

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONAL EM MONTAGEM INDUSTRIAL

BRÍGIDA BASTOS DE ALMEIDA

ANÁLISE DE FALHA DE UM FLANGE DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

Niterói, RJ

2019

BRÍGIDA BASTOS DE ALMEIDA

ANÁLISE DE FALHA DE UM FLANGE DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Orientador:
Prof. Dr. Juan Manuel Pardal

Niterói, RJ
2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE
Gerada com informações fornecidas pelo autor

A447a Almeida, BRÍGIDA BASTOS DE
ANÁLISE DE FALHA DE UM FLANGE DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX
/ BRÍGIDA BASTOS DE Almeida ; JUAN MANUEL PARDAL, orientador.
Niterói, 2019.
92 f. : il.

Dissertação (mestrado profissional)-Universidade Federal
Fluminense, Niterói, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PMI.2019.mp.12294149750>

1. AÇO. 2. FLANGE. 3. CORROSÃO. 4. ANÁLISE DE FALHA. 5.
Produção intelectual. I. MANUEL PARDAL, JUAN, orientador.
II. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDD -

BRIGIDA BASTOS DE ALMEIDA

ANÁLISE DE FALHA DE UM FLANGE DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

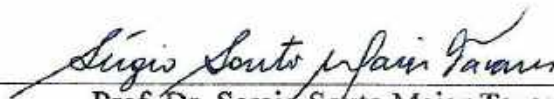
Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração Montagem Industrial.

Aprovada em, 20 de fevereiro de 2019.

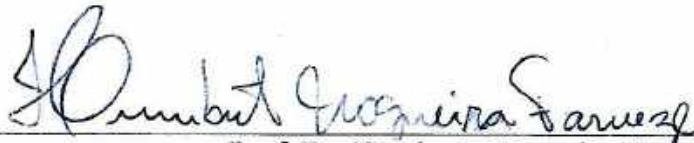
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Juan Manuel Pardal - Presidente
Orientador
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Humberto Nogueira Farneze
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca

Niterói, RJ
2019

Dedico este trabalho ao meu orientador Dr. Juan Manuel Pardal e ao Dr. Sergio Souto
Maior Tavares, por sempre terem acreditado em mim.

Agradecimentos

A minha querida mãe, por abrir mão da minha convivência diária para que eu prossiga com meus sonhos. Aos meus tios, Lenir de Almeida e Osvaldo de Almeida, por sempre acreditarem no meu potencial.

Em especial ao Professor Dr. Juan Manuel Pardal, meu orientador, e ao Professor Dr. Sérgio Souto Maior Tavares, exemplos de profissionais e de seres humanos. Sem a ajuda de vocês, esse trabalho não existiria.

Ao Professor Dr. Humberto Farneze, por me acompanhar e incentivar nos períodos de pesquisas.

Ao meu amigo Gullit Diego, inspiração de superação.

Ao Professor Dr. Fernando Manier. Qualquer palavra de agradecimento seria insuficiente.

Aos integrantes do LABMETT - Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos, que com paciência e diversão deixaram meus dias mais leves.

Agradeço ao meu amigo Guttemberg Chagas, *in memoriam*, pelo incentivo em continuar meus estudos.

RESUMO

Os flanges fabricados de aço alta liga utilizados nas plataformas de petróleo e gás devem ser produzidos por forjamento a quente, a fim de obter um produto trabalhado com microestrutura refinada e boa tenacidade. No presente estudo, um flange de pescoço supostamente produzido por forjamento em aço inoxidável superduplex (AISD) de especificação UNS S32750 apresentou falha durante sua operação, caracterizando-se pela formação de uma trinca passante, localizada na zona de transição do pescoço, com extensão aproximada de 100 mm e afastada em torno de 15 mm da junta soldada circunferencial da sua ligação com a tubulação. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de fabricação, microestruturas e propriedades deste flange mediante uso de técnicas de caracterização por microscopias ópticas (MO) e eletrônicas de varredura (MEV), assim como por medidas de dureza, eletromagnéticas por uso de ferritoscópio, além do emprego de ensaios eletroquímicos de polarização cíclica, temperatura crítica de pites (*CPT*) e polarização de reativação cíclica (*PERC*), sendo este último empregado de modo portátil. Assim sendo, este trabalho revelou que o flange foi produzido por fundição, sendo a composição química e microestrutural inadequadas para a aplicação na condução da água do mar para a aplicação supracitada.

Palavras chave: Flange, Aço Inoxidável Superduplex, Corrosão Localizada, Análise de Falha.

ABSTRACT

Flanges made from high alloyed steel used in oil and gas platforms must be produced by hot forging in order to obtain a worked product with refined microstructure and good toughness. In the present study, a neck flange allegedly produced by UNS S32750 specification super-duplex stainless steel forging (AISD) was defective during its operation, characterized by the formation of a through-bolt, located in the neck transition zone, with an approximate extension of 100 mm and spaced about 15 mm from the circumferential welded joint of its connection with the pipe. Therefore, the objective of this work was to evaluate the manufacturing process, microstructures and properties of this flange using techniques of characterization by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), as well as by electromagnetic hardness measurements using a ferrite , besides the use of electrochemical tests of cyclic polarization, critical temperature of pites (*CPT*) and cyclic reactivation polarization (PERC), the latter being used in a portable way. Thus, this work revealed that the flange was produced by casting, the chemical and microstructural composition being unsuitable for the application in the conduction of sea water for the aforementioned application

Keywords: Flange, Superduplex Stainless Steel, Localized Corrosion, Fault Analysis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO, p. 11

2 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**, p. 12

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID) E SUPERDUPLEX (AISD), p. 19

2.1.1 Composição Química e Relação dos Elementos de Liga, p. 19

2.1.2 Metalurgia Física dos AID e AISD, p. 23

2.1.2.1 Fase sigma (σ), p. 23

2.1.2.2 Fase chi (χ), p. 29

2.1.2.3 Austenita secundária (γ_2), p. 30

2.1.2.4 Nitreto de cromo Cr_2N / CrN , p. 31

2.1.3 Caracterização por Ensaio Eletroquímico, p. 32

2.1.3.1 Temperatura crítica de pites (*CPT*), p. 32

2.1.3.2 Polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC), p. 33

2.1.4 Caracterização por Propriedades Magnéticas p. 45

2.1.4.1 Ferritoscopia, p. 45

3 **MATERIAIS E MÉTODOS**, p. 56

3.1 MATERIAIS, p. 56

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CORPOS DE PROVA, p. 57

3.3 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, p. 58

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO, p. 58

3.5 CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL p. 59

3.6 CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIOS MECÂNICOS, p. 60

3.6.1 Dureza e tenacidade, p. 60

3.7 CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIOS ELETROQUÍMICOS, p. 60

3.7.1 Polarização Cíclica, p. 60

3.7.2 Temperatura Crítica de Pites (*CPT*), p. 62

3.7.3 Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC), p. 63

3.8 CARACTERIZAÇÃO POR PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, p. 65

3.8.1 Ferritoscopia, p. 65

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES, p. 66

4.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, p. 66

4.2 CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL, p. 67

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIOS MECÂNICOS, p. 71

4.3.1 Dureza e tenacidade, p. 71

4.4 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA E TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE,
p. 72

4.5 ENSAIO POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO CÍCLICA
(PERC), p. 75

4.6 CARACTERIZAÇÃO POR PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, p. 79

5 CONCLUSÕES, p. 81

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS, p. 83

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 87

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são aços de alta resistência à corrosão (CRA) em diversos ambientes agressivos, por tal motivo são extensamente aplicados em plataformas de petróleo *offshore* para serviços contendo água do mar e gás com alta concentração de CO₂, dentre outros. A resistência em contato com H₂S também é superior a muitos outros aços inoxidáveis, porém sob os limites impostos pela norma NACE 0175/ISO 15156. Esta liga ferrosa combina uma elevada resistência mecânica com altos valores de resistência à corrosão como consequência da presença de uma fina microestrutura bifásica composta por proporções semelhantes das fases ferrita e austenita e, isenta de fases terciárias, tais como intermetálicos (σ , χ , R), nitretos de cromo (CrN e Cr₂N) e carbonetos (Cr₂₃C₆) (GUNN, 2003).

Este estudo indica os fatos que desencadearam a falha prematura de um flange AISD de uma linha de descarga de água do mar de uma plataforma *offshore*. O flange como recebido apresentou corrosão localizada, tanto interna quanto externamente, assim como a presença de trincas circunferenciais. Enquanto isso a tubulação no qual o flange encontrava-se soldado não mostrou sinal algum destes defeitos, embora o metal de solda exibisse algumas cavidades esparsas. O sistema operava abertamente com água do mar à temperatura de 40°C com uma pressão de 1,0 kgf/cm².

Inicialmente, foram retiradas duas amostras para análise química: uma do metal base do flange, em uma região afastada da trinca, e outra do material do tubo. Os elementos de liga preponderantes foram estimados, nas amostras assim obtidas, por espectroscopia de emissão óptica enquanto os elementos leves, tais como C, S, O e N

foram analisados por combustão via instrumental. A partir de uma caracterização da macroestrutura da junta soldada, incluindo o metal base (MB) assim como a zona termicamente afetada (ZTA) do tubo e do flange, foi levantado um perfil de dureza Vickers. Análises posteriores por microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), com o auxílio do espectrômetro de energia dispersiva (*EDS*), foi possível revelar principalmente a presença de fase sigma no flange que desencadeou na falha prematura deste componente. Além disso, também foi caracterizada por *EDS* a presença de inclusões não metálicas grosseiras no flange fundido agindo como sítios nucleadores de pites. Assim, de modo estabelecer uma análise comparativa, amostras foram retiradas do flange e solubilizadas a 1130°C por 1h conseguindo dissolver apenas a fase sigma. Posteriormente, ensaios mecânicos de dureza e impacto, assim como de corrosão eletroquímica por polarização anódica, temperatura crítica de pites (*CPT*) e polarização eletroquímica de reativação cíclica (*PERC*) de modo portátil foram realizados sob estas condições de modo a complementar o estudo. Por fim, o flange e o tubo foram também inspecionados de forma não destrutiva por ferritoscopia observando-se um baixo teor de fases ferromagnéticas no flange como consequência da precipitação de fase sigma. Os resultados permitem concluir uma inadequada utilização do flange fundido contendo fase sigma e inúmeras inclusões não metálicas produto do processo de fabricação. Adicionalmente, teores de carbono e nitrogênio fora das especificações indicadas para AISD também afetaram de maneira ostensível o desempenho do flange em serviço. O presente trabalho permite ainda estabelecer a utilização dos ensaios portáteis não destrutivos de *PERC* e de ferritoscopia de modo comissionar componentes construídos neste material minimizando impactos quando em operação.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID) E SUPERDUPLEX (AISD)

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas bifásicas compostos das fases austenita (γ) e ferrita (δ) presentes em sistemas Fe-Ni-Cr, onde por volta de 1927, Bain e Griffiths provavelmente foram os primeiros pesquisadores a realizarem esta definição, por conseguinte Reick et al., (1992) relatam que as primeiras corridas foram produzidas anos após o seu surgimento.

De acordo com IMOA (2014), os suecos por volta de 1930, iniciaram as primeiras produções destes materiais, destinados para aplicações na indústria celulósica e para minimizar os problemas de corrosão intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) então empregados, pois continham elevados teores de carbono em sua composição química. Por aquela época os finlandeses também iniciaram a produção de AID sendo os predecessores do produto comercial conhecido como o URANUS 50 (IMOA, 2014).

Nilsson (1992) relata que a partir de 1930, os AID tornaram-se disponíveis comercialmente, sendo comparados inicialmente aos AIA, porém se destacaram pelas propriedades mecânicas e sua resistência à corrosão.

Podem ser consideradas três gerações na história dos AID: Na primeira geração, se encontram os materiais limitados às aplicações que não envolviam a soldagem, pois as juntas soldadas apresentavam baixa tenacidade ao impacto devido ao excesso de ferrita e resistência à corrosão inferior ao metal de base na zona afetada pelo calor (ZAC). Estas deficiências limitavam os AID a aplicações específicas. No entanto, este problema só foi resolvido mais tarde com a adição de nitrogênio (N) (IMOA, 2014).

Com a invenção dos processos de refino de elementos residuais tais como *Argon Oxygen Decarburization (AOD)*, em 1968, foi possível a adição controlada de nitrogênio (N) que possibilitou o aumento da resistência à corrosão e da tenacidade na ZAC (IMOA, 2014).

A segunda geração de AID foi marcada então pelo conteúdo de nitrogênio (N) como elemento de liga. A exploração de petróleo em plataformas *offshore* no mar do Norte, na Escócia, requeria de aços inoxidáveis com alta resistência mecânica e à corrosão. Além da alta resistência à corrosão, a resistência mecânica teve um papel importante na aplicação dos AID nessas plataformas, pois a redução nas espessuras de diversos equipamentos de processo permitiu uma considerável diminuição do peso das mesmas (IMOA, 2014).

Por volta do fim dos anos 60, o preço do níquel aumentou, obrigando os produtores de aços a investirem em pesquisas tecnológicas quanto ao refino de elementos residuais, permitindo ao aperfeiçoamento do processo *AOD* e a criação de um novo processo chamado *Vacuum Oxygen Decarburization (VOD)*, que complementaria o desenvolvimento dos AID (REICK et al., 1992; IMOA, 2014).

Estes novos processos (*AOD* e *VOD*) possibilitaram a fabricação em 1972 do Avesta 3RE60 (UNS S31500) que possuía uma fração de aproximadamente 40% de austenita (γ), desde então novos desenvolvimentos e pesquisas continuaram a ser realizadas para permitir a continuidade da sua produção (REICK et al., 1992). Também tornaram possível a adição de níquel (Ni), o controle dos teores de oxigênio (O), enxofre (S), carbono (C) e de outros elementos. Estas adições permitiram que a tenacidade e a resistência à corrosão na ZAC se igualassem ao metal de base de uma junta soldada (GUNN, 2003; IMOA, 2014).

De acordo com Gunn (2003), estes aços ainda apresentavam baixa resistência à corrosão intergranular, em certas condições de serviço, pois possuíam uma alta relação entre os elementos cromo (Cr) e níquel (Ni), apesar do teor de carbono (C) estar abaixo de 0,03%. Esta relação conduzia à obtenção de juntas soldadas com ZAC quase ferríticas, de granulação grosseira, na sua totalidade. Como a solubilidade dos elementos carbono (C) e nitrogênio (N)

é muito baixa na ferrita, carbonetos e nitretos precipitam-se ao longo dos contornos de grãos provocando uma diminuição local de cromo (Cr) na matriz, caracterizando a sensitização. Para superar este inconveniente, níveis maiores de níquel (Ni) e nitrogênio (N) foram adicionados para melhorar a resistência à corrosão intergranular. Atendendo essa demanda, o aço DIN W 1.4462 (UNS S31803) desenvolvido na Alemanha, tornou-se muito popular devido ao seu balanço na composição química (relação Cr/Ni), além da adição de nitrogênio (N), proporcionando resistência à corrosão intergranular.

Desta forma, a adição de nitrogênio (N) na composição química do aço foi estudada de maneira a possibilitar sempre mantê-la em níveis próximos ao limite de solubilidade da liga, se constituindo assim no desenvolvimento de uma terceira geração dos AID demonstrando que as condições de produção e soldabilidade tinham sido estabelecidas do ponto de vista metalúrgico (GUNN, 2003).

A Figura 2.1 apresenta o desenvolvimento de diferentes graus de AID laminados a quente em função dos níveis de nitrogênio (N), cromo (Cr) e molibdênio (Mo) contidos na liga.

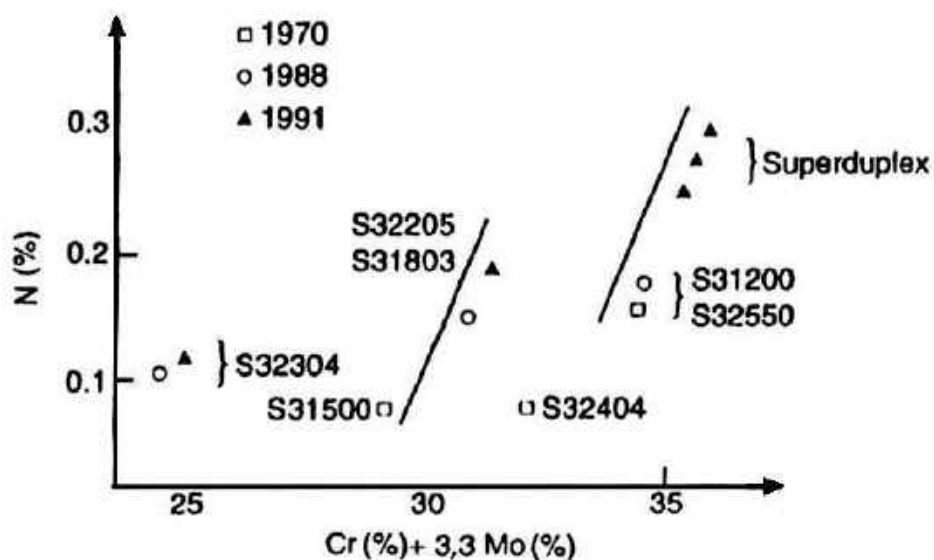


Figura 2.1 – AID em função do percentual de nitrogênio (N), cromo (Cr) e molibdênio (Mo) contidos na liga (GUNN, 2003).

Nos anos oitenta, buscando atender aplicações em meios mais agressivos, foram desenvolvidos, a partir dos AID, os aços inoxidáveis superduplex (AISD), que possuíam um teor de elementos de liga maior que os AID. Na década de 70, AID UNS S32550 foi um dos graus com maior teor de elementos de liga, com aproximadamente 25% de cromo (Cr) e contendo, em média, níveis de cobre (Cu) de 2%.

O índice de equivalência de resistência ao pite, *PRE* (*Pitting Resistance Equivalent*), permite conhecer através da estimativa de um valor empírico, o nível de resistência à corrosão por pites, o qual é calculado conforme a equação 2.1 para AID e AISD (GUNN, 2003).

$$PRE = \%Cr + 3,3.(\%Mo) + 16.(\%N) \quad (2.1)$$

A equação 2.1 é a mais empregada e pode, no entanto, adquirir diversas formas, tal como devido à introdução de tungstênio (W). Deste modo, o *PRE* de alguns AISD é determinado através da aplicação da equação 2.2 (GUNN, 2003):

$$PRE_w = \%Cr + 3,3.(\%Mo + 0,5.\%W) + 16.(\%N) \quad (2.2)$$

Valores de *PRE* maiores que 40 são característicos dos AISD (REICK et al., 1992; GUNN, 2003). Entretanto, se considerar a composição química estabelecida nos limites inferiores permitidos pelas normas de fabricação, as ligas superduplex poderão ter um valor inferior a 40, excetuando-se as ligas correspondentes à designação UNS S32760 onde são requeridos valores mínimos iguais a 40. Como exemplo, verifica-se, conforme a Tabela 2.1, um valor de *PRE* de 37,74 para a designação UNS S32750 utilizando a Equação (2.1). Portanto, este aspecto deverá ser levado em consideração nas classificações das normas internacionais para distinção efetiva dos AID e AISD.

