notar as variadas ramificações ao longo da trinca.

Podemos observar na figuras a seguir, que em algumas regiões a trinca se propaga por grãos austeníticos, como também pôde ser observado no microscópio óptico. A propagação nestas regiões não se deu por difusão do H<sup>+</sup>, possivelmente se propagou mecanicamente.



Figura 45: MEV – Seção B: Microestrutura austeno-ferrítica, com propagação de trincas e ramificações transgranulares ferríticas. Trinca terciária. Aumento de 1000x.



Figura 46: MEV: Trinca secundária e ramificações com propagação ao longo da fase ferrítica. Aumento de 1000x.



Figura 47: MEV, ponta da trinca secundária com ramificações ao longo da fase ferrítica. Aumento de 1000x.

Está bastante evidente o mecanismo de trincamento ao longo dos grãos ferríticos. Podemos perceber a cada fractografia tanto no microscópio óptico quanto no MEV a incidência da trinca transgranular na fase ferrítica. Reafirmamos esta evidência em cada trinca presente no tubo que falhou em serviço na Figura 48 e Figura 49. Ficou evidente a propagação da trinca principal e de todas as suas ramificações no interior dos grãos ferríticos na seção B do tubo. Nestas figuras também podemos observar a propagação da trinca em parte de sua extensão pela interface austenita/ferrita. Esta evidência confirma a resistência ao hidrogênio da fase austenítica.



Figura 48: Trinca principal com propagação transgranular na fase ferrítica ao longo da espessura da seção B. Aumento de 1000x.



Figura 49: Trinca principal da seção B do tubo com propagação de trinca transgranular ferrítica e partes de sua propagação na interface das fases do duplex. Aumento de 1000x.

No MEV podemos apurar, sob análise qualitativa, os elementos de liga prováveis em cada fase. Na Figura 50 temos a imagem BSE (elétrons retroespalhados) da seção A do tubo mencionando pontos na microestrutura para análise de diferenças composicionais na austenita e na ferrita. As imagens no tom de cinza claro representam os elementos de liga com Z (número atômico) médio relativamente maior que as imagens no tom de cinza escuro. Gráficos obtidos a partir do EDS expõem picos aproximados em percentagens por peso de átomos dos elementos de liga possíveis de serem encontrados nesta região. Na Figura 51, os gráficos indicam o elevado teor de cromo nesta região. Isto pode ser percebido nos quatro pontos mencionados. Também podemos observar picos de molibdênio, níquel e silício na microestrutura. Como os pontos marcados na microestrutura são na verdade amostragens em volume no EDS, os resultados obtidos nos fornecem uma análise qualitativa. Sendo assim há certa dificuldade em avaliar com exatidão a microestrutura desta região. Não obstante o aumento não foi suficiente, pois a região de amostragem é extensa, e como podemos observar as regiões marcadas possuem elementos de liga estabilizadores da ferrita e da austenita, isso torna impossível definir qual a fase predominante nesta região.



Figura 50: (a) Imagem do BSE ratificando tons de cinza claros e escuros devido às diferenças composicionais na região da trinca vazante, Seção A. Aumento de 500x. (b) Marcação de pontos na microestrutura da mesma imagem para avaliação composicional da região ionizada, obtendo gráficos no EDS para análise.



Figura 51: Gráficos do EDS mostrando as diferenças composicionais de diferentes pontos na região próxima à trinca vazante na seção A do tubo SAF 2507. Análise qualitativa.

Pode-se observar na Figura 51 a presença de picos de enxofre, que pode ter penetrado na microestrutura como contaminante, pois a água ácida em que o material se encontrava continha teor de  $H_2S$  elevado, logo, elevado teor de enxofre.