Tabela 2.1 – Composição química para o cálculo do *PRE*, conforme ASTM A 182 grau F53, para a designação UNS S32750 (*Adaptada de ASTM A182, 2014*).

Especificação	Grau	UNS	Composição química (% em peso). (Fe) balanço.				
			Cr	Ni	Mo	N	PRE
ASTM A182	F53	S32750	24,00 a 26,00	6,0 a 8,0	3,0 a 5,0	0,24 a 0,32	37,74

Até hoje as aplicações dos AID e AISD se concentram nos setores de processamento químico, petroquímico, papel e celulose, extração de petróleo *on* e *offshore*, fertilizantes e indústria nuclear. Nestes âmbitos, os AID e AISD têm sido utilizados em tubulações, bombas, tanques e vasos de pressão em função do *PRE*. A Tabela 2.2 apresenta algumas dessas aplicações em vários segmentos industriais (REICK et al., 1992).

Tabela 2.2 – Aplicações dos AID e AISD em função do *PRE* (REICK et al., 1992).

Aplicações	23% Cr, sem Mo <i>PRE</i> = 25	22% Cr+Mo 30 < <i>PRE</i> < 36	25% Cr 32 < <i>PRE</i> < 40	26 –27% Cr <i>PRE</i> > 40
Indústria Química	Tubulações.	Bombas, tanques de produtos químicos, serpentinas para fusão de enxofre e centrifugadores.	Extratores de uréia, reatores agitadores e trocadores de calor.	Evaporação salina, tubulações, bombas, sistemas de refrigeração de água do mar.
Indústria Petroquímica (<i>on shore</i>)	Reatores tubulares com revestimento de aço carbono.	Unidades de dessalinização e destilação.	Carcaças de bombas de dessulfuração.	Tubulações para meios contendo Cl ⁻ ou HCl.
Indústria de Papel e Celulose	Digestores, pré-aquecedores e evaporadores.	Digestores contendo sulfatos e sulfitos.	Digestores e pré-aquecedores.	Equipamento de branqueamento contendo cloretos.
Usinas de Geração de Energia	Reaquecedores, aquecedores de água de alimentação.	Tubo de injeção de alta velocidade em poços geométricos.	-	Trocadores de calor e sistemas em condições geotérmicas ou salinas.
Instalações de Petróleo e gás (<i>offshore</i>)	Refrigeradores, tubulações e linhas de distensão.	Estruturas e revestimentos (H ₂ S+CO ₂).	Transporte de gás sulfuroso, bombas de injeção de água salgada.	Sistemas de refrigeração, bombas, separadores, vasos de pressão e válvulas.

Ainda nos anos 80 foi desenvolvido o aço UNS S32304, diferenciando-se do AID UNS S31803, pelo menor teor de elementos de liga, em especial de molibdênio (Mo), enquadrando-se como ligas denominadas *Lean Duplex*, devido à diminuição do custo de produção (GUNN, 2003; BUTTING, 2012).

Na fabricação dos AISD o balanço entre o cromo (Cr) e o níquel (Ni) e a adição de níveis elevados de nitrogênio (N) são levados em consideração para conferir a estes aços maior estabilidade térmica durante a soldagem, além de alta resistência mecânica. Entretanto, os altos teores de elementos de liga propiciam uma forte tendência à precipitação de compostos intermetálicos, que conduzem à redução das propriedades desejadas (PARDAL, 2012).

A Tabela 2.3 apresenta a composição química de diversos AID trabalhados (*wrought*) e fundidos (*cast*) levando em consideração os avanços tecnológicos produzidos durante seus respectivos desenvolvimentos (IMOA, 2014). A Tabela 2.4 proporciona uma descrição mais detalhada em relação às marcas comerciais destes aços, além das equivalências entre as especificações americanas (UNS) e europeias (EN) indicando também o *PRE*, (GUNN, 2003).

Tabela 2.3 – Composição química (% em peso) dos diversos AID trabalhados e fundidos
(Adaptada de IMOA, 2014).

AID trabalhados									
Primeira Geração									
Marca Comercial	UNS	EN	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W
329	S32900	1.4460	0,08	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0	---	---	---
3RE60	S31500	1.4417	0,03	18,0-19,0	4,3-5,2	2,5-3,0	0,05-0,1	---	---
Uranus 50	S32404	--	0,04	20,5-22,5	5,5-8,5	2,0-3,0	---	1,0-2,0	---
Segunda Geração									
2304	S32304	1.4362	0,03	21,5-24,5	3,0-5,5	0,05-0,6	0,05-0,2	0,05-0,6	---
2205	S31803	1.4462	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,2	---	---
2205	S32205	1.4462	0,03	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	0,14-0,2	---	---
DP-3	S31260	--	0,03	24,0-26,0	5,5-7,5	5,5-7,5	0,1-0,3	0,2-0,8	0,1-0,5
UR 52N+	S32520	1.4507	0,03	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-5,0	0,2-0,35	0,5-3,0	---
255	S32550	1.4507	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	0,1-0,25	1,5-2,5	---
DP 3W	S39274	--	0,03	24,0-26,0	6,8-8,0	2,5-3,5	0,24-0,32	0,2-0,8	1,5-2,5
Zeron 100	S32760	1.4501	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,20-0,30	0,5-1,0	0,5-1,0
AID Fundidos									
CD4MCuN Grade 1B	J93372	--	0,04	24,5-26,5	4,4-6,0	1,7-2,3	0,10-0,25	2,7-3,3	---
CD3MN Cast 2205 Grade 4A	J92205	--	0,03	21,0-23,5	4,5-6,5	2,5-3,5	0,10-0,30	---	---
CE3MN Atlas 958 Cast 2507 Grade 5A	J93404	1.4463	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	4,0-5,0	0,10-0,30	---	---
CD3MWCuN Cast Zeron 100 Grade 6A	J93380		0,03	24,0-26,0	6,5-8,5	3,0-4,0	0,20-0,30	0,5-1,0	0,5-1,0

Tabela 2.4 – Marcas comerciais usuais, designações segundo normas e *PRE* dos diversos AID trabalhados (*Adaptada de GUNN, 2003*).

UNS	EM	Marca Comercial	PRE
Liga Lean			
S31500	1.4417	3RE60 ¹ , A903 ⁹ , VLX569 ³ ,	23
S32304	1.4362	SAF 2304 ¹⁻¹¹ , UR35N ² , VLX534 ³	25
S32404	---	UR50 ²	31
Standard 22% Cr			
S31803	1.4462	SAF 2205 ¹ , UR45N ² , Falc223 ⁸ , AF22 ¹⁰ , VS22 ³ , VLX 562 ³ , DP8 ⁴ , 318LN, A903 ⁹ , 1.4462/PRES35 ¹² , NKCr22 ¹³ , SM22Cr ⁴ , Remanit 4462 ¹⁴	34
S32205	1.4462	UR45N ⁺² , 2205 ¹	35
Alta liga			
S31200	---	UHB 44LN, UR 47N ² , VLX547 ³	38
S31260	---	DP3 ⁴	38
S32550	1.4507	Ferrallium 255 ⁵ , UR52N ²	38
S32900	1.4460	AISI 329, UHB 44L, 10RE51 ¹ , 453S	33
S32950	---	7Mo Plus ¹⁵	36
Superduplex			
S32520	1.4507	UR52N ⁺² , SD40 ⁵	41
S32750	1.4410	SAF 2507 ¹⁻¹¹ , UR47N ⁺²	41
S32760	1.4501	Zeron 100 ⁶ , FALC100 ⁸	> 40
S39274	---	DP3W ⁴	42*
S39277	---	AF918 ⁷ , 25.7NCu ⁷	42

*PRE_w

Fabricantes

¹ Avesta Sheffield Ltd

² Creusot-Loire Industrie

³ Valourec

⁴ Sumitomo Metal Industries

⁵ Haynes International

⁶ Weir Materials Ltd

⁷ DMV Stainless/Feroni

- ⁸ Krupp Stahl
- ⁹ Böhler Edelstahl
- ¹⁰ Mannesmann
- ¹¹ AB Sandvik Steel
- ¹² Fabrique de Fer
- ¹³ Nippon Kokan
- ¹⁴ TEW
- ¹⁵ Carpenter

A Figura 2.2 mostra a micrografia típica do aço inoxidável duplex na condição comercial trabalhada, onde a ferrita é representada pela fase escura, e a austenita como a fase clara.

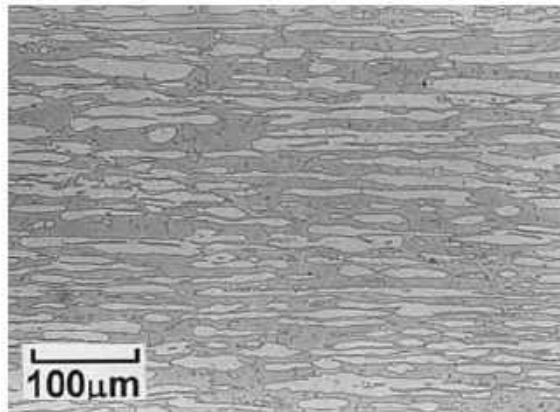


Figura 2.2 – Microestrutura típica do aço inoxidável duplex (CHEN & YANG, 2001).

2.1.1 Composição Química e Funções dos Elementos de Liga.

Na Tabela 2.5 são detalhadas as composições químicas aproximadas de alguns tipos de aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD).

Tabela 2.5 Composição química de alguns AID e AISD comerciais (NOBLE, 1993).

NOME	UNS	COMPOSIÇÃO PESO %						PRE
		Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outros	
SAF 2304	S32304	23,0	4,0	-	0,1	-	-	25
A 903	S31803	22,0	5,5	3,0	0,2	-	-	33-35
SAF 2205	S31803	22,0	5,5	3,0	0,2	-	-	33-35
7-Mo PLUS	-	27,5	4,5	1,5	0,3	-	-	37
UR 52N	S32550	25,0	7,0	3,0	0,2	1,5	-	38
DP-3	-	25,0	6,5	3,0	0,2	0,5	0,3 W	39
Falc 100	S32760	25,0	7,0	3,5	0,3	0,7	0,7 W	42
SAF-2507	S32750	25,0	7,0	4,0	0,3	-	-	43

A seguir, são descritas as principais funções dos elementos de ligas nos aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD).

Cromo (Cr): O cromo é o principal elemento responsável pela resistência à oxidação e à corrosão devido à formação de um filme passivante quando em contato com diversos meios. A velocidade no qual é formado o filme protetor depende do teor em cromo (SILVA, 2008). Como mencionado, para se formar um filme passivante estável o cromo deve estar presente em solução sólida em um percentual mínimo de 10,5% quando em contato com o meio ambiente (OIYE, 2003).

O Mo e o Cr são fortes formadores de ferrita (δ), e por este motivo, foram obtidas expressões que representam a ação destes e de outros elementos na formação de ferrita por meio da obtenção do cromo equivalente (Creq) da liga. A expressão mais empregada é a equação 2.3 (MAEHARA c 1983; EVANGELISTA et al., 2004):

$$\text{Creq} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1,5.(\% \text{Si}) \quad (2.3)$$

A Figura 2.3 ilustra a influência do cromo na resistência à corrosão atmosférica de liga Fe-Cr (OIYE, 2003).

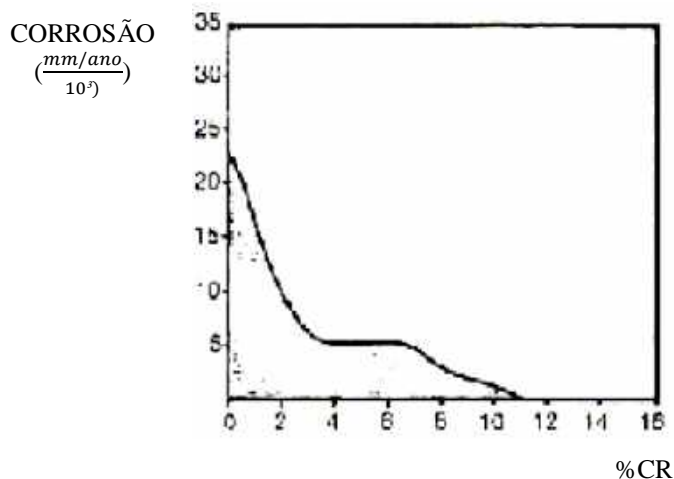


Figura 2.3 – Influência do Cr na resistência à corrosão atmosférica (OIYE, 2003).

Molibdênio (Mo): Assim como o cromo, também é um forte formador da fase sigma (OIYE, 2008), age como estabilizador da ferrita aumentando a passividade e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, sobretudo na presença de cloretos, na qual a passividade do cromo é pouco estável. Melhora a resistência à corrosão por pites (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

Nitrogênio (N): Este elemento é essencial nos AID e AISD para aumentar a fração volumétrica de austenita aumentando o campo de estabilidade desta fase em altas temperaturas, além de diminuir a segregação de cromo e molibdênio e elevar a resistência à corrosão da fase austenítica, aumentando ainda a resistência mecânica, tenacidade retardando ainda a cinética de precipitação da fase sigma (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

Níquel (Ni): O níquel como elemento de liga favorece à formação da austenita nos AI, tal como exibe-se na Figura 2.4 verificando-se sua influência na microestrutura. De acordo com IMO (2014), a adição de Ni retarda a formação de compostos intermetálicos nos AIA, entretanto, sua ação é menos efetiva nos AID. Define-se como níquel equivalente o conjunto de elementos que estabilizam a fase austenítica, e pode ser expressa pela equação 2.3.

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times (\%C + \%N) + 0,5 \times Mn \quad (2.3)$$

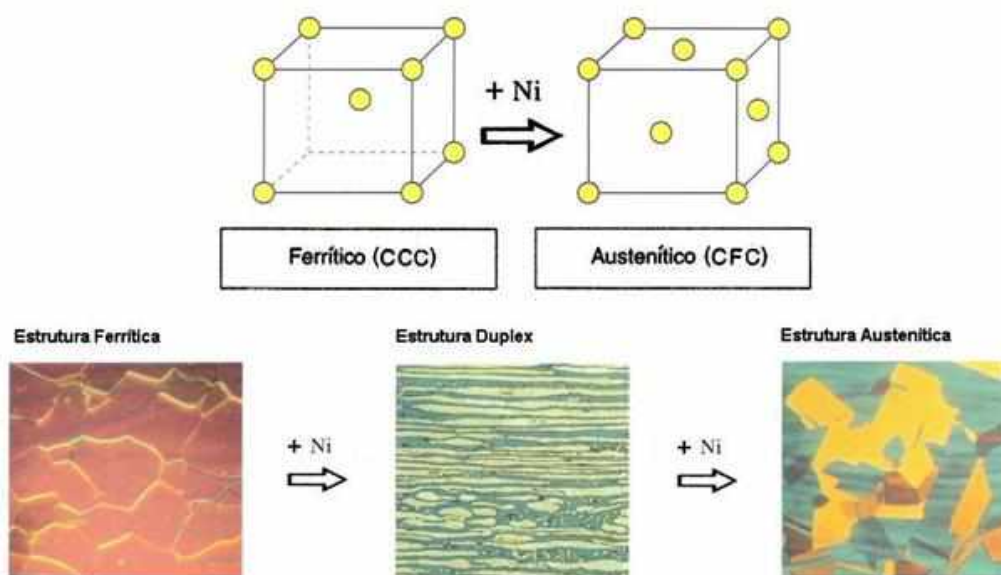


Figura 2.4 – Influência do níquel (Ni) na microestrutura dos aços inoxidáveis
(Adaptada de IMOA, 2014).

Cobre (Cu): De acordo com Gunn (2003), a adição de cobre (Cu) em AID e AISD é limitada em aproximadamente 2%, pois altos valores deste elemento diminuem a ductilidade a quente, conduzindo à precipitação de finos compostos intermetálicos ricos em cobre (Cu), conhecidos como fase epsilon (ϵ). Entretanto, esses precipitados não diminuem significativamente a resistência à corrosão e a tenacidade ao impacto dos AID e, onde a cavitação e a erosão prevalecem, como em serviços em meio marinho contendo gás sulfídrico (H_2S) circulando em altas velocidades, o cobre (Cu) surge como um elemento benéfico, participando da formação de uma pátina na superfície do material, proporcionando assim uma maior resistência sob estas condições.

Tungstênio (W): Atua aumentando a resistência à corrosão por frestas em soluções aquecidas contendo cloretos. As adições deste elemento são limitadas até 2% em AID e AISD para melhorar a resistência à corrosão por pites. Porém, em temperaturas de 700°C até 1000°C, este elemento favorece à precipitação de compostos intermetálicos e intensifica a precipitação de austenita secundária no metal de solda (MS). Acredita-se que seja termodinamicamente equivalente, mas não quimicamente equivalente, ao molibdênio, com respeito à formação de fase sigma (GUNN, 2003).

Carbono (C): É um elemento estabilizador da fase austenita da mesma forma que o nitrogênio. A Figura 2.5 mostra o efeito austenitizante de ambos os elementos em um diagrama Fe-Cr-Ni.

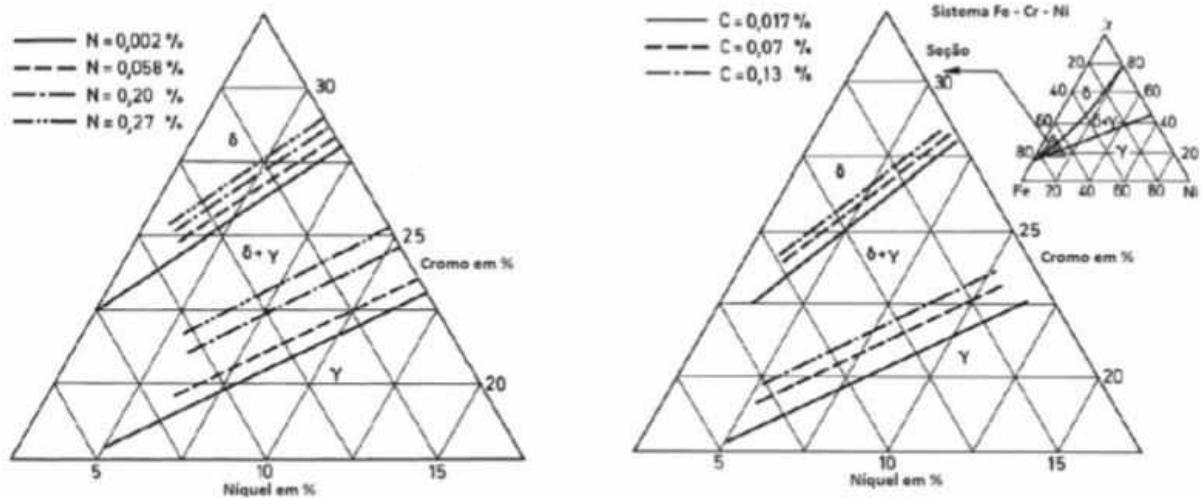


Figura 2.5 - O efeito austenitizante do N e do C através dos diagramas isotérmicos a 1200 °C (FOLKHARD, 1988).

2.1.2 Metalurgia Física dos AID e AISD

As melhores propriedades dos AID e AISD são caracterizadas pela estrutura bifásica com 50% em volume da fase austenita em uma matriz ferrítica, sem o surgimento de fases deletérias como fases Sigma (σ), Chi (χ), Pi (π), além de carbonetos e nitretos. Para se obter essa proporção de fases, ou aproxima-las, é realizado um tratamento térmico de solubilização em temperatura adequada. Outra maneira de se obter essa liga é pelo balanceamento de elementos químicos formadores da ferrita, (cromo, molibdênio, titânio, nióbio, silício e alumínio) assim como elementos químicos formadores da austenita (níquel, manganês, carbono e nitrogênio). Bain e Griffiths (1927) levaram em consideração a temperatura de transformação na formação da microestrutura duplex, pois em temperaturas entre 850°C e 1400°C ocorrem importantes variações nas características das duas fases e evolução da textura.

Solomon & Devine (1982) apresentaram diagramas pseudo-binários para teores fixos de Fe entre 40 e 90%, tal como apresentado na Figura 2.6.

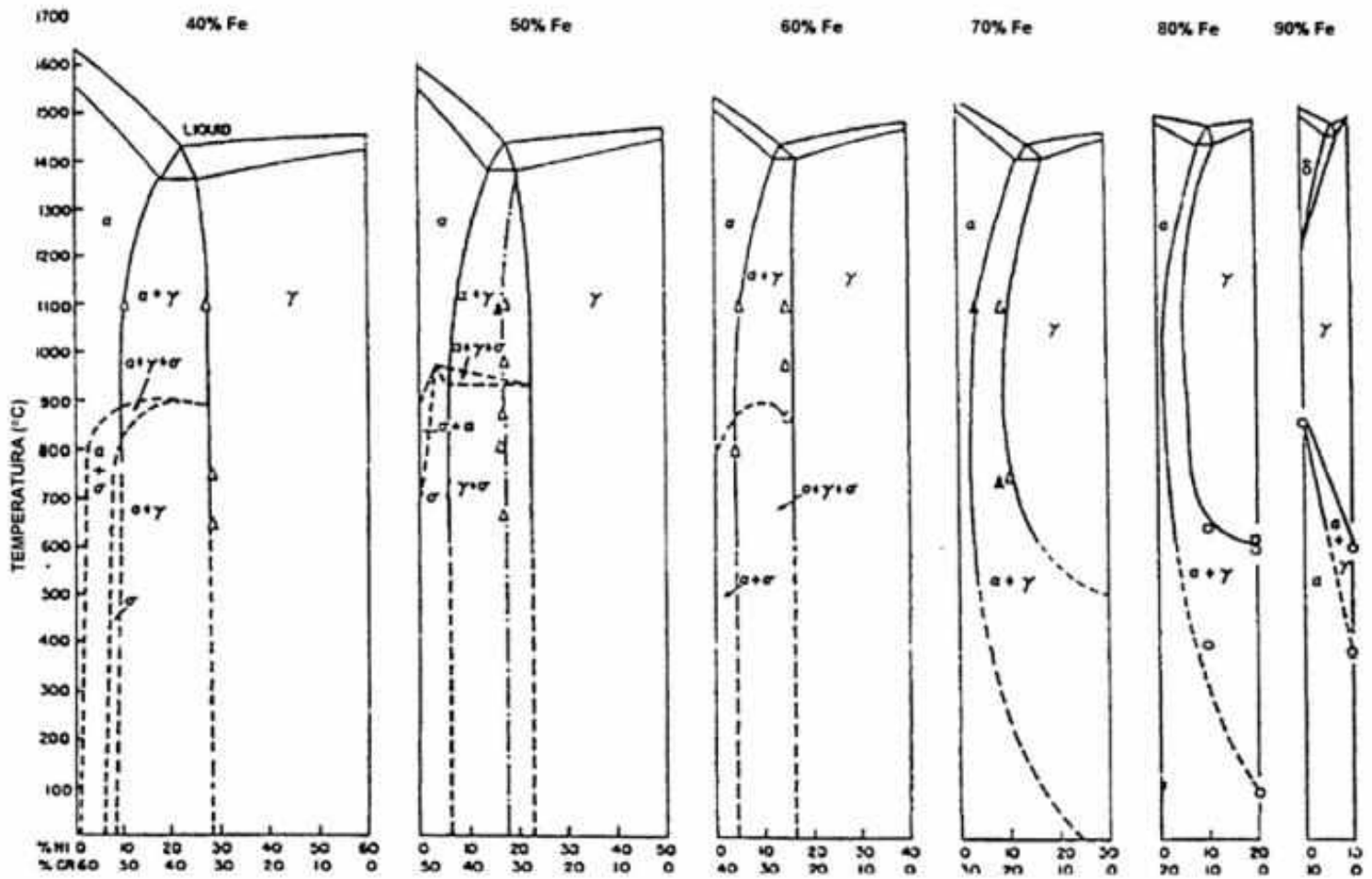


Figura 2.6 – Diagramas Pseudo-Binários para o Sistema Fe-Cr-Ni (SOLOMON & DEVINE, 1982).

Avaliando-se os teores de Cr e Ni com teores fixos de Fe de 60 e 70%, verifica-se uma faixa de composições em que a solidificação ocorre como austenita e como ferrita δ . A primeira fase a se formar depende da relação Cr/Ni conforme se observa nos diagramas pseudo-binários da Figura 2.7.

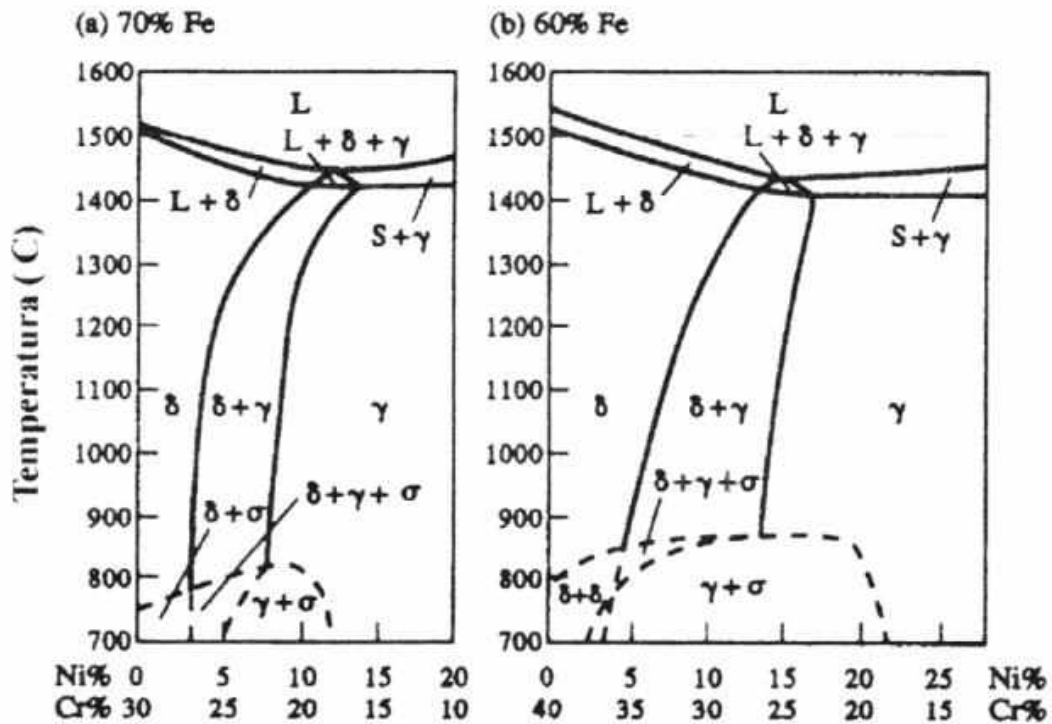


Figura 2.7 – Diagrama de equilíbrio pseudo-binário Fe-Cr-Ni para 70% e 60% de Fe (SOLOMON & DEVINE, 1982)

Na representação dos diagramas pseudo-binários das Figuras 2.6 e 2.7 dos AID e AISD a ferrita é denominada de delta δ , pois a sua formação se manifesta a partir da fase líquida, diferente da ferrita α que resulta como consequência da transformação de fase em estado sólido nos aços carbono e liga. No entanto, esses diagramas pseudo-binários não levam em consideração a forte influência do nitrogênio que possui um caráter estabilizador da austenita. Assim sendo, os mesmos podem ser trabalhados a quente com maior estabilidade microestrutural de ambas as fases em temperaturas próximas de 1200°C. Logo, mediante um rápido resfriamento posterior se garante que o aço permaneça inteiramente duplex e sem fases secundárias precipitadas.

Jimenez et al., (2008), mencionam que um tratamento de solubilização por uma hora e meia em diferentes temperaturas determina a proporção de fases ferrita e austenita e em alguns casos até precipitados de fase sigma σ , como mostrado na Figura 2.8.

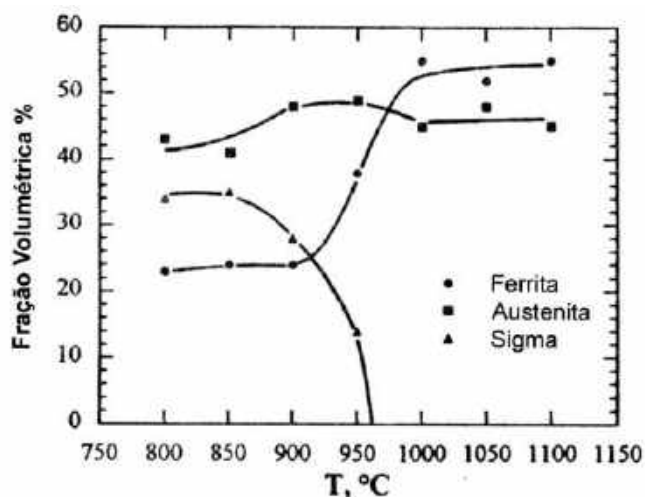


Figura 2.8 – Mudança de fases após tratamento de solubilização por 1,5h a diferentes temperaturas (JIMENEZ et al., 2008).

Sob o tratamento térmico, a microestrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex pode se tornar instável. Em virtude da taxa de difusão na fase ferrita ser muito maior do que na austenita, a mesma sofre processo de transformação quando submetida a elevadas temperaturas podendo se decompor em outras fases em uma faixa de temperatura compreendida entre 300°C e 1000°C (GUNN, 2003). Portanto, em condições de serviços de equipamentos de processo, assim como em tratamentos térmicos ou ciclos térmicos de soldagem podem ocorrer a formação de fases secundárias resultantes da decomposição da ferrita prejudicando assim as propriedades mecânicas, como a tenacidade e resistência à corrosão. Nesse sentido, a Figura 2.9 apresenta um diagrama TTT esquemático de precipitação de fases secundárias nos AID e AISD (CHARLES, 1994) e, a Tabela 2.6, resume as suas principais características (LONDOÑO, 1997).

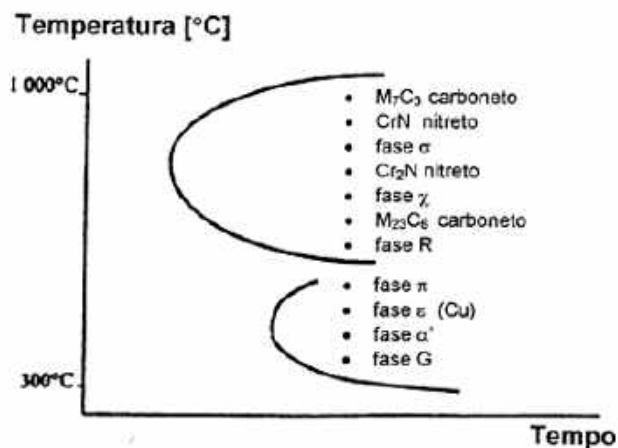


Figura 2.9 – Diagrama TTT de fases precipitadas nos AID e AISD (CHARLES, 1994).

Tabela 2.6- Características dos principais precipitados nos AID e AISD (*Adaptada de LONDOÑO, 1997*).

Fase (Fórmula química)	Est. Cristalina [Grupo espacial]	Composição Química [%]						
		Parâmetro de rede [Å]	Faixa de Temperatura [°C]	Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
Ferrita (α) ^(a)	ccc [Im3m(229)]	a=2,86-2,88	-	54,5	27,9	8,4	2,9	0,54N
Austenita(γ) ^(a)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,58-3,62	-	55,5	27	10	3,6	0,54N
Austenita Secundária (γ_2) ^(a)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,536	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4	0,19N
Nitreto ^(b) (Cr_2N)	trigonal [P31m (162)]	a=4,750-4,796 c=4,429-4,470	550-1000	4,6	85,5	-	4,8	5,1 V N
Nitreto ^(b) (CrN)	cfc [Fm3m (225)]	a=4,140	550-1000	5,8	83,1	-	9,3	1,8Mn V
π ^(b) ($\text{Mo}_{13}\text{Fe}_7\text{N}_4$)	cúbica prim. [P4,32 (213)]	a=6,47	500-600	28,4	34,9	2,8	33,9	N
Carboneto ^(b) (M_{23}C_6)	cfc [Fm3m (225)]	a=10,56-10,68	550-1000	35	60	2	3	C
Carboneto (M_7C_2)	ortorrômbico [Pnma (62)]	a=4,52 b=6,99 c=12,11	950-1100	-	-	-	-	-
χ ($\text{Fe}_{18}\text{Cr}_8\text{Mo}_2$)	ccc [143m (217)]	a=8,920 a=8,862-8,878	400-950	48,2	26,7	3,3	21,8	-
σ (FeCr)	tetragonal [P42/mmm(136)]	a=8,799-8,828 c=4,544-4,597	650-1000	55	29	5	11	-
ϵ (rica em Cu)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,615	400-650	-	-	-	-	Cu
G ^(c)	cúbica [Fm3m(225)]	a=10,9-11,6	300-500	16	25	26	16	14 Si
α' (α rica em Cr)	ccc [14/m32/m]	a=2,87-2,89	350-750	12	72	3	10	3 Si
R ($\text{Fe}_{23}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{12}$)	trigonal romboédrica hexagonal [R3 (146:H)]	a=9,01 $\alpha=74^\circ 30'$ a=10,937 c=19,346	550-800	44,8	25,6	-	27,8	1,8 Co
τ (Fe-Cr-Mo)	ortorrômbica [Fmmm (69)]	a=4,054 b=3,436 c=2,867	550-650	43,4	23,9	5,9	22,8	3,6 Mn
Laves (Fe-Mo)	Hcp	a=4,73 c=7,72	650-815	-	-	-	-	-

Notas: a: As composições da γ e γ_2 são ilustrativas para a liga 25,66%Cr-9,24%Ni-3,8%Mo-0,26%N.

b: Medidos só os elementos metálicos

c: % atômica

2.1.2.1 – Fase Sigma (σ)

A precipitação da fase sigma (σ) se dá, principalmente, pela decomposição da ferrita. Essa decomposição geralmente ocorre através de uma reação eutetóide, formando sigma e austenita, esta com teores mais baixos de Cr e Mo (LONDOÑO, 2001).

Conforme a Tabela 2.6, a fase sigma (σ) precipita-se, em exposição do aço na faixa de temperatura de 650°C até 1000°C. Essa fase é um composto intermetálico rico em Fe, Mo e Cr. Segundo Londoño (1997), consiste de uma fase não magnética na temperatura ambiente, mas apresenta ferromagnetismo em temperaturas muito baixas, sendo a sua estrutura cristalina tetragonal com 30 átomos por célula, deste modo atinge valores de dureza 900-1000 Vickers e, a característica frágil em temperatura ambiente é atribuída à dificuldade de gerar discordâncias móveis.

Londoño (1997) ressalta ainda que a precipitação de fase sigma, ilustrada na Figura 2.10, reduz a resistência à corrosão do AID e AISD, promovendo um aumento perceptível do limite de escoamento e do limite de resistência à tração, porém o alongamento pode diminuir em até 40%. De acordo com Pardal (2012), a nucleação e o crescimento da fase sigma têm sido extensamente pesquisados, existindo diversas teorias com relação à sua formação, principalmente quanto à existência de partículas de $M_{23}C_6$ que poderiam retardar a sua formação.

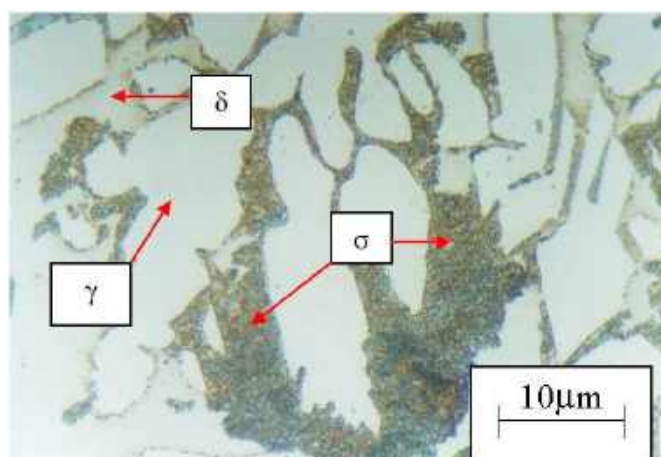


Figura 2.10 – Microestrutura do material ASTM A890 Grau 6A no estado bruto de fusão.
Ataque: Reagente Murakami (MARTINS & CASTELETTI, 2007).