No caso em questão, a tensão no ambiente de serviço não é suficientemente elevada para a nucleação de um trincamento por corrosão sob tensão na austenita, mas a concentração de H<sub>2</sub>S no local onde se encontrava o tubo em questão era muito elevada, pois neste local a água ácida ainda não havia sido tratada. A elevada concentração de H<sub>2</sub>S unida a tensões residuais e/ou aplicadas pode colaborar para a nucleação de uma trinca (Jambo *et al.*, 2004). O H<sup>+</sup> proveniente da dissociação do H<sub>2</sub>S possui alta solubilidade na austenita, mas possui alta difusibilidade na ferrita. Ao se dissociar, o H<sup>+</sup> penetra na ferrita e se difunde facilmente pelo interior de seus grãos. O H<sup>+</sup> não penetra na austenita, no entanto, se acumula nessa fase devido a sua elevada solubilidade. Mas, após penetrar na ferrita e se difundir, é possível que haja difusão mecânica de H<sup>+</sup> pelo interior da fase austenítica, por ser mais viável atravessar um grão austenítico para a propagação da trinca do que circular entre grãos ferríticos e ter sua propagação mais dificultada (Jambo *et al.*, 2004).

## II. Análise da Superfície Lateral do Tubo

Como dito anteriormente, a trinca ocorreu de modo vazante por uma determinada seção do tubo e em outra seção do mesmo propagou-se por grande extensão de sua espessura. Com base nisso, o material foi seccionado em três partes e levado para a análise.

A Figura 52 mostra a imagem da trinca ao longo do comprimento do tubo em duas seções diferentes, seção A e seção B. Podemos perceber que a trinca segue uma trajetória linear ao longo de sua propagação, ou seja, a trinca se propagava por um determinado grão ao longo do comprimento do tubo. Na Figura 54-a temos a trinca vazante na seção A. É possível notar a grande profundidade da trinca na espessura do tubo, já na Figura 54-b percebe-se que a trinca possui uma profundidade rasa na espessura ao longo do comprimento do tubo.



Figura 52: MEV: (a) Propagação da trinca ao longo do comprimento da seção A do tubo. Aumento de 500x. (b) Propagação da trinca ao longo da seção B do tubo.

Ao obter a imagem do retroespalhado da trinca secundária da seção B do tubo, pode-se perceber na Figura 53-a, a propagação da trinca praticamente integral ao longo de uma determinada fase, a fase ferrítica, mais uma vez tem-se nesta figura a confirmação de que o mecanismo de trincamento não possui uma única frente de propagação devido à presença de ramificações ao longo de sua extensão. A Figura 55-b define pontos na microestrutura para avaliar as diferenças nas composições de cada fase. Enquanto que a Figura 54 ilustra uma análise qualitativa dos elementos de liga presentes em regiões delimitadas pelos pontos definidos na Figura 55-b.



Figura 53: (a) MEV: Imagem do retroespalhado da propagação da trinca secundária ao longo da seção B do tubo. Aumento de 3000x. (b) Pontos definidos na região próxima à trinca para análise da diferença na composição de cada fase do duplex.

Na Figura 54, mostrou no EDS que a microestrutura é similar nos pontos definidos para análise, não sendo possível definir por qual fase a trinca se propagou ao longo do comprimento do tubo. De acordo com esta análise as regiões analisadas pelos pontos delimitados não estão bem definidas. Os elementos de liga que se apresentam em cada ponto são elementos estabilizadores da ferrita e da austenita. Isto demonstra que este método de análise não foi eficaz para definição do mecanismo de trincamento em questão. Como dito anteriormente, os elementos Cr, Mo e Si são alfagênicos e o Ni é gamagênico, logo, não é possível afirmar com a análise apresentada na Figura 54 se a fase correspondente a cada ponto é ferrítica ou austenítica.



Figura 54: Gráficos do EDS em escala para análise de composição de fase. Análise qualitativa.

### III. Análise da Superfície de Fratura

A Figura 55 ilustra o esquema de análise da superfície de fratura da seção A do tubo. Como dito anteriormente, o tubo passou por fratura mecânica e a análise foi feita no MEV seguindo o esquema ilustrativo a seguir onde S1 e S2 são as duas superfícies da trinca principal da seção A. Nesta região a trinca vazante apresentava "fios" de ligação do próprio metal que conectavam as superfícies de trincamento. A linha horizontal na figura a seguir representa o primeiro "fio" de ligação entre as duas superfícies da trinca, acima deste fio está a região de trinca vazante, e abaixo, região de fratura mecânica (FM).



Figura 55: Ilustração esquemática de análise da superfície de fratura.

As Figuras a seguir expõem no MEV a superfície de fratura da seção A após a fratura mecânica. A Figura 56 representa a superfície de fratura S1 na região de trinca vazante com imagem em BSE e definição da região para análise no EDS dos elementos de liga, ou seja, análise da diferença composicional nesta região. Na figura podemos observar a superfície da trinca com aspecto transgranular, demonstrando uma trinca transgranular ferrítica.

Na Figura 57 temos a análise do EDS para a amostra da superfície de fratura da trinca vazante na seção A. Podemos perceber que não é possível distinguir fase da superfície de fratura com precisão, pois são apresentados nesta análise elementos de liga que compõem as duas fases do super duplex. Observando os elementos citados no gráfico, temos o Cr, Mo e o Si que estabilizam a fase ferrítica, enquanto que o Ni e o C que estabilizam a austenita, no entanto, diferente das outras análises já feitas anteriormente, na região da superfície de fratura pode-se observar de acordo com o EDS a presença de Br no material. É que este pico seja na verdade Al, o alumínio é muito susceptível a penetrar na ME do material como contaminante. Isto pode ter ocorrido quando foram realizados procedimentos para a fratura do tubo, ou seja, para a abertura da trinca. Alguma ferramenta utilizada poderia conter Al e contaminado o material. O EDS pode ter identificado o elemento como Br, mas o mais provável é que este elemento contaminante seja o Al.


Figura 56: MEV – Seção A (S1): Região inspecionada para análise da composição de fase com os elementos de liga mostrados pelo EDS. Aumento de 1000x.



Figura 57: EDS (S1): Análise da superfície de fratura na região de trinca vazante para efeito de definição de diferença composicional.

Na figura acima também é apresentado um pico de enxofre (S), que igualmente ao Br (ou Al) pode ter penetrado na ME como contaminante. No entanto, neste caso o contaminante pode ter adentrado na ME devido à elevada concentração de  $H_2S$  na região onde o tubo encontrava-se em serviço. Logo, a concentração de S também era elevada nesta região e pode facilmente ter penetrado na ME do material como contaminante.

Na mesma superfície de fratura (S1), foi observada a região de fratura mecânica no MEV e feita análise posterior no EDS. Na Figura 58 temos microfractografias da região de fratura mecânica observadas no MEV com imagem em BSE e analisadas no EDS para obtenção da composição de fase de acordo com a variação dos elementos de liga apresentados nas regiões delimitadas na figura. Podemos confirmar o aspecto microscópico da fratura transgranular ferrítica. A Figura 59 mostra a análise da superfície de fratura na região de fase correspondente a superfície de fratura.

A amostra analisada da superfície de fratura (S1) correspondente à região de fratura mecânica, Figura 58, não pode ter uma definição de fase, pois as regiões limitadas no MEV para leitura do EDS mostrou as duas fases presentes, tendo em vista que elementos de liga estabilizantes das duas fases do duplex apresentam-se nesta região. A Figura 59 também mostrou picos de alumínio (Al) que não é um elemento de liga relativo à composição do super duplex, o alumínio pode ter aparecido por contaminação ao serem realizados procedimentos para a abertura da trinca, ou seja, fratura do material, alguma ferramenta utilizada poderia conter alumínio e contaminado o material, já que este elemento é susceptível a agir como contaminante. A presença deste pico de Al na região de fratura mecânica torna mais provável o fato do elemento de liga presente na região de trinca vazante ser Al e não Br.

Na Figura 59 também mostra picos de Cl e S, que podem ter penetrado na microestrutura como contaminantes, pois estes elementos de liga encontravam-se em componentes da composição da água ácida. A água ácida da região em que se encontrava o tubo de super duplex que sofreu falha continha elevada concentração de cloreto e de  $H_2S$ , logo continha elevados teores de Cl e S, que podem ter penetrado facilmente na ME do material como contaminantes.