2.1.2.2 - Fase Chi (χ)

Solomon & Devine (1982) definem fase *Chi* (χ) como um composto intermetálico de caráter frágil que pode coexistir com a fase σ , podendo se formar através do envelhecimento entre 600°C e 700°C. Possui uma estrutura cúbica ordenada, cuja composição é $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$. A sequência de nucleação, em função do tempo de envelhecimento é: contorno de grão, interfaces incoerentes, e após longos períodos de tempo (mais de 100h), intergranularmente.

Escriba et al., (2009) observaram que a fase chi se apresenta em menor quantidade quando comparada a fase sigma (σ) em aços inoxidáveis devido a sua cinética de precipitação e instabilidade, além de se formar em temperaturas mais baixas. Assim, essa fase pode ser consumida em detrimento da fase sigma, por ser uma fase metaestável. A Figura 2.11 exibe as fases chi e sigma em um AID UNS S31803, na condição envelhecida a 700°C durante 2 horas (ESCRIBA et al., 2009).

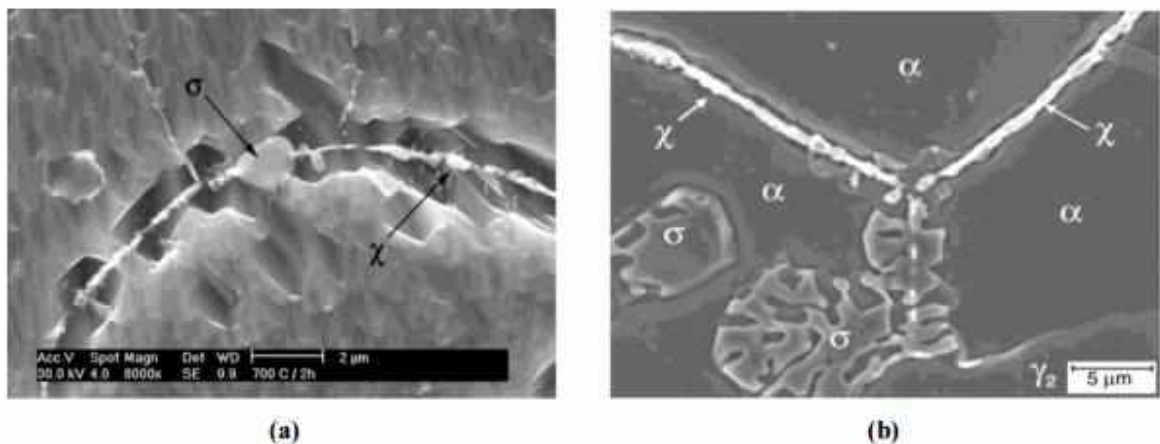


Figura 2.11 – Micrografia obtida por MEV de AID apresentando as fases sigma σ e chi χ , onde (a) constam as duas fases e (b) a formação de sigma em detrimento à chi (ESCRIBA et al., 2009).

2.1.2.3 - Austenita Secundária (γ_2)

A austenita secundária (γ_2) pode ter uma formação relativamente rápida e por diferentes mecanismos dependendo da temperatura. Abaixo de 650 °C, a austenita secundária tem uma composição química similar à da ferrita disposta ao seu redor, sugerindo uma

transformação sem difusão, com características similares à formação da martensita. Em temperaturas entre 650 e 800 °C, onde a difusão ocorre mais rapidamente, muitas formas de austenita podem precipitar. A Figura 2.12 mostra a presença de γ_2 em uma junta soldada de AISD. Entre 700 e 900 °C, um eutetóide do tipo $\gamma_2 + \sigma$ pode ser formado, conforme a Figura 2.13 (LIMA, 2011).

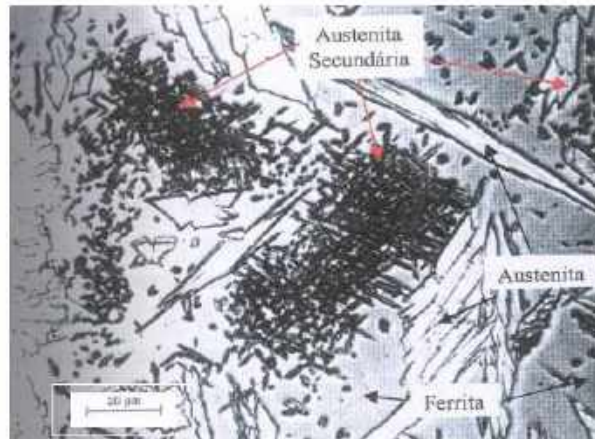


Figura 2.12 - Micrografia da austenita secundária no metal de solda de um AISD. Ataque eletrolítico com base à ácido sulfúrico (LIMA, 2011).

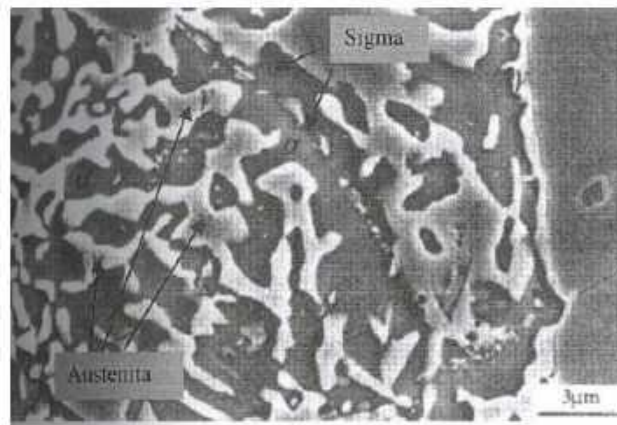


Figura 2.13 – Micrografia obtida por MEV mostrando austenita secundária e fase sigma produto da decomposição eutetóide da ferrita. AISD UNS S32750 envelhecido por 72h a 700°C (LIMA, 2011).

2.1.2.4 – Nitreto de cromo Cr_2N / CrN

Segundo Simmons (1996), os aços inoxidáveis que não tem em sua composição química elementos com uma capacidade elevada de formação de nitretos tais como o Ti, Nb ou V, o limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio da matriz e o Cr_2N . Portanto, quando o teor de nitrogênio supera esse limite, a liga se torna termodinamicamente instável, e nitretos podem precipitar entre 600 e 1050°C.

Como mencionado na seção 2.1.1, uma das finalidades da adição do nitrogênio (N) nos AID e AISD é estabilizar a austenita (γ), bem como aumentar a resistência mecânica e à corrosão destes materiais. A Figura 2.14 mostra a variação da solubilidade deste elemento em relação à temperatura para as fases ferrita e austenita, demonstrando que a solubilidade resulta maior na austenita por ser um elemento gamagêneo (LIPPOLD & KOTECKI, 2005).

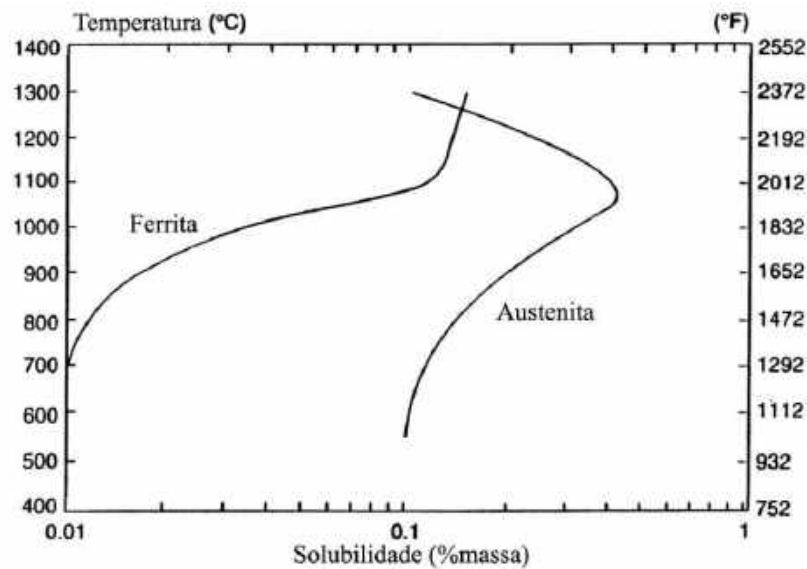


Figura 2.14 – Solubilidade do nitrogênio (N) na ferrita e na austenita (*Adaptada de LIPPOLD & KOTECKI, 2005*).

2.1.3 – Caracterização por Ensaio Eletroquímicos

2.1.3.1 Temperatura crítica de pites (*CPT*)

A corrosão por pites pode ser definida como uma forma de corrosão localizada com a formação de cavidades de pequena extensão e profundidade considerável (em geral com a profundidade maior do que a extensão), podendo o restante do material permanecer praticamente sem ataque. Esse tipo de corrosão é característica de materiais metálicos formadores de camada passiva com a formação do pite se iniciando em pontos de fragilidade da película passivante, com o PH do interior do pite se tornando mais ácido, o que dificulta a restituição do estado inicial de passivação. Dessa forma tem-se como resultado a pequena área ativa formada para uma grande área catódica provocando corrosão intensa e localizada podendo causar severos danos aos materiais. (MARTINS, 2014).

Agindo a favor da resistência à corrosão por pites em AID e AISD têm-se os elementos de liga, cujos efeitos foram descritos anteriormente na seção 2.1.1, Cr, Mo, W, N e Si os quais proporcionam estabilização do filme protetor. Vale citar que a adição de Si é limitada a 2% da composição devido aos seus efeitos na estabilidade estrutural. Já em relação ao Cu não há certeza sobre a sua relação com a resistência à corrosão por pites.

Na análise dos AID e AISD é também necessário levar em conta a resistência à corrosão por pites da ferrita (δ) e austenita (γ) individualmente. Deve-se levar em conta essa consideração devido à partição de elementos de liga entre as fases que terá relação com a qualidade do tratamento térmico empregado no material. Uma liga com alto valor de PRE_N pode, por exemplo, acarretar em um baixo valor de temperatura crítica de corrosão por pites (*Critical Pitting Temperature – CPT*) no caso de uma das fases estar empobrecida em Cr, Mo, W ou N o que pode gerar um PRE_N localizado baixo (GUNN, 2003).

Existem normas da ASTM que indicam métodos para avaliar a resistência à corrosão localizada como a ASTM G48 e ASTM G61. A norma ASTM G48 especifica ainda ensaios para avaliar a perda de massa em aços inoxidáveis indicando quatro procedimentos para avaliar o tipo de corrosão localizada e a *CPT*.

No caso do ensaio *CPT* este consiste de forma resumida em um experimento cronoamperométrico com a utilização de um potenciostato no qual se controla a temperatura

com uma taxa de aquecimento até a observação de um aumento brusco da corrente que significa a formação do pite (MARTINS, 2014).

A partir de ensaios para a estimativa da *CPT*, Martins, (2014) levantou a variação da *CPT* decorrente do envelhecimento apresentada na Figura 2.15. Nesta, pode-se observar o comportamento de amostras tratadas por diferentes períodos de tempo à temperatura de 475°C do AISD ASTM 890A/890M grau 5 A.

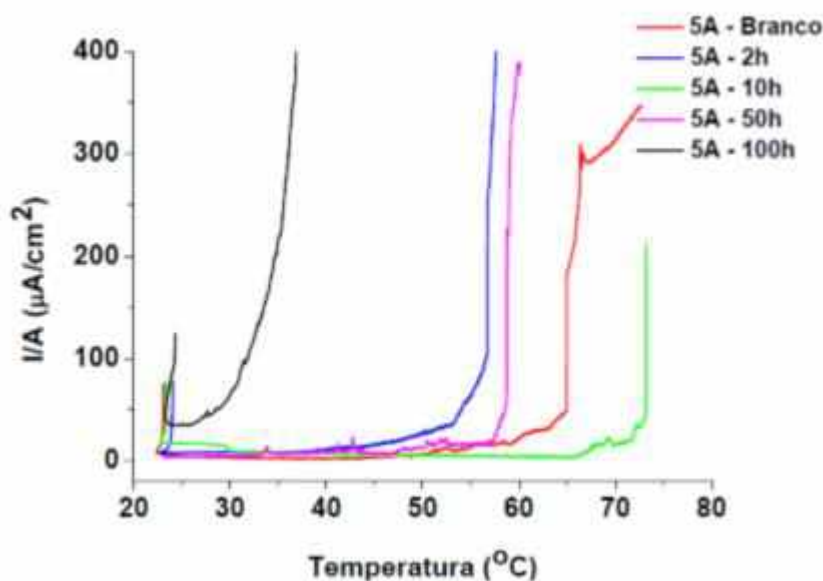


Figura 2.15 - Comportamento da temperatura crítica de pite com relação aos tempos de envelhecimento a 475°C (MARTINS, 2014).

2.1.3.2 Polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC)

O ensaio de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC) ou também conhecida como *DL-EPR* (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*) é determinado para detectar o grau de sensitização de aços inoxidáveis que pode ocorrer devido a mudanças microestruturais em tratamentos termomecânicos. O ensaio é realizado através de uma curva de polarização cíclica, na qual a amostra, inicialmente, é mantida por um período de tempo definido no potencial de circuito aberto (potencial de corrosão, E_{ocp}), para estabilização do sistema. A partir do instante que esse potencial é estabilizado, é realizada uma varredura de potencial anódica com passo de tempo constante até um valor pré-determinado de sobretensão. A seguir, é efetuada uma varredura no sentido catódico, denominada de varredura de reativação, até atingir novamente o potencial de corrosão

(PEREIRA, 2014). Como consequência, se obtém dois picos de corrente, o pico de corrente anódico de ativação (I_a) e o pico de corrente de reativação (I_r).

Herculano (2004) foi o propulsor deste método de forma não destrutiva utilizando uma célula eletroquímica portátil, que quantifica o grau de sensitização. Os componentes da célula são: um bulbo de vidro, um eletrodo de platina (contra-eletródo) e um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado). As Figuras 2.16 e 2.17 mostram a célula e seus componentes, respectivamente.



Figura 2.16 – Célula eletroquímica portátil (HERCULANO, 2004).

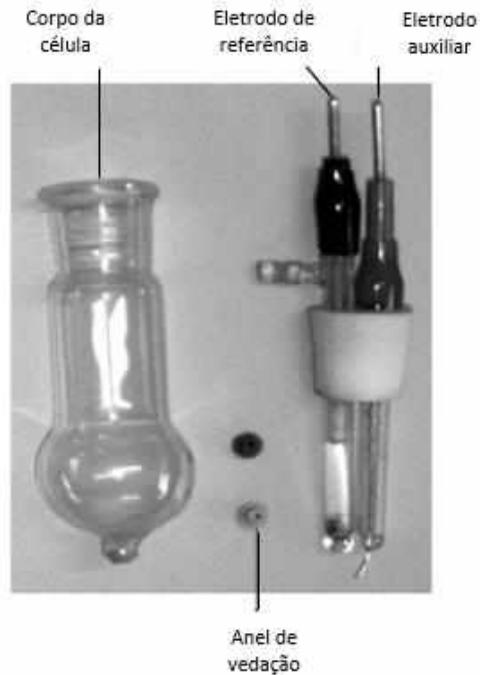


Figura 2.17 – Componentes da célula eletrolítica utilizada no teste de PERC. Da esquerda para a direita: Tubo Pyrex, pontas de borracha e eletrodo (HERCULANO, 2004).

A Figura 2.18 mostra as curvas potenciocinéticas típicas obtidas através da técnica PERC fazendo uso da referida célula eletroquímica portátil. Nessas figuras se observam, o pico máximo de corrente gerado pela corrente de ativação (I_a) e o pico máximo de corrente gerado pela varredura de reativação (I_r), sendo este último presente apenas no ensaio da amostra sensibilizada da Figura 2.44 (b). A determinação do grau de sensibilização é feita pela razão entre os picos máximos de corrente I_r/I_a (HERCULANO, 2004).

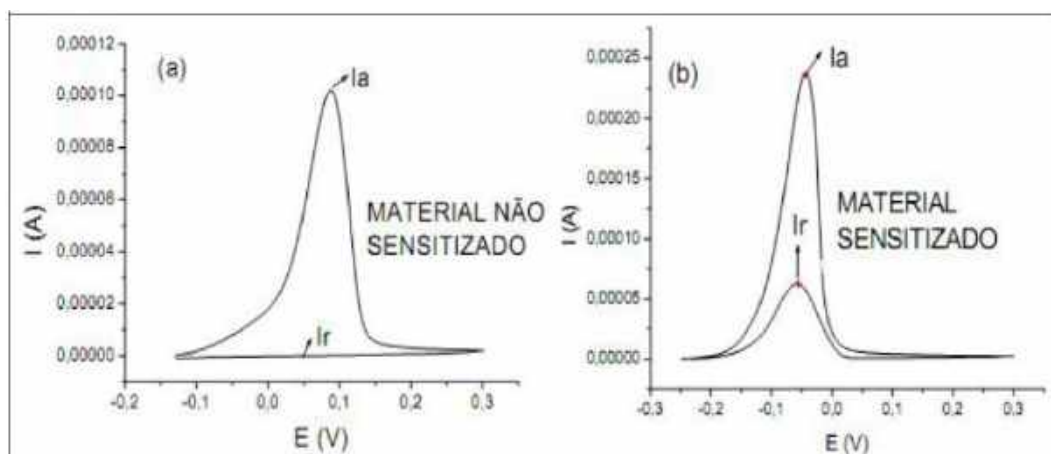


Figura 2.18 - Curvas típicas obtidas através da técnica PERC (a) para o material não sensibilizado e (b) material sensibilizado (HERCULANO, 2004).

Para a validação da confiabilidade dos resultados obtidos a partir dos ensaios de PERC usando a célula eletroquímica portátil, recorreu-se à utilização de amostras de AIA AISI 304L e 316L pertencentes ao banco de dados do programa SENSISTEEL 1.0. (LIMA, 2002 *apud* HERCULANO, 2004). Neste trabalho utilizou-se o método PERC de forma convencional, isto é, as amostras são retiradas de corpos de prova para a realização de eletrodos, logo estes eletrodos de trabalho ficam imersos em uma solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN durante a realização dos ensaios. Finalmente, empregando-se a célula eletrolítica portátil, foram realizados ensaios de PERC para avaliar a presença de precipitação de carbeto em amostras de aço AISI 316L e AISI 304L. Os resultados destes ensaios foram comparados com as respectivas microestruturas do banco de dados SENSISTEEL 1.0 (HERCULANO, 2004). Logo, todos os resultados dos ensaios de PERC obtidos com a célula portátil foram similares aos catalogados pelo banco de dados. A Figura 2.19 e a Figura 2.20 apresentam exemplos de micrografias do banco de dados e ao lado o resultado do ensaio PERC obtido com a célula eletroquímica, para duas das 35 amostras analisadas. Observa-se na Figura 2.19 que não há indícios de precipitação de carbeto ($I_r/I_a = 0,004$), o que pode ser comprovado pela análise da microestrutura apresentada. Resultado semelhante é apresentado na Figura 2.20 para o aço AISI 304L, comprovando a confiabilidade no desempenho da célula eletrolítica desenvolvida por Herculano (2004).

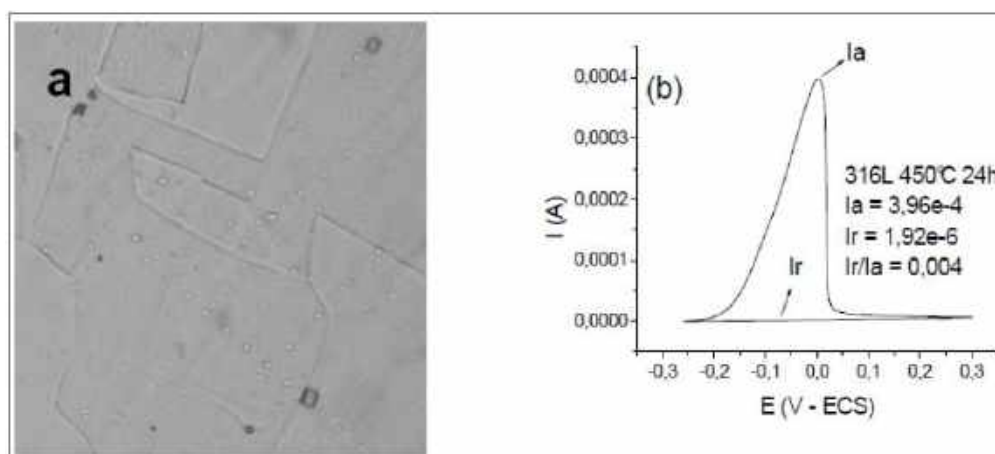


Figura 2.19 - Micrografia do aço AISI 316L, exposto a 450°C por 24 horas. (a) Imagem do banco de dados do SENSISTEEL 1.0. (b) Resultado do ensaio PERC obtido com a célula eletroquímica (HERCULANO, 2004).

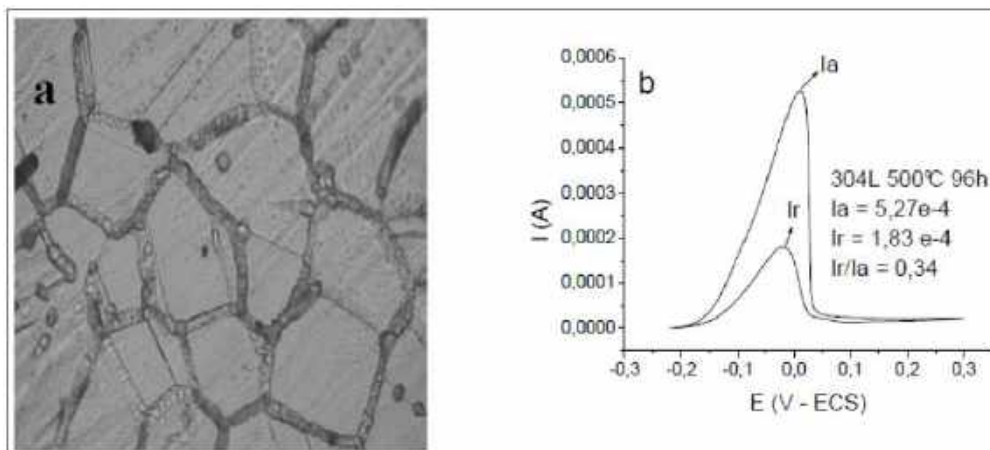


Figura 2.20 - Micrografia do aço AISI 304L exposto a 500°C por 96 horas. Imagem do banco de dados do SENSISTEEL 1.0. (b) Resultado do ensaio de PERC obtido com a célula eletroquímica denotando sensitização (HERCULANO, 2004).

As análises comparativas feitas por Herculano, (2004) entre a metodologia desenvolvida e a tradicional da norma ASTM 262-A foram concordantes entre si, sugerindo que esta nova metodologia de avaliação da zona afetada pelo calor (ZAC) em juntas soldadas de AIA é adequada para seu emprego, apresentando as vantagens de rápida execução, de maneira pontual e não destrutiva, propiciando deste modo, a sua avaliação no campo.

Neste contexto, Alvarez et al., (2017) apresentou um trabalho para caracterizar a presença incipiente de fases deletérias mediante o uso da técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) de forma portátil usando uma solução de 2,5M H_2SO_4 + 0,02M $KSCN$ + 1,0M $NaCl$ em AISD correspondentes à especificação UNS S32750 com diferentes tamanhos de grãos, utilizando uma célula projetada e confeccionada no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) e do Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica (G2E) da Universidade Federal Fluminense (UFF), com o propósito de fácil manuseio nos ensaios realizados no campo. Esta célula possui um menor custo de fabricação e dotada de um sistema de fixação permanente se comparada com a célula projetada por Herculano (2004).

O corpo da célula é fabricado a partir de garrafa PET, cuja extremidade possui um *o'ring* de 2,5mm de diâmetro interno, promovendo o contato da solução com a amostra a ser analisada. A Figura 2.21 ilustra o desenho esquemático da célula assim como suas dimensões. Observa-se na Figura 2.22 três orifícios na tampa com a finalidade de alocar molas defasadas entre si em 120° proporcionando uma correta fixação a qualquer superfície de contato, mediante a instalação, nas suas extremidades, de pés de plástico com velcros flexíveis.



Figura 2.21 – Desenho esquemático de projeto da célula portátil. 1- Corpo da célula, 2-Tampa, 3- O'ring, 4- Molas de fixação, 5- Pés contendo velcros. Medidas em mm (ENNES, 2013).

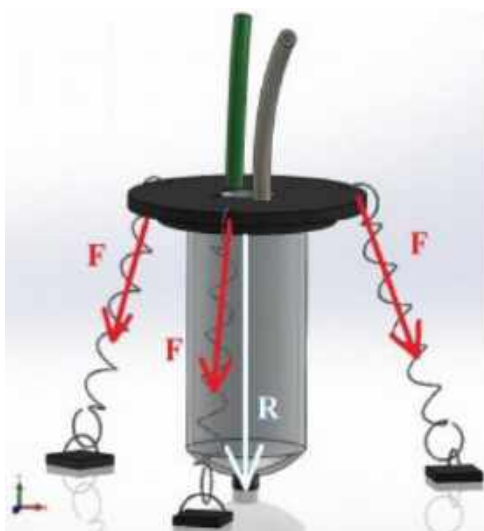


Figura 2.22 – Esquema de esforços atuantes para fixação efetiva da célula (ENNES, 2013).

Complementarmente, como mostrado na Figura 2.23, a tampa plástica possui orifícios para instalação do eletrodo de calomelano e contra-eletrodo, além disso, a mesma possui dois orifícios suplementares para a injeção e/ou retirada da solução na célula quando instalada.

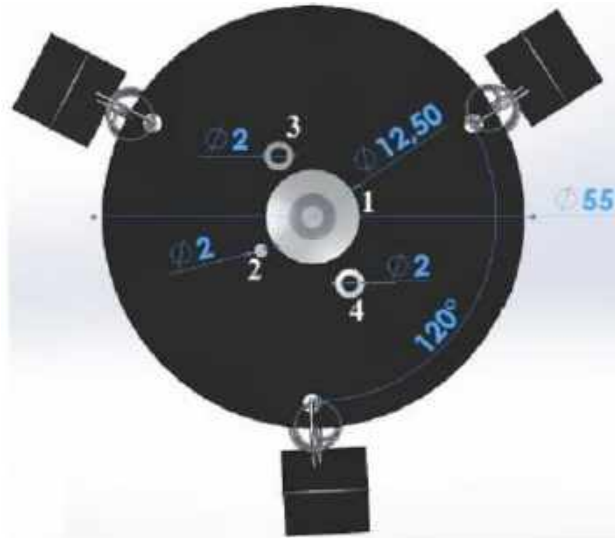


Figura 2.23 - Vista superior da célula exibindo os furos para instalação dos eletrodos e de entrada e saída da solução de teste. 1- Eletrodo calomelano saturado (ECS), 2- Contra eletrodo de platina, 3-4 Entrada/saída da solução. Medidas em mm (ENNES, 2013).

Alvarez (2015) e Alvarez et al. (2017) estudaram a relação da razão Ir/Ia, assim como a razão Qr/Qa de dois tipos de AISD de designação UNS S32750, sendo os mesmos identificados como “SD-A” e “SD-B”, de grão fino e grão grosseiro, respectivamente, submetidos a condições de tratamento isotérmico a 800, 850, 900 e 950°C nos intervalos de tempo de 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos. Como se observa para as amostras SD-A tratadas isotermicamente a 800°C as razões de Ir/Ia e Qr/Qa foram próximas e seus valores aumentaram com o tempo de tratamento isotérmico, como apresentado na Figura 2.24.

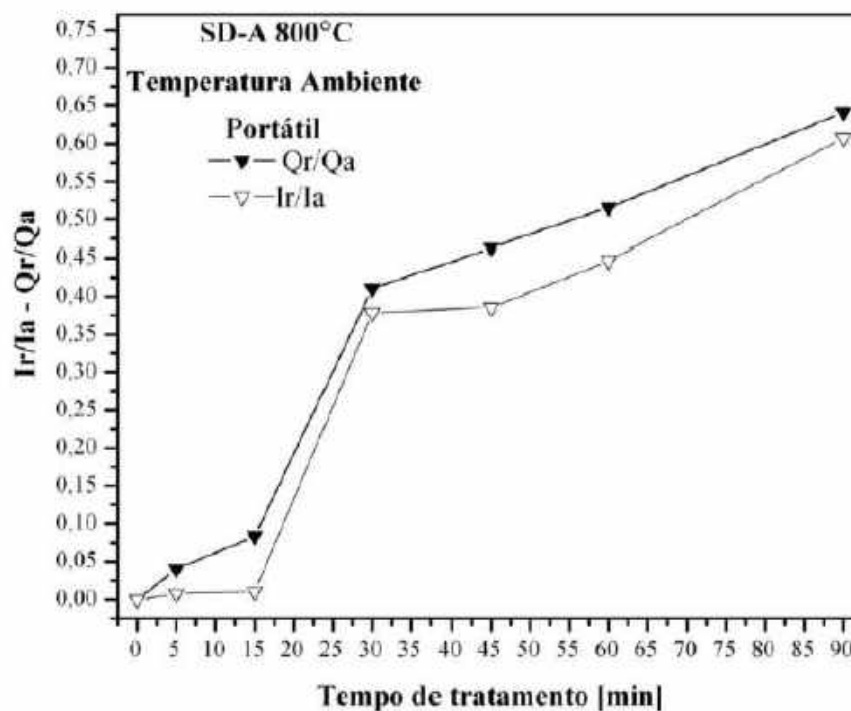


Figura 2.24 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-A tratadas isotermicamente a 800°C (ALVAREZ et al., 2017).

Assim como nas amostras do material SD-A tratadas isotermicamente a 800°C, as relações de Ir/Ia e Qr/Qa das amostras SD-A tratadas isotermicamente a 850°C foram próximas e suas razões aumentaram com o tempo de tratamento isotérmico (ALVAREZ et al., 2017), como apresentado na Figura 2.25.

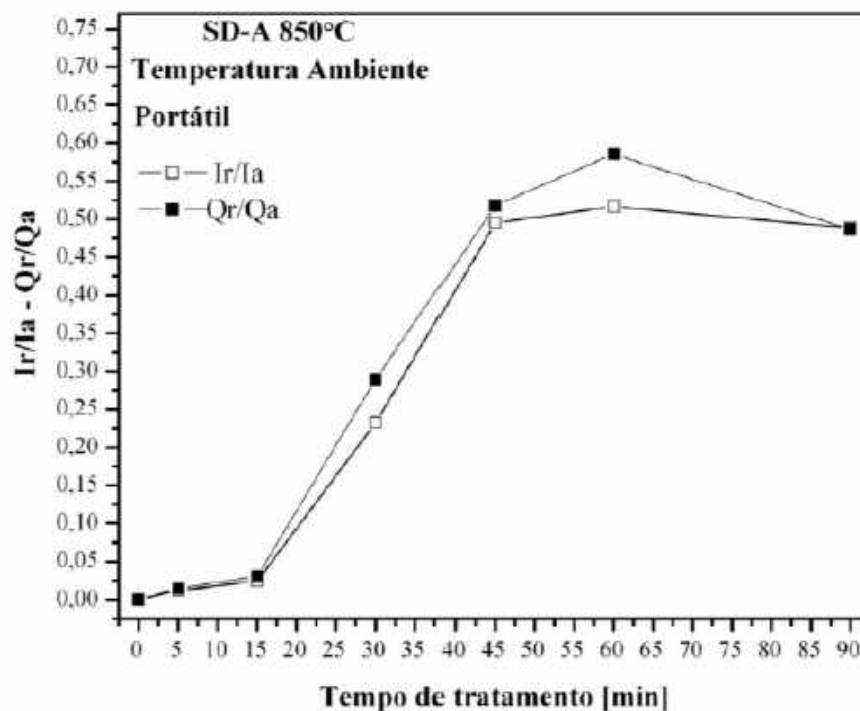


Figura 2.25 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-A tratadas isotermicamente a 850°C (ALVAREZ et al., 2017).

Nas amostras SD-A tratadas isotermicamente a 900°C os valores das relações de Ir/Ia e Qr/Qa foram próximas e suas razões também aumentaram com o tempo de tratamento isotérmico, como apresentado na Figura 2.26. Entretanto, Alvarez (2015) verificou que os valores de Ir/Ia e Qr/Qa obtidos foram menores se comparados aos das amostras tratadas isotermicamente a temperaturas menores.

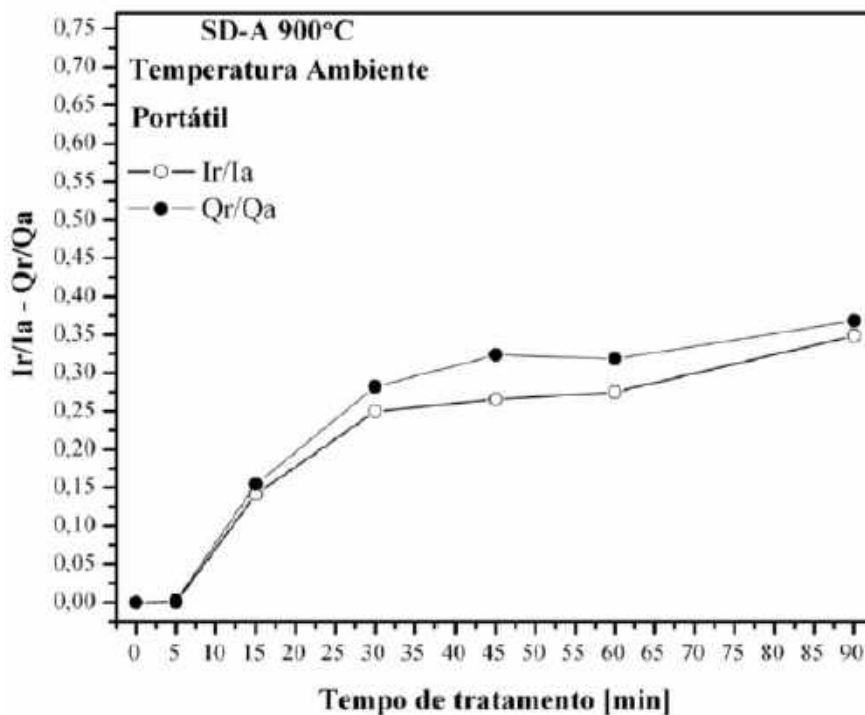


Figura 2.26 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-A tratadas isotermicamente a 900°C. (ALVAREZ, 2015).

Conforme apresentado na Figura 2.27, as relações de Ir/Ia e Qr/Qa das amostras do material SD-A tratadas isotermicamente a 950°C foram similares. As razões de Ir/Ia e Qr/Qa foram menores, quando comparados com outras temperaturas de tratamento isotérmico, produto do processo de *healing*, além da formação independente de γ_2 e de placas grosseiras de fase σ (ALVAREZ, 2015).

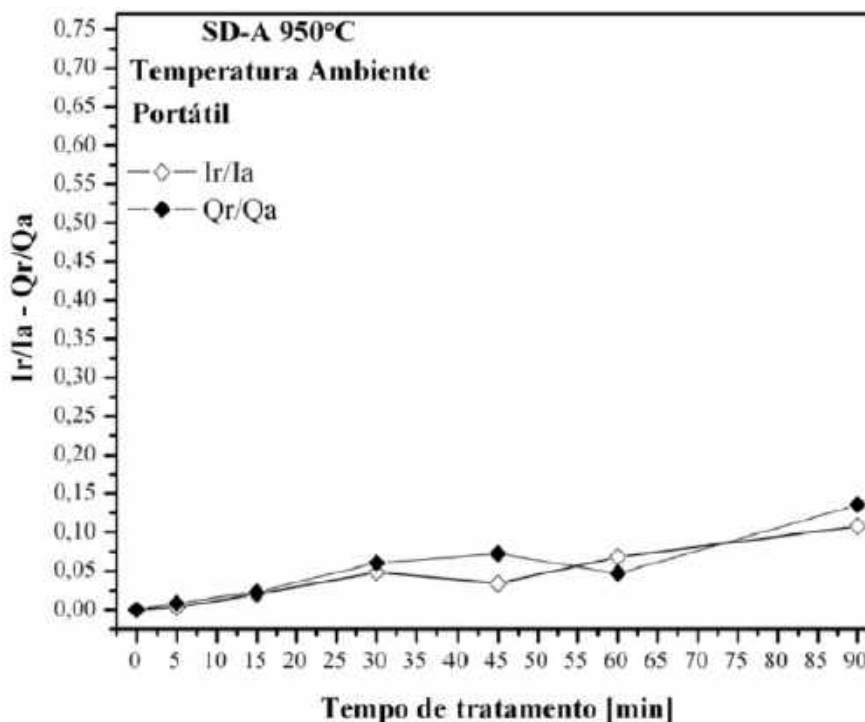


Figura 2.27 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-A tratadas isotermicamente a 950°C (ALVAREZ, 2015).