Figura 58: MEV – Seção A (S1): Microfractografias analisadas no EDS. Região de fratura mecânica. (a) Aumento de 1000x. (b) Aumento de 1000x.



Figura 59: EDS (S1): Análise da superfície de fratura na região de fratura mecânica para efeito de definição de diferença composicional.

A superfície de fratura S2 também pôde ser observada, as análises desta superfície estão representadas abaixo. Na Figura 60 temos as imagens no MEV da superfície de fratura S2 correspondente a trinca vazante e a região de fratura mecânica, nota-se o aspecto de fratura transgranular da superfície de fratura. Na Figura 60 encontra-se a região de análise do EDS para que os gráficos de variação composicional

sejam plotados. A Figura 61 mostra a análise da superfície de fratura (S2) na região de trinca vazante no EDS.



Figura 60: MEV – Seção A (S2): Micrografias analisadas no EDS. (a) Superfície de fratura correspondente a trinca vazante. Aumento de 1000x. (b) Superfície de fratura correspondente a região fraturada mecanicamente. Aumento de 1000x.



Figura 61: EDS (S2): Análise da superfície de fratura na região da trinca vazante e na região correspondente à fratura mecânica. Tabela de dados aproximados referentes à porcentagem em peso de átomo e à porcentagem de átomo presentes na composição do duplex.

De acordo com a Figura 61 a amostragem no EDS nos forneceu os possíveis elementos de liga que compõe a liga super duplex. Na região da superfície referente à

trinca vazante podemos perceber um pico de Br, ou, provavelmente Al, que também pode ser observado na Figura 57 que corresponde a mesma região na superfície S1. Já na região referente à fratura mecânica pôde-se perceber que tanto na superfície S1, Figura 59, quanto na superfície S2, Figura 61, houve um pico elevado de Al, evidenciando sua presença na composição da superfície de fratura do material. Na superfície de fratura S2, também se pôde observar os elementos de liga contaminantes que se apresentavam na composição da superfície de fratura S1.

A Figura 61 também mostrou não ser possível identificar a fase dominante na superfície de fratura do material, a região que o EDS abrange é volumétrica e a magnitude de 1000x para esta amostragem é considerada pequena, ou seja, envolve uma grande "área"<sup>1</sup>, com isso ao demarcar uma região com este aumento e considerando que a região demarcada é volumétrica, não superficial, a análise feita será sobre as duas fases, dificultando a definição de uma fase dominante na superfície de fratura.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Área: região abrangente somente na superfície que pode ser observada.

## 5. Conclusões

- A morfologia das trincas encontradas no tubo do super duplex SAF 2507 incididas em serviço no refervedor de Unidade de Tratamento de Água Ácida apresentou aspecto transgranular na fase ferrítica.
- 2. Com base na microestrutura observou-se que não houve deformação plástica nas extremidades ou mesmo nas proximidades das trincas. Logo, a tensão no ambiente de serviço não era suficientemente elevada para a nucleação de uma trinca por corrosão sob tensão na austenita.
- 3. A suscetibilidade de nucleação e propagação da trinca se apresentou maior por fragilização por hidrogênio. A elevada concentração de H<sub>2</sub>S unida a tensões residuais e/ou aplicadas pode ter ocasionado a nucleação da trincas, pois o H<sup>+</sup> dissociado do H<sub>2</sub>S penetra na ferrita fragilizando-a e ocasiona a iniciação da trinca que se propagou por difusão do H<sup>+</sup>, propagando-se em algumas regiões na interface austenita/ferrita.