Assim como o material SD-A, Alvarez et al. (2017) verificaram que os valores das relações de Ir/Ia e Qr/Qa das amostras SD-B tratadas isotermicamente a 800°C foram próximas, tendo um aumento das suas razões com o tempo de tratamento isotérmico, como apresentado na Figura 2.28. Para estágios iniciais de tratamento isotérmico pode-se observar um menor grau de sensibilização dos ensaios de PERC realizados com o material SD-B em relação ao SD-A devido ao seu maior tamanho de grão, já que este parâmetro retarda a cinética de precipitação de fases (ALVAREZ et al., 2017).

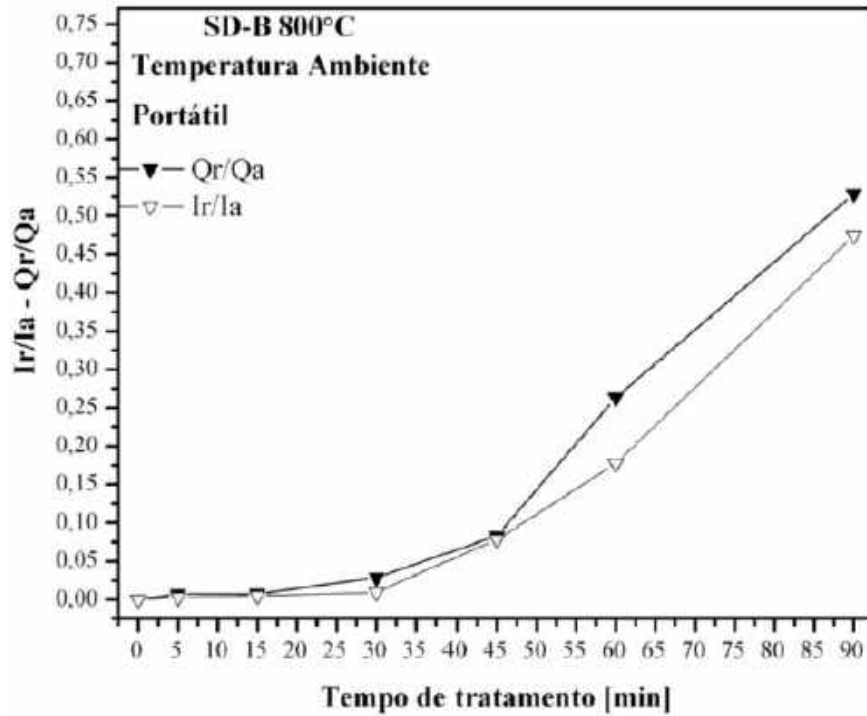


Figura 2.28 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-B tratadas isotermicamente a 800°C (ALVAREZ et al., 2017)

A Figura 2.29 exibe valores próximos das relações de Ir/Ia e Qr/Qa das amostras SD-B tratadas isotermicamente a 850°C observando-se ainda que suas razões aumentaram com o tempo de tratamento isotérmico.

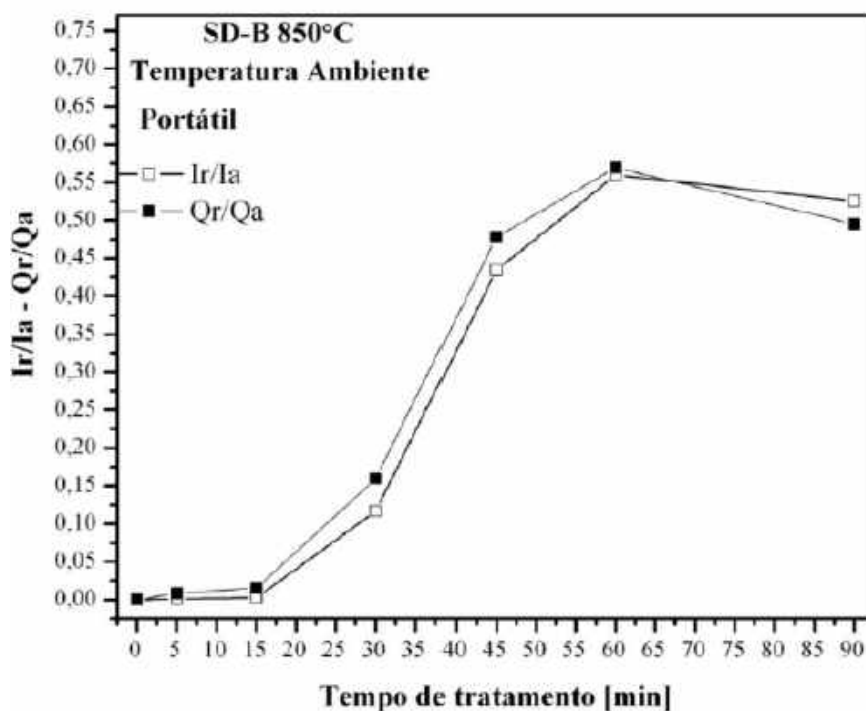


Figura 2.29 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-B tratadas isotermicamente a 850°C (ALVAREZ et al., 2017)

De acordo com a Figura 2.30, Alvarez (2015) identificou o comportamento das razões Ir/Ia e Qr/Qa, de amostras do material SD-B tratadas isotermicamente a 900°C, exibindo a mesma tendência com o aumento do tempo de envelhecimento.

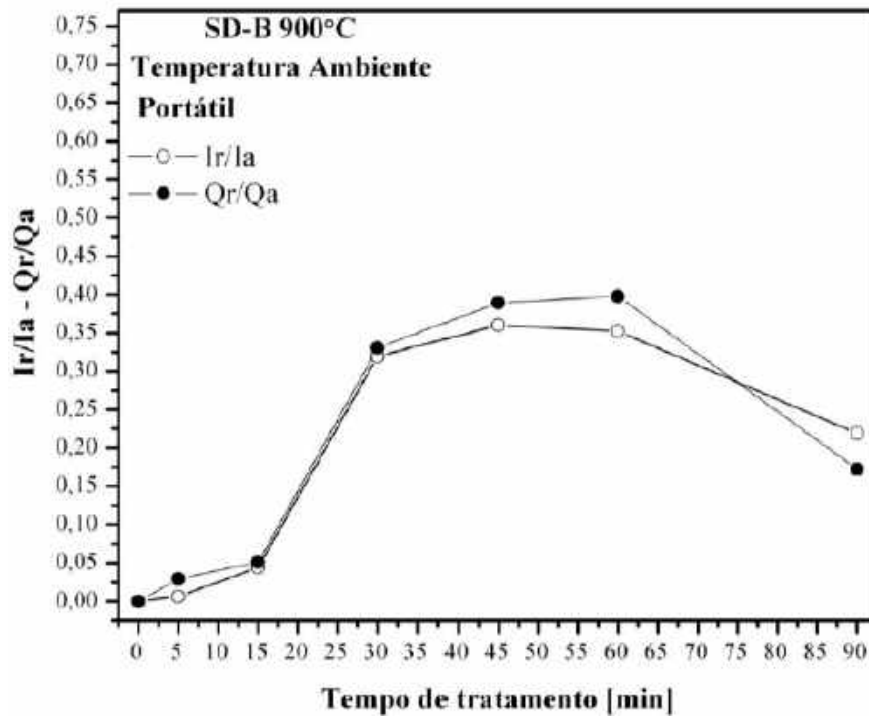


Figura 2.30 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-B tratadas isotermicamente a 900°C (ALVAREZ, 2015)

Como constatado para as demais condições de estudo, foram observados valores similares das relações de Ir/Ia e Qr/Qa dos ensaios de PERC portáteis das amostras do material SD-B tratadas isotermicamente a 950°C, tal como observado na Figura 2.31.

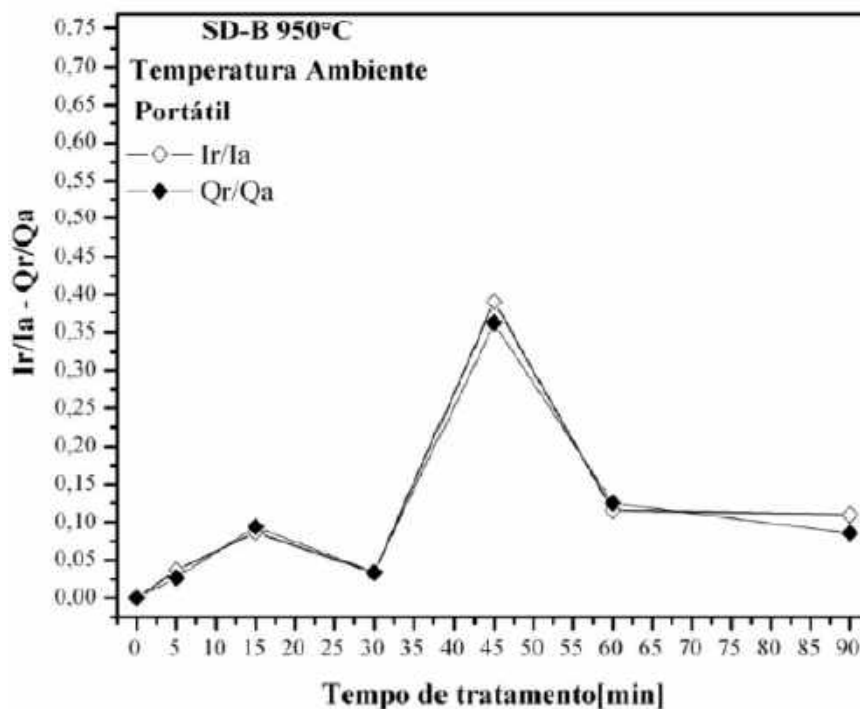


Figura 2.31 – Valores da razão Ir/Ia e Qr/Qa no ensaio de PERC portátil à temperatura ambiente nas amostras SD-B tratadas isotermicamente a 950°C (ALVAREZ, 2015)

Os trabalhos de Alvarez (2015) & Alvarez et al. (2017) relativos à caracterização microestrutural não destrutiva de aços inoxidáveis superduplex mediante emprego da técnica eletroquímica de polarização de reativação cíclica aplicado em um tubo trabalhado por laminação, denominado SD-A, e em um acessório de tubulação forjado, denominado SD-B, permitiram concluir aos autores que os valores das razões Ir/Ia e Qr/Qa estimados em cada ensaio mostraram-se próximos, embora os autores sugerem a realização de análises de deconvolução para caracterização de cada pico de reativação e ativação.

2.1.4 – Caracterização por Propriedades Magnéticas

2.1.4.1 Ferritoscopia

O ferritoscópio é um equipamento portátil que permite efetuar medições do teor de ferrita rapidamente *in situ* em forma não destrutiva. Este equipamento foi inicialmente projetado e construído para ser empregado na determinação de ferrita em juntas soldadas de AIA, embora posteriormente sua utilização foi estendida ao AID e AISD. O princípio de

funcionamento deste equipamento é baseado no valor da permeabilidade magnética da fase ferrítica, determinando o percentual desta fase presente na microestrutura analisada (HELMUT-FISHER, 2012).

O princípio de funcionamento deste equipamento desenvolvido pela Helmut Fischer® é bastante simples. Como apresentado na Figura 2.32, um campo magnético gerado por uma bobina interage com a(s) fase(s) magnética(s) da amostra. As mudanças no campo magnético (B) induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo da fase ferromagnética em uma segunda bobina. Essa voltagem de saída é então avaliada. O sinal de leitura do ferritoscópio é proporcional ao teor da fase ferromagnética da amostra (HELMUT-FISHER, 2012).

A calibração do equipamento é realizada por meio de blocos fornecidos pelo fabricante, onde o teor de ferrita em cada um deles é conhecido, permitindo assim o ajuste do instrumento (HELMUT-FISCHER, 2012).

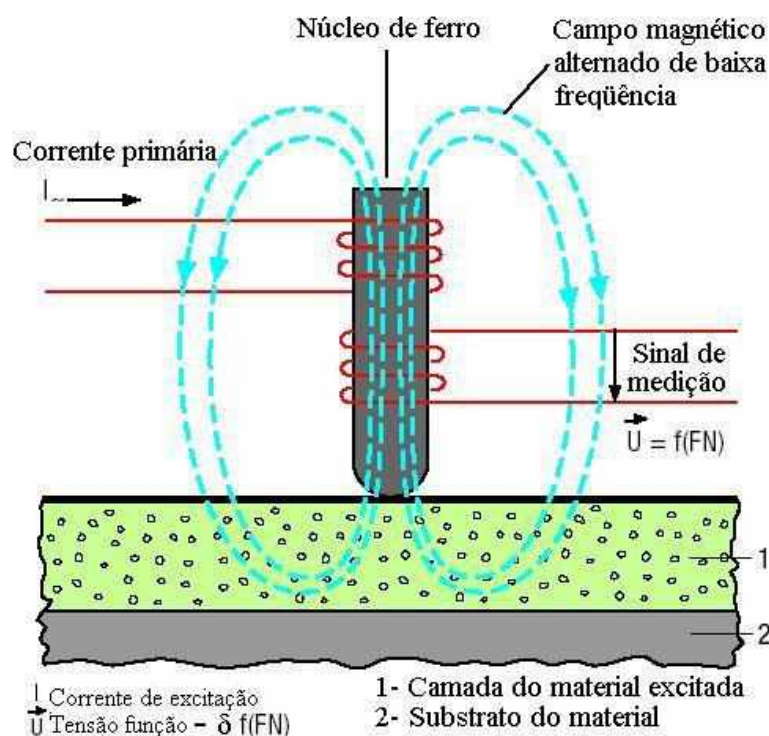


Figura 2.32 – Princípio de funcionamento do ferritoscópio (Adaptada de HELMUT-FISHER, 2012).

O conteúdo de ferrita medido no ferritoscópio pode ser afetado pelas características geométricas e superficiais da amostra. Para tais efeitos, fatores de correção são empregados

para ajustar os valores medidos (HELMUT-FISCHER, 2012). Os fatores que afetam as medições do teor de ferrita medida são:

- Curvatura da amostra medida (Lado côncavo – Lado convexo).
- Espessura da amostra.
- Influência da espessura da camada.
- Distância da extremidade ou borda do material ao ponto de medição.

Recentemente, Pardal et al. (2010) realizaram um estudo por medidas magnéticas fazendo uso de um ferritoscópio em amostras de AISD UNS S32750 com diferentes tamanhos de grão (TG), tendo ambas composição química semelhante. Foram avaliadas amostras solubilizadas e tratadas isotermicamente a 800°C, 850°C, 900°C e 950°C por diversos intervalos de tempo. Neste trabalho foram também avaliadas condições de resfriamento contínuo visando simular uma ZAC. Nesse estudo foi considerada a realização de medições por PM (propriedades magnéticas) em um local determinado do material antes e depois de efetuado os tratamentos térmicos referidos, possibilitando deste modo a determinação das fases deletérias (F_d) precipitadas através da utilização da equação 2.4. Deste modo o percentual de fases deletérias precipitadas foi comparado com outras técnicas de caracterização como microscopia óptica (MO) e dureza.

$$F_d = \delta_i - \delta_t \quad (2.4)$$

Onde:

δ_i : Percentual de ferrita na condição solubilizada.

δ_t : Percentual de ferrita na condição de tratamento térmico.

F_d : Percentual de fases deletérias precipitadas.

Com relação às propriedades magnéticas medidas nesse estudo, diferentemente das medições de dureza, observa-se em todos os casos uma alta sensibilidade na detecção precoce de fases deletérias precipitadas. Os valores de F_d obtidos pelo uso do ferritoscópio para o AISD de grão grosseiro são, em todos os casos, muito próximos daqueles medidos por microscopia óptica (MO), porém observa-se uma diferença entre os valores percentuais obtidos no AISD de tamanho de grão fino. Neste caso, a diferença entre os percentuais de

fases deletérias medidas pelas duas técnicas tende a ser maior conforme o aumento do tempo e temperatura de tratamento (PARDAL et al., 2010).

No trabalho reportado por Pardal et al., (2010) ressaltasse um mesmo comportamento das cinéticas de F_d levantadas, porém a cinética de precipitação de F_d no material de grão fino foi muito mais intensa em estágios iniciais de tratamento em relação ao material com maior tamanho de grão. Além disso, foi observado que os valores percentuais de saturação de fases deletérias na matriz ferrítica do SD-B (grão grosseiro) são maiores em relação ao SD-A (grão fino), apesar do material de grão grosseiro conter um teor δ_i levemente inferior em relação ao material com grão fino. Este fenômeno pode ser atribuído à γ_2 precipitada independentemente no material de grão fino como produto de maior quantidade de contornos para se precipitar na matriz ferrítica em relação ao de grão grosseiro em uma determinada temperatura de tratamento. Esta γ_2 precipitada não é atacada por microscopia óptica (MO) pela aplicação do reagente eletrolítico KOH, pois possui mais Cr e Mo, se comparada com aquela austenita secundária (γ_2) precipitada pela reação eutetóide ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (PARDAL et al., 2010).

As diferenças entre os valores medidos pelo ferritoscópio e microscopia óptica (MO) no material de grão fino foram atribuídas ao tamanho de grão (TG), forma e orientação da ferrita (δ) que afetam as medições de permeabilidade magnética. Além disso, a medição com o ferritoscópio leva em consideração os diversos tipos de γ_2 , ou seja, aquela que resulta da reação eutetóide da ferrita, a que cresce a partir de grãos austeníticos já existentes e a que se forma nos contornos γ/δ . Entretanto, as medidas por metalografia quantitativa, pelo uso do reagente eletrolítico de KOH, contabilizam como fases deletérias a austenita secundária de baixa resistência à corrosão, tal como a formada pela decomposição eutetóide da ferrita (PARDAL et al., 2010).

Portanto, uma maior quantidade de austenita secundária (γ_2) precipitada independentemente no material de grão fino também influencia nas diferenças de valores de fases deletérias obtidas entre o ferritoscópio e microscopia óptica (MO). Desta forma, pode-se chegar a se estabelecer um fator de correção para medição de fases deletérias pelo uso do ferritoscópio em AISD em função do TG. Entretanto, estudos experimentais para uma liga em particular com diferentes TG e temperaturas de tratamento serão necessários na determinação do fator de correção de modo a se obter uma correlação mais precisa (PARDAL et al., 2010).

A Tabela 2.7 apresenta os valores de dureza Vickers e percentuais de fases deletérias obtidos por microscopia óptica (MO) e ferritoscópio, fazendo uso da equação 2.4, para diversas condições de resfriamento contínuo a partir de 1100°C, nos AISD de grão fino e

grosseiro, respectivamente. Assim como encontrado para as amostras tratadas isotermicamente, os valores de dureza não variaram significativamente em relação ao estado solubilizado para as condições de resfriamento contínuo rápido (RCR), para ambos os materiais. Como era de esperar, resfriamentos mais lentos proporcionaram uma maior quantidade de fases deletérias precipitadas, sendo em maior quantidade para o material de grão fino. As medições através de ferritoscópio, também evidenciaram tais transformações, mas assim como no caso dos ensaios realizados isotermicamente, se obteve uma forte correlação entre as medidas de microscopia óptica (MO) e PM no AISD de granulação grosseira, ao passo que para o AISD de granulação fina a utilização de fator de correção de $0,79 \pm 0,6$ deve ser aplicado sob estas condições. Valores de fator de correção mais precisos poderão ser obtidos a partir de análises experimentais com diversas taxas de resfriamento (PARDAL et al., 2010).

Tabela 2.7 – Dureza Vickers e percentual de fases deletérias precipitadas mediante tratamentos por resfriamento contínuo em AISD com diferentes tamanhos de grão (*Adaptada de PARDAL et al., 2010*).

Condição de Resfriamento	AISD de Grão Fino			AISD de Grão Grosseiro		
	Dureza (HV)	Fases deletérias (%)		Dureza (HV)	Fases deletérias (%)	
		MO (%)	PM (%)		MO (%)	PM (%)
RCR	263	16,66	21,30	247	11,78	12,05
RCM	326	27,49	36,23	262	19,21	19,58
RCL	379	32,69	39,17	306	26,00	25,48

*RCR – Resfriamento contínuo rápido

RCM – Resfriamento contínuo médio

RCL – Resfriamento contínuo lento

Mészáros & Szabó, (2005) verificaram uma dependência do teor de ferrita medida com o uso de ferritoscópio e a dureza Vickers medida sob diversas temperaturas de tratamento em um AISD, tal como observado na Figura 2.33. Entretanto, a 800°C verificou-se um pico na dureza, em virtude de que as condições foram, em todos os casos, tratadas durante 60 minutos o que propicia uma intensa formação de fases deletérias para o AISD estudado.

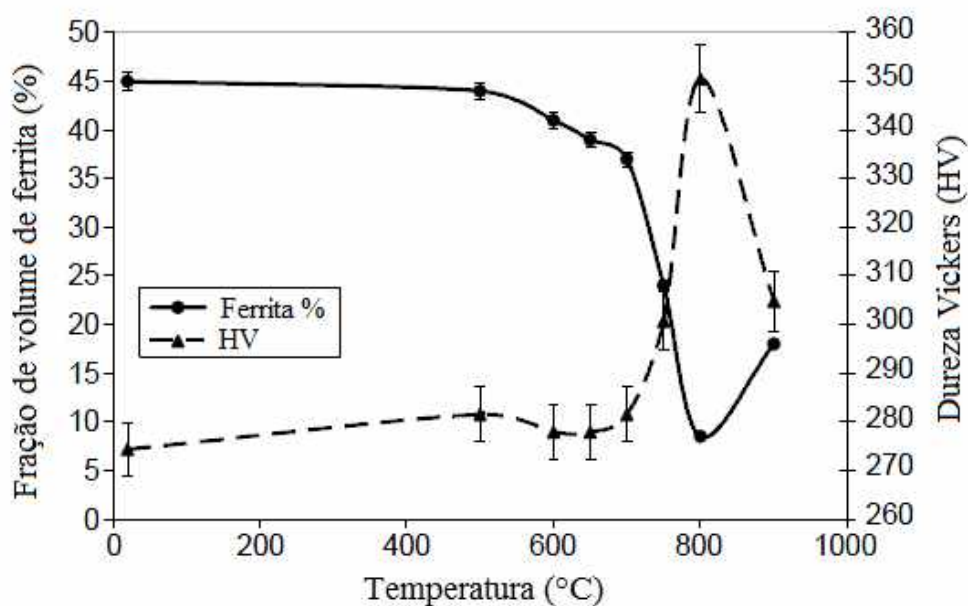


Figura 2.33 – Curvas de dureza Vickers e percentual de ferrita obtidos no ferritoscópio *versus* temperatura de tratamento de um AISD (*Adaptada de MÉSZÁROS & SZABÓ, 2005*).

Tavares et al., (2010) avaliaram por uso do ferritoscópio a influência da deformação plástica prévia a frio no AID UNS S31803 envelhecido a 800°C em tempos de até 30 minutos com o intuito de caracterizar a formação da fase sigma (σ). Os resultados encontrados foram comparados com aqueles obtidos a partir da magnetização de saturação (m_s) por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (*VSM*). Neste contexto, a Figura 2.34 apresenta as variações da m_s e as leituras do percentual de ferrita obtidas no ferritoscópio com o aumento do teor de fase σ para amostras deformadas e não deformadas. Primeiramente foram analisados os resultados das condições como recebidas, em estado solubilizado e deformada, com deformação verdadeira de absoluta (ϵ_v) de 0,575. Na condição apenas solubilizada foi obtida uma m_s de 56,6 Am²/kg correspondendo a um teor de ferrita igual 42,6 %, utilizando-se a relação ($C_\delta = m_s / 133,0$) proposta por Tavares et al. (2003). Nesta condição a leitura no ferritoscópio indicou um teor de ferrita ligeiramente diferente de 38,3 %. Os resultados da condição deformada mostram uma grande diferença. A m_s medida foi 57,8 Am²/kg, o que corresponde a 43,5 % δ . Na verdade, a deformação a frio não aumenta o teor de ferrita, mas pode promover alguma martensita ccc (α') como produto de uma reação $\gamma \rightarrow \alpha'$, tal como reportado em resultados prévios por Tavares et al. (2006). Entretanto, a leitura com o ferritoscópio nesta condição resultou em um valor de 30,3 % de δ , o qual não representa o teor real de ferrita e martensita contido no material. Esta diminuição pode ser atribuída a que a

leitura do ferritoscópio é baseada no valor de permeabilidade inicial, conforme mencionado nesta seção. Portanto, de acordo com Tavares et al. (2010) o endurecimento mecânico por trabalho a frio diminui esta propriedade na fase ferrita (δ), embora, vale ressaltar que não houve necessidade de correção pelo efeito da espessura das amostras nestas medições, pois para uma deformação verdadeira de 0,575 em amostras com espessura inicial de 4 mm, determinou-se que a espessura final da amostra produzida por Tavares et al. (2010) é aproximadamente 2,25 mm, sendo o fator de correção aplicado próximo da unidade de acordo com (HELMUT-FISCHER, 2012).

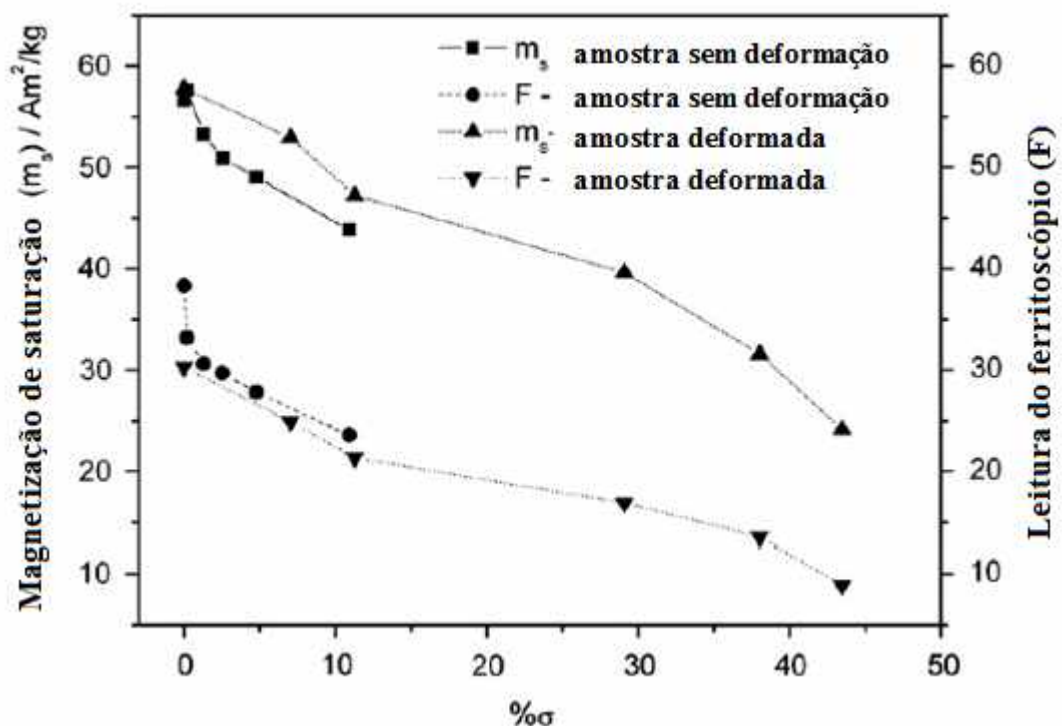


Figura 2.34 – Curvas de magnetização de saturação (m_s) e percentual de ferrita obtidas no ferritoscópio *versus* o teor percentual de fase sigma em amostras solubilizadas e deformadas envelhecidas a 800°C (Adaptada de TAVARES et al., 2010).

Tavares et al. (2010) decidiram estudar com mais detalhes as propriedades magnéticas levantadas para teores de fase sigma de até 3% em amostras tratadas sem deformação prévia, devido aos fortes efeitos deletérios que pequenos teores desta fase provocam na tenacidade e na resistência à corrosão, cuja cinética ainda é acelerada pela deformação plástica a frio prévia ao envelhecimento térmico. Os resultados são apresentados na Figura 2.35, onde as curvas são muito semelhantes em forma, exceto pela amostra

envelhecida a 800°C por 5 minutos onde, o teor de $0,2 \pm 0,1$ % de σ , foi apenas detectado pela leitura ferritoscópica. Deste modo, um baixo % de σ promoveu a diminuição considerável da leitura ferritoscópica, cuja medida se baseia na permeabilidade magnética, mas não alterou a magnetização de saturação do AID. A Figura 2.35 também mostra os valores de uma amostra tratada a 1050°C e resfriada no forno. Os valores de m_s e teores de ferrita obtidos no ferritoscópio para esta amostra são menores do que seria esperado para uma amostra com o mesmo conteúdo de fase σ tratados em 800°C. Este fato é atribuído a que uma quantidade mais elevada de outras fases paramagnéticas, tais como austenita e carbonetos de cromo, devem precipitar-se durante o arrefecimento lento a partir de 1050°C, o que leva a uma resposta ferromagnética inferior com o ferritoscópio.

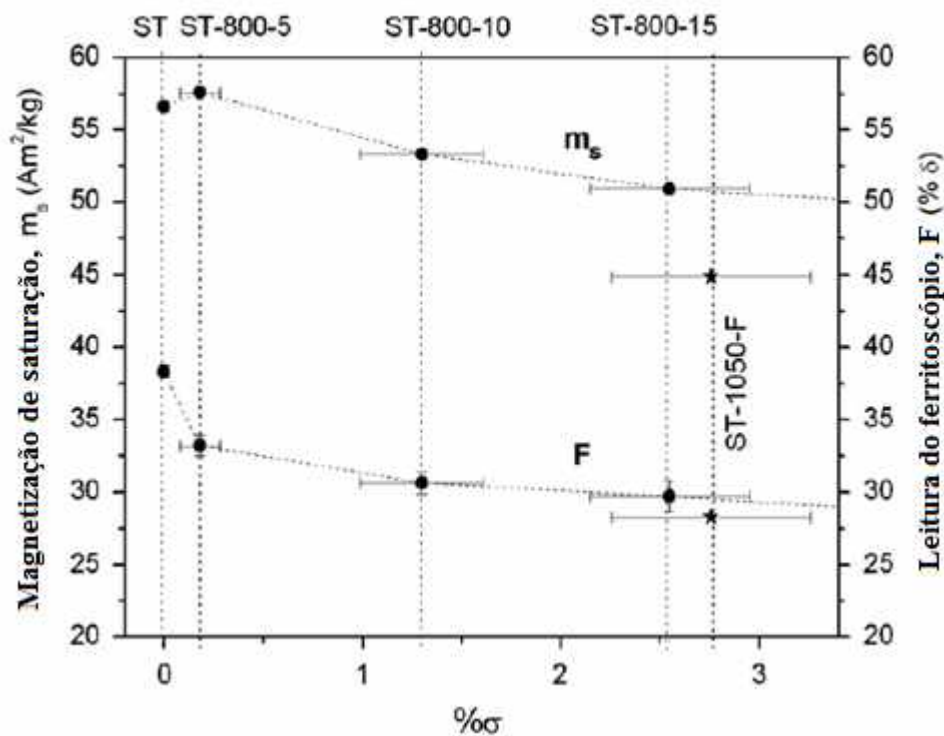


Figura 2.35 – Análise da m_s e percentual de ferrita obtidos no ferritoscópio *versus* o teor percentual de fase sigma em até 3% (Adaptada de TAVARES et al., 2010).

Tavares et al. (2010) concluem que ambos os métodos de caracterização magnética são sensíveis à detecção de pequenos percentuais de fase sigma na microestrutura de AID, embora as medições pelo uso do ferritoscópio tem a vantagem de serem não destrutivas. No

entanto, deve ser levado em consideração que a leitura pelo uso do ferritoscópio é também sensível ao encruamento produzido por deformação plástica.

Neste sentido, Tavares et al. (2014) efetuaram ensaios pelo uso do ferritoscópio no aço inoxidável lean duplex UNS S32304, observando-se uma diminuição significativa no sinal do ferritoscópio medido dentro dos primeiros 30 minutos do envelhecimento a 800°C, como mostrado na Figura 2.36, apesar do aço não ter experimentado a formação de fases deletérias, com exceção de pequenas quantidades no envelhecimento de 2 horas.

A primeira hipótese para uma mudança tão importante na leitura pelo ferritoscópio, sabendo que não há precipitação de fases deletérias nos primeiros 30 minutos, seria um provável aumento na quantidade de austenita. No entanto, nas amostras envelhecidas a partir daquelas como recebidas (sem solubilização), a quantidade de austenita não muda o suficiente durante o envelhecimento a 800°C como mostrado na Figura 2.36. Isto mostra que, para o material de estudo a diminuição de sinal ferritoscópio, em ordem de 12 por cento, não pode ser explicado pela precipitação de fases deletérias ou pela formação de austenita secundária formada independentemente por difusão.

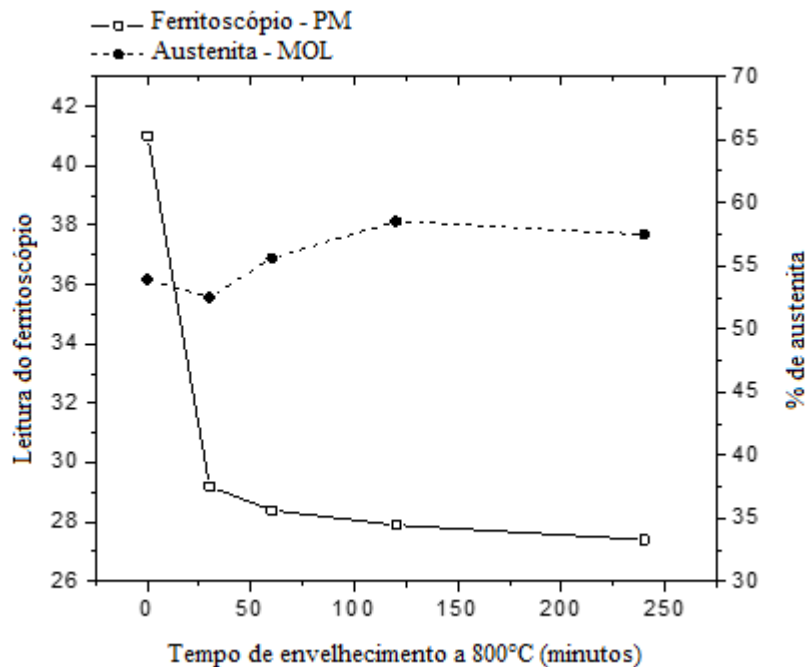


Figura 2.36 – Percentual de ferrita obtida no ferritoscópio e variação da quantidade de austenita em amostras de UNS S32304 envelhecidas a 800°C (*Adaptada de TAVARES et al., 2014*).

A diminuição do sinal do ferritoscópico é atribuída ao endurecimento da superfície que ocorre a partir do processo final de laminação a frio na caracterização da dureza para este material, embora, o aço *lean duplex* é muito susceptível à formação de martensita induzida por deformação conforme Tavares et al. (2014) e, por conseguinte, o endurecimento da superfície deve ter causado a formação de martensita magnética (α'). Com o envelhecimento a 800°C durante 30 minutos, a martensita se reverte para γ , provocando uma queda do sinal ferritoscópico. Este fato foi corroborado, efetuando-se uma solubilização como tratamento inicial no aço *lean duplex* UNS S32304, onde neste caso a quantidade de austenita aumentou com o tempo de envelhecimento, como se mostra na Figura 2.37. Como conclusão, é possível associar neste caso a variação do sinal para o aumento da austenita nos primeiros 30 minutos de envelhecimento nas amostras previamente solubilizadas.

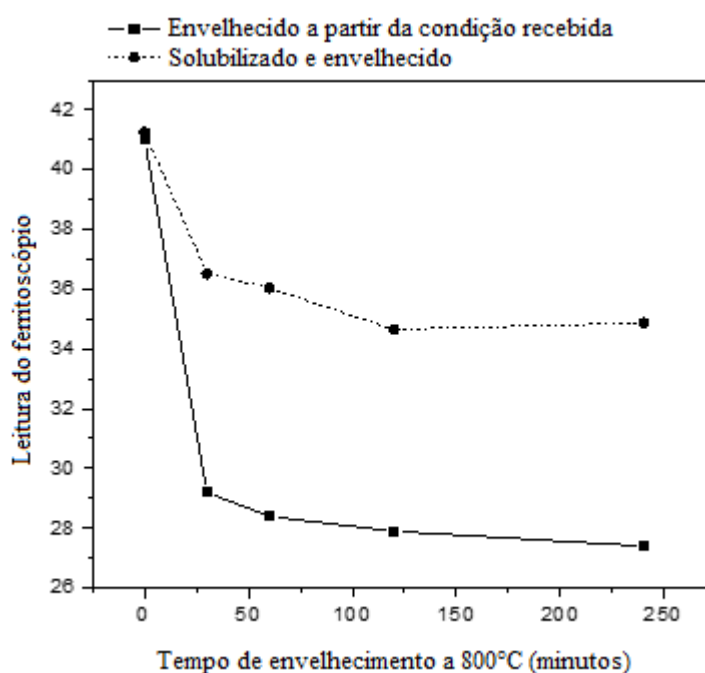


Figura 2.37 – Percentual de ferrita obtida no ferritoscópico em amostras como recebidas e solubilizadas de UNS S32304 envelhecidas posteriormente a 800°C (*Adaptada de TAVARES et al., 2014*).