## **OBSERVAÇÕES:**

- As três trincas apresentaram nucleação na superfície externa do tubo e a propagação se deu praticamente de forma integral pela fase ferrítica, atravessando mecanicamente por pequenas regiões de grãos austeníticos.
- ii. Os pontos de iniciação das trincas não apresentaram corrosão por pite ou generalizada, ratificando a resistência do super duplex a estes tipos de corrosão, independentemente do elevado teor de cloreto na composição da água ácida, o aço não apresentou corrosão.
- iii. As ramificações apresentadas nas trincas da tubulação comprovaram que a frente de propagação da trinca não foi única. As trincas nuclearam na superfície externa do tubo e propagaram ao longo da espessura do mesmo, porém a propagação da trinca não possuía uma frente única, se propagou por outras direções por meio de bifurcações.
- iv. Acredita-se que possíveis desvios operacionais também podem ter ocorrido e facilitado a nucleação da trinca com variações de pressão e temperatura até

aproximadamente 200 °C, temperatura na qual as propriedades do super duplex são afetadas. Estas variações podem ter ocasionado a queda do nível de água ácida, acarretando na formação de vapor e por conseqüência aumento da concentração de contaminantes que em conjunto com a temperatura elevada reduz as propriedades do super duplex e o fragiliza.

 v. As microestruturas das superfícies da trinca analisadas no MEV também apresentaram aspecto transgranular ferrítico. Confirmando as conclusões obtidas a partir do microscópio óptico.

## 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- 1. Análise da superfície de fratura do tubo de super duplex SAF 2507 que apresentou falha em serviço, no MEV com elevada magnitude para definir com precisão a diferença composicional para definição do elemento de liga da superfície de fratura.
- 2. Estudo do sistema operacional de um refervedor de calor para mitigação de possíveis desvios operacionais que possam promover falhas em serviço de tubos internos de trabalho em torres retificadoras de refervedor de refinarias.

## 7. Referências Bibliográficas

- ALBERTS, B. *Biologia molecular da célula*, 2010. 5<sup>a</sup>. ed. Porto Alegre: Artmed Postado: 09/05/2011. Retirado do site: http://biocelunb.blogspot.com/2011/05/visualizacao-de-celulas-aomicroscopio.html. Acesso: 11/08/2011, às 15:00h.
- ANÔNIMO, SANDVIK STEEL, 1999. Corrosion Handbook Stainless Steels. Sandvikens Tryckeri. Sandviken, Suécia.
- ANÔNIMO<sup>1</sup>, ABENDI, 2011. Ensaio Não Destrutivo de Líquido Penetrante. Acesso ao site no dia 28/07/2011 entre 16:00h e 00:00h: http://www.abende.org.br/info\_end\_oquesao.php?w=1366&h=768.
- ANÔNIMO<sup>2</sup>, 2011. *Revista do Parafuso*. Acesso ao site no dia 28/07/2011 às 23:00h: http://revistadoparafuso.com.br.
- ANÔNIMO<sup>3</sup>, 2011. Ensaios não destrutivos: Líquidos Penetrantes, Correntes Parasitas, Raio X, Ultrassom, Partículas Magnéticas. Acesso ao site no dia 29/07/2011, às 14:00h: http://www.compoende.com.br/saibamais.html.
- ANÔNIMO<sup>4</sup>, 2011. Método de ensaio não destrutivo de ultrassom. Acesso ao site no dia 29/07/2011, às 16:00: http://www.br.sgs.com/pt\_br/ultrasonic\_testing?serviceId=17603&lobId=23312.
- ANÔNIMO<sup>5</sup>, 2011. Acesso ao site no dia 31/07/2011 às 17:00h: http://www.sandmeyersteel.com/images/2507-Spec-Sheet.pdf.
- ANÔNIMO<sup>6</sup>, 2011. Sandmeyer Steels. Acesso ao site no dia 31/07/2011 às 18:00h: www.butting.de/522.html.
- ANÔNIMO<sup>7</sup>, 2011. Sandvik SAF 2507, 2011. Acesso ao site no dia 31/07/2011 às 20:00h: http://www.sandvik.com/sandvik/0140/internet/s001664.nsf/0/E89BCFA9BCA0 0742C125788000396D20?OpenDocument.
- 10. ANÔNIMO<sup>8</sup>, 2011. Sandmeyer Steels. Acesso ao site no dia 31/07/2011 às 20:30h: http://www.sandmeyersteel.com/2507.html.

- 11. ANÔNIMO<sup>9</sup>, 2011. Acesso ao site no dia 31/07/2011 às 21:00h: http://www.pmfirst.com/super\_duplex.php. PM International Suppliers, LLC.
- 12. ANÔNIMO<sup>10</sup>, 2011. Acesso ao site no dia 10/08/2011 às 17:00h: http://www.pmfirst.com/duplex.php.
- 13. ANÔNIMO<sup>11</sup>, 2011. Acesso ao site no dia 13/08/2011 às 18:00h: http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm.
- BERGKVIST, C. and OLSSON, J., 2011. "Machining in the new duplex grade LDX 2101" – *Easier than expected. Duplex 2007, Grado, Italy*.
- 15. BERNHARDSSON, S., 1991. "The corrosion resistance of duplex stainless steels". IN: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, Beaune, França.
- 16. BERTELLI, R. and CRISTEL, R. 2007. "Stainless steelfire resistance: low nickel DSS preliminary results". *Duplex 2007, Grado, Italy*.
- 17. CAHN, J. W., 1968. "Trans AIME".
- CHARLES, J. and VERNEAU M., 2000. "Duplex Stainless Steel". Associazione Italiana di Metallurgia 2000.
- CHARLES, J. 1991. "Super duplex stainless steels: structure and properties". In: *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, França.*
- 20. CHARLES, J., FARIA, R. A., 2008. Artigo Técnico "Aços Inoxidáveis Duplex e Aplicações de óleo e gás: Uma Revisão Incluindo a Nova Oferta da Arcelormittal".
- 21. CHARLES, J. "Why and where duplex stainless steels". *Duplex Stainless Steel*, 1997, *Maastricht, the Netherlands*.
- 22. CHARLES, J. "Duplex grades in industrial applications look like a success story". *Duplex conference 2000, Veneza, Italy*.
- COELHO, S., ABUD, I., BARBOSA, C. and CENTENO, R., "Corrosion resistant alloys for ultra deep water petroleum production application". *Duplex*, 2007, Grado, Italy.

- DOBLE, O., HAVN, T., 2007. "Lean Duplex SS for structural applications". Duplex, 2007, Grado, Italy.
- 25. DORIGON, G., 2003. "Estudo do Mecanismo de Fragilização por Hidrogênio em Aços Submetidos a Tratamento Químico e Térmico". *Proposta de Projeto de Pesquisa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, UFPR*.
- 26. DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M. M., CHODUR, N., LICCARDO, A., FISCHIER, A. C. e ACAUAN, R. B., 2003. "Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros". Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências,
- 27. ECKENROD, J. J. e PINNOW, K. E., 1984. "Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel", In: *New developments in stainless steel technology. Detroit.*
- 28. EYZOP, D., SJÖSTRÖM, J. and KÄLLGREN, O., 2007. "304SRG: A growing market dor paper mill suction rolls. Duplex, 2007, Grado, Italy.
- 29. FANICA, A. and MAIORANA, E., 2007. "UNS S 32205 for bridge construction: an experience of application". *Duplex, 2007, Grado, Italy*.
- 30. FARIAS, J. M. e GOMES, J. A. C. P., 2010. "Estudo Preliminar de trincamento sob tensão de aços inoxidáveis duplex em água do mar sintética". COPPE. Escola Politécnica. UFRJ.
- 31. FERREIRA, R. C. R., 2008. "Influência do fator humano em ensaios não destrutivos por correntes parasitas na manutenção de estruturas aeronáuticas". Universidade Federal de Itajubá – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Itajubá, MG.
- 32. FONTANA, M.G. & GREENE, N. D., 1967. *Corrosion Engineering*. New York, McGraw-Hill Book Company.
- FRYE, C. A. and HOYT, D. S., 2001. Deep Offshore Technology Conference, Rio de Janeiro, Brazil.
- 34. GENEROSO, R. A., 2006. Corrosão Metálica.
- 35. GENTIL, V., 1996. Corrosão. 3ª edição revista. Editora LTC.

- 36. GOMES, E.S.P., VIÑAS, J.B., VATAVUK, J., 1999. "Aços Inoxidáveis Duplex
   Propriedades e Aplicações na Indústria Química". IN: Proc. Congresso de
  Automação e Equipamento da Indústria Química, ABIQUIM, São Paulo.
- 37. GOMES, J. A. C. P, JAMBO, H. C. M, 2005. "Corrosion in Water Treatment Units of Refineries" – European Corrosion Conference 2005; EUROCORR 2005; Lisboa.
- 38. GUNN, R., 1997. *Duplex Stainless Steels (Microstructure, properties and aplications)*. Abington Publishing.
- 39. HATTESTRAND, M., LARSSON, P., CHAI, G., NILSSON, J.-O. and ODQVIST, J. 2009. *Mater. Sci. & Eng. A.*
- 40. HEDIN, M., MASSOUD, J.P., DANOIX, F., 1996 "Influence of the Quenching Rate on the Spinodal Decomposition in a Duplex stainless steel", *Journal de Physique IV vol. 6, Coloque C5, supplément au Journal de Physique III.*
- 41. HERTZMAN, S., HUHTALA, T., KARLSSON, L., NILSSON, J.-O., NILSSON, M., JARGELIUS-PETTERSSON, R. and WILSON, A., 1997. *Mater. Sci*, 1997.
- 42. HERTZMAN, S.,. PETTERSSON, R., FRISK, K. and JERWIN, T. "Duplex Stainless Steel 2000", *Associazione Italiana di Metallurgia. 2000*.
- 43. JACQUES, S. and HAGI, G., 2007. "Tour Pomerol. Chemical tanker: Eight years experience with duplex EN 1.4462". *Duplex 2007, Grado, Italy*.
- 44. JACQUES, S., PEULTIER, J. and SOULIGNAC, P., 2007. "Desalination plants – Why using duplex stainless steels?". *Duplex, 2007, Grado, Italy.*
- 45. JOHANSSON, K. A., STRANDMYR, O., EIE, G. E., HAGERUP, O., 2007. "25 years with duplex, from Tommeliten to Gjoea". *Duplex, 2007, Grado, Italy.*
- 46. JAMBO, H. C. M., 2004. "Stress Corrosion Cracking of duplex Stainless Steel in Water Treatment Units". In: 10 Middle East Corrosion a Conference 2004, Bahrain. Proceedings of the 10th Middle East Corrosion Conference. Houston – EUA: Nace, 2004.
- 47. KOBAYASHI, Y. and KOIDE, N., 2007. "Corrosion resistance of duplex stainless steels in hypochlorite solutions". *Duplex*, 2007, *Grado*, *Italy*.

- 48. LINS, D. e ALÉCIO, E., 2007 Microscópio Óptico CEFET PE IFPE -EDU. Acesso ao site: http://recife.ifpe.edu.br/recife/microscopio\_otico.pdf. Acesso no dia: 11/08/2011.
- 49. MAGNABOSCO, R., 2001. "Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço SAF 2205". Tese (Doutorado em engenharia) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo.
- 50. MAGNABOSCO, R., 2010. "Cinética da transformação de fase em aço inoxidável super duplex". Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos
   CDMatM-FEI. Departamento de Engenharia Mecânica. Centro Universitário da FEI. Fundação Educacional Inaciana Pe. Saboia de Medeir.
- 51. MARTINS, M., 2006. "Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A". *Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Interunidades EESC-IFSC-IQSC*.
- MARTINS, M. e CASTELETTI, L. C., 2009. "Aços Inoxidáveis Duplex e Super duplex – Obtenção e Caracterização".
- 53. MODENESI, P. J., 2001. "Soldagem em Ligas Metálicas". Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
- 54. MORAES, F.D., BASTIAN, F.L. and PONCIANO, J.A.C., 2005. "Influence of Dynamic Training on Hydrogen Embrittlement of UNS–G41300 and UNS SS31803 Steels in a Low H<sub>2</sub>S Concentration Environment". *Corrosion Science, Grã-Bretanha.*
- 55. MORAES, F.D., 1994. "Estudo dos Efeitos da Fragilização pelo Hidrogênio nos aços UNS G413000 e UNS S31803 através de Ensaios de Tração com Baixa taxa de Deformação em Soluções de Tiossulfato de Sódio". *Tese de Mestrado. COPPE-UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil.*
- 56. NEWMAN, R. and COTTIS, R., 1993. "Stress Corrosion Cracking Resistance of Duplex Stainless Steels". *Review for Health and Safety Executive Offshore Safety Division Ferguson House, London*.

- 57. NICHOLLS, J.M., 1994. "Corrosion Properties of duplex stainless steels: general corrosion, pitting and crevice corrosion." IN: Proc. 4th International Conference on Duplex Stainless Steels, Glasgow, Escócia.
- NILSSON, J.-O, 1992. "Superduplex stainless steels". Materials Science and Technolgy.
- 59. NILSSON, J.-O e CHAI, G., 1997. "Physical metallurgy of duplex stainless steels. In: Proceedings Duplex Stainless Steel 97, 5th World Conference, Maastricht, Holanda.
- 60. NUNES, L. P., 1982. "Corrosão e Proteção Anticorrosiva". Petrobrás, CENPES.
- NYMAN, M. L., KIVISAKK, U., HOLMQUIST, M., GORANSSON, K. Performances of SAF2707HD (UNS32707) in severe chloride containing environments. Duplex, 2007, Grado, Italy.
- 62. OLTRA, R. and BOULLIOT, C., 1995. "Experimental Investigation of the Role of Hydrogen in Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels, Hydrogen Transport and Cracking in Metals". *The Institute of Materials, ed. Allan Turnbull, London*.
- 63. PALANICHAMY, P., 1995. "Ultrasonic velocity measuremente for estimation of grain size in austenitic stainless steel". *NDT & Int. 28*.
- 64. PEDROSA, P. D. S., 2007. "Variação dos estados de tensões residuais introduzidas por shot peening em aço duplex UNS S31803 durante ciclos de fadiga". *Tese de doutorado. D. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ*.
- 65. PEREIRA, M. V. C., BARRA, S. R., FARIAS, C. T. e SOBRAL, M. D. C. S., 2008. "Influência das condições de tratamento isotérmico sobre a precipitação de fases secundárias em aço inox super duplex". *IFBA, Salvador, Bahia*.
- 66. REICK, W., POHL, M., PADILHA, F.A., 1998. Recristalization-Transformation Combined Reactions during Annealing of a Cold Rolled Ferritic-Austenitic Duplex Stainless Steel, ISIJ International vol. 38, nº 6.
- 67. SANTOS, R. E., 2011. Microscópio Óptico. FEE UNICAMP Acesso ao site: http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf. Acesso dia: 11/08/2011, às 10:00h.

- SEDRIKS, A.J., 1996. Corrosion of stainless steel. Ed. John Wiley & Sons Inc, 2° edição, EUA.
- 69. SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., 2007. "Estudo comparativo entre o os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L".
- 70. SOLOMON, H.D., DEVINE, T.M., 1982. "Duplex stainless steels a tale of two phases". IN: LULA, R. A. (Ed.) Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'82, ed. ASM, Materials Park, OH, EUA.
- 71. SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M., 1984. Congresso ASM de Aço Inoxidável Duplex, St. Louis.
- 72. SOYLU, B. and. HONEYCOMBE, R. W. K., 1991. Mater. Sci. Techn.
- SUDMAN, B., JANSSON, B., ANDERSSON., J. O., 1985. Thermo-Calc Banco de dados do sistema. *Calphad 9*.
- 74. WALDÉN, B. & NICHOLLS, J.M., 1994. "The Sandvik duplex family of stainless steel. Summary of data". *Publicação da AB Sandvik Steel, Suécia*.
- 75. WEBER, J., 1984. "Materiais for seawater pumps and related systems". SULZER Brothers Limited; Winterthur; Switzerland.
- 76. WOLYNEC, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 2003.
- 77. ZILI, G., FATTRINI, F. and MAIORANA, E., 2007. "Application of duplex stainlesss steel for welded bridge construction in aggressive environment". *Duplex*, 2007, Grado, Italy.