De acordo com a Figura 2.38 o percentual de ferrita obtido pelo ferritoscópico no AID UNS S32205 diminui na medida que o teor de fases deletérias aumenta. Neste material a precipitação de σ e, em menor proporção de outras fases paramagnéticas (χ e γ_2) podem estar relacionada com a resposta. Neste caso, apesar de ser possível a formação de martensita

magnética induzida por deformação a frio, os valores de deformação a frio no processo de acabamento do material são insuficientes para promover tal transformação (TAVARES et al., 2006).

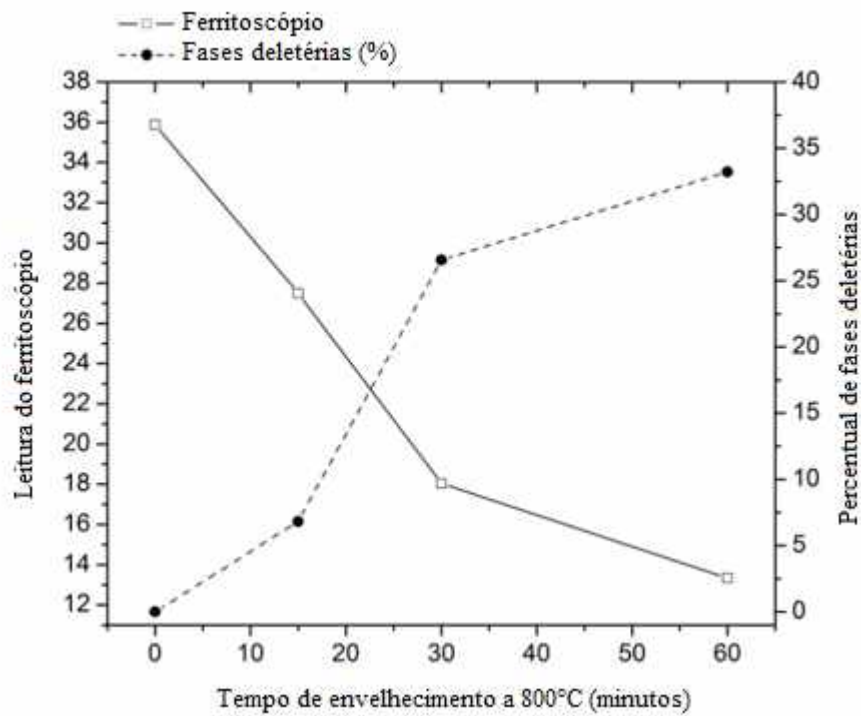


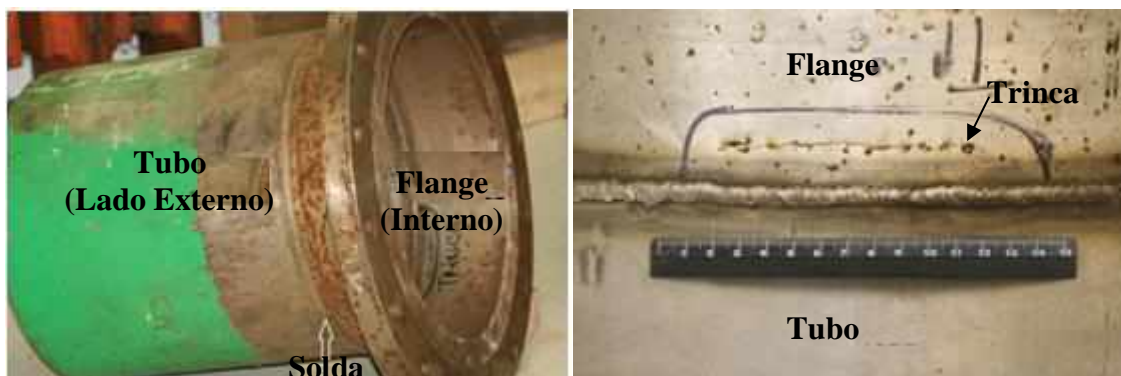
Figura 2.38 – Percentual de ferrita obtida no ferritoscópio e teor percentual de fases deletérias em amostras de AID UNS S32205 envelhecidas a 800°C (*Adaptada de TAVARES et al., 2014*).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, foi estudada uma porção de um tubo-flange que atende um sistema de tubulação que operava por meio de um sistema aberto com água de descarte, cujo fluido em contato é a água do mar operando à temperatura de 40°C e pressão de 1,0 kgf/cm². O flange, com diâmetro externo 16” Schedule 10S (6,35 mm), atende à especificação de aço inoxidável superduplex UNS S32750, sendo o mesmo supostamente produzido por forjamento. O mesmo apresentou falha devido à corrosão por pite interna e externa e presença de uma trinca circunferencial, tal como observado nas Figuras 3.1 (a) e 3.1 (b), respectivamente. O tubo no qual o flange era soldado não mostrava indícios de trincas ou corrosão, enquanto o metal de solda apresentava algumas cavidades esparsas.



(a)

(b)

Figuras 3.1 - Tubo e flange com falha: (a) Vista geral; (b) Detalhe da trinca passante, como observado no lado interno do flange.

Para estabelecer uma análise comparativa nos ensaios de caracterização descritos nas seguintes seções, foram analisados amostras e corpos de provas extraídos em determinadas regiões do conjunto tubo-flange sendo posteriormente os resultados assim obtidos também comparados com amostras e corpos de prova na condição como solubilizada, tal como especificado na seção 3.4.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CORPOS DE PROVA

A Figura 3.2 mostra uma porção do tubo soldado ao flange usado para inspeção não destrutiva com uso do ferritoscópio e ensaio de PERC portátil. Os locais identificados marcam as posições da inspeção do ferritoscópio, onde o ensaio não destrutivo de PERC foi realizado apenas nas posições A4, B3, B4, E2, B5 e B6. Uma amostra foi previamente cortada do flange, tal como indicado na Figura 3.2, para realização dos ensaios de polarização cíclica e de temperatura crítica de pite (*CPT*). A referida amostra encontrava-se localizada na seção transversal do conjunto tubo-junta soldada-flange, sendo a mesma retirada de uma posição distante 3 mm de uma das extremidades da trinca passante.

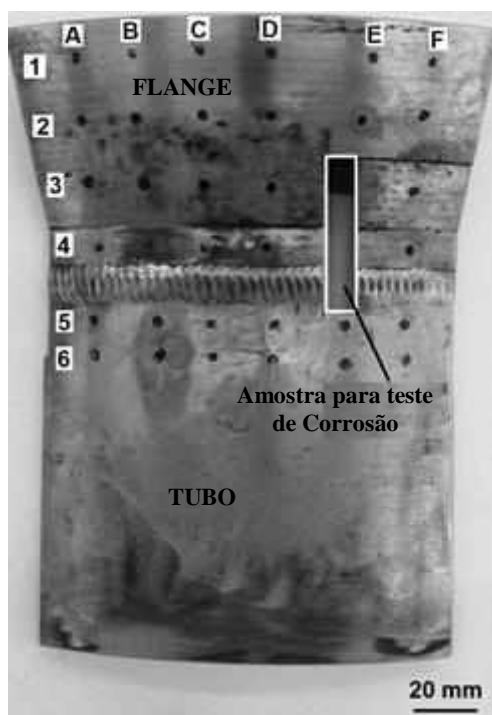


Figura 3.2 - Amostra para inspeção com ferritoscópio e PERC portátil. A parte do flange assinalada foi cortada para realização de ensaios de polarização cíclica e de temperatura crítica de pites (*CPT*).

3.3 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Foram retiradas duas amostras para análise química: uma do metal base do flange, em uma região afastada da trinca, e outra do material do tubo. Ambas as amostras foram analisadas por espectroscopia de emissão óptica e por combustão via instrumental para determinação acurada dos elementos leves C, S, O e N.

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

Algumas amostras retiradas do flange foram solubilizadas a 1130°C em um forno a resistência convencional pertencente ao Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense (UFF) durante 1h seguido por resfriamento em água à temperatura ambiente a fim de dissolver possíveis fases deletérias precipitadas neste componente. Nas amostras assim produzidas, foram realizadas análises

microestruturais, ensaios mecânicos de dureza e impacto, assim como de ensaios de corrosão em laboratório, para comparação com a condição de recebimento.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL

A macroestrutura da junta soldada, incluindo o metal base do tubo e do flange foi efetuada através da preparação por esmerilhamento, polimento seguido de ataque eletrolítico em solução aquosa de ácido oxálico a 10%. Já a microestrutura do flange foi investigada por microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) onde amostras foram preparadas por procedimento metalográfico convencional e observadas com e sem ataque metalográfico. As amostras foram atacadas fazendo uso dos reagentes Behara (solução aquecida contendo 20mL de HCl, 0,3g a 0,6g de metabissulfito de potássio em 80mL de água destilada), e de KOH (eletrolítico, 3V, 30s).

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio marca *FEI* modelo *Inspect* pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), tal como apresentado na Figura 3.3. Neste estudo foi realizada uma análise microelementar por espectroscopia por dispersão de energia (*EDS*) no próprio MEV em locais de interesse tais como inclusões e outras descontinuidades observadas nas amostras estudadas. Esta análise forneceu dados qualitativos sobre a composição química dos locais avaliados.



Figura 3.3 – MEV marca *FEI* modelo *Inspect* do INT empregado nas caracterizações deste trabalho.

3.7 CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIOS MECÂNICOS

3.7.1 Dureza e Tenacidade

Foram levantadas medidas de dureza Vickers, com carga de 30 kgf, no flange nos estados como recebido e solubilizado. Do mesmo modo foi avaliada a tenacidade ao impacto à temperatura ambiente, mediante a obtenção de corpos de prova Charpy com entalhe em V com dimensões de 55 x 10 x 10 mm. Vale ressaltar que as superfícies de fratura resultantes do ensaio foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.8 CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.8.1 Polarização Cíclica

Os ensaios de polarização cíclica foram realizados no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF). Para realização do ensaio potenciodinâmico cíclico, de acordo com a norma ASTM G61, (2009), foi utilizado um potenciostato galvanostato μ Autolab® Type III como mostrado na Figura 3.4, acoplado a um computador e controlado pelo software *General Purpose Electrochemical System (GPES)*.

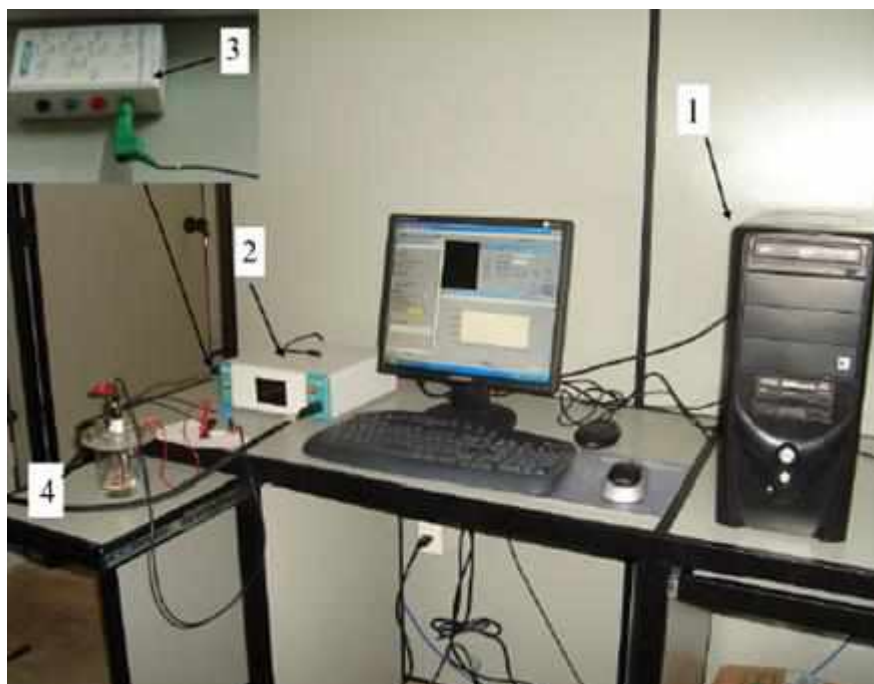


Figura 3.4 - Potenciostato μ Autolab® Type III. 1- Computador para o tratamento de dados, 2- Potenciostato, 3- *Dummy cell*, 4-Célula eletroquímica.

O ensaio foi conduzido em um recipiente de vidro com capacidade de 200 mL. A célula eletroquímica empregada consiste do eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, um fio de platina como contra-eleto e o eletrólito (solução de teste), conforme indicado na Figura 3.5.

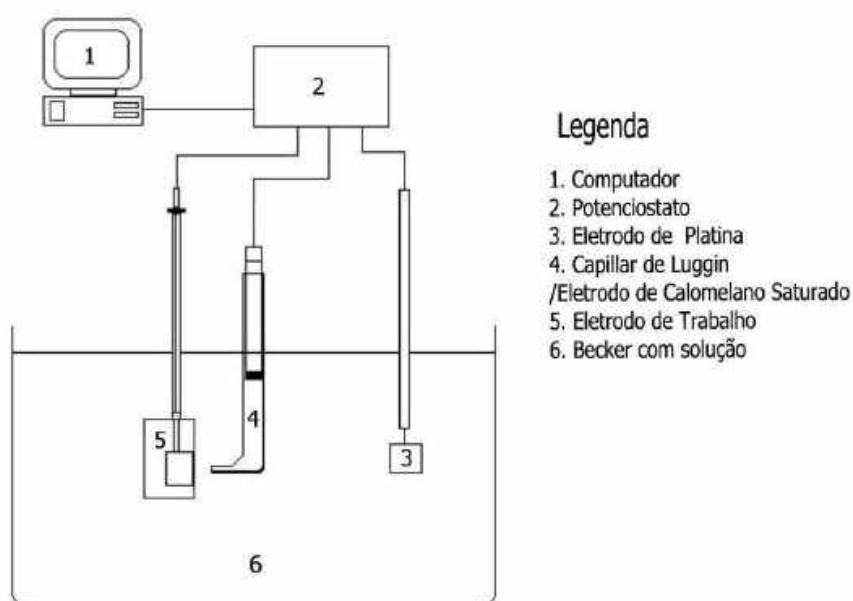


Figura 3.5 - Descrição de montagem da célula eletroquímica.

Os eletrodos de trabalho (ETs) foram preparados com amostras do flange em estados como recebido e solubilizado, sendo fixadas a um fio de cobre para contato elétrico e posteriormente embutidas em resina epóxi. Logo, as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante (6 e 3 μm). O eletrólito empregado consistiu de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% à temperatura ambiente e os parâmetros obtidos neste teste foram os potenciais de pite (E_{PIT}) e de repassivação (E_{REP}). Após a imersão da amostra na célula eletroquímica, foi necessário estabilizar, por aproximadamente 20 minutos, o sistema até atingir o valor do potencial de circuito aberto (E_{PCA}). Logo, a varredura iniciou-se a partir do potencial de circuito aberto (E_{PCA}), com uma taxa de $1\text{mV}_{\text{ECS}}/\text{s}$. O potencial foi revertido ao ser atingida a densidade de corrente de $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

Para a determinação do potencial de pites (E_{PIT}) foi representada graficamente a densidade de corrente *versus* potencial aplicado. O potencial de pites é determinado quando há um aumento abrupto da densidade de corrente. O potencial de repassivação (E_{REP}) foi considerado no ponto de encontro das curvas de varredura anódica e catódica. O intervalo de passivação é representado pela diferença entre o potencial de pite e o potencial de circuito aberto ($E_{\text{PIT}} - E_{\text{PCA}}$). Após a realização do ensaio, a amostra do flange como recebido foi analisada no microscópio ótico.

3.8.2 Temperatura Crítica de Pites (*CPT*)

A temperatura crítica de pite (*CPT*) das amostras do flange como recebido e solubilizado, assim como uma amostra do tubo, foi determinada se baseando na utilização da norma ASTM G150, (2013), no potenciostato galvanostato $\mu\text{Autolab}^{\text{®}}$ Type III, apresentado na Figura 3.6, do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF).

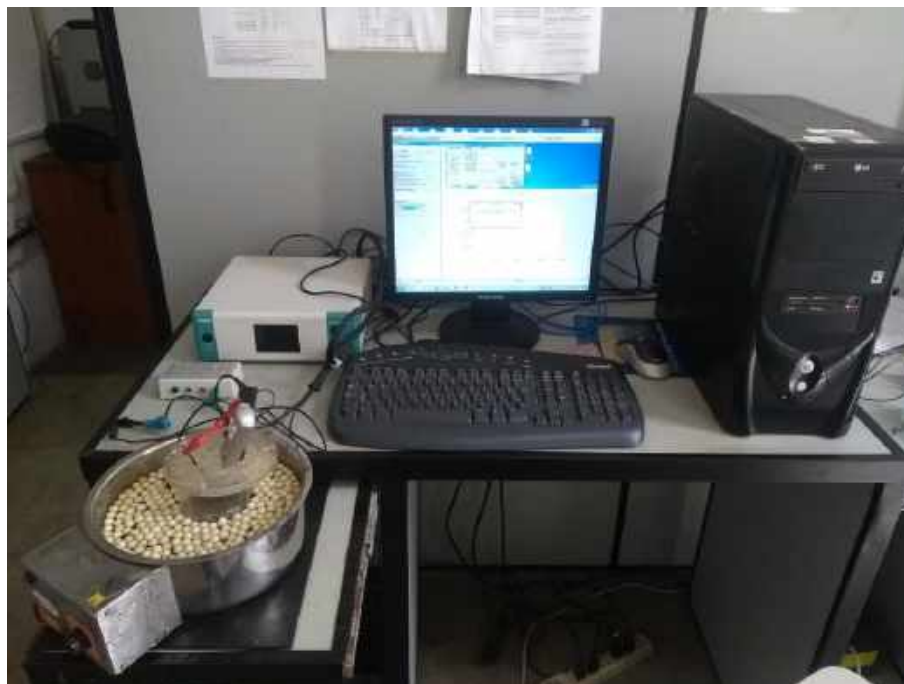


Figura 3.6 - Montagem do ensaio para determinação de temperatura crítica de pite.

O ensaio foi efetuado com uma solução aquosa contendo 3,5% de NaCl. Durante o ensaio, um potencial constante de $700\text{mV}_{\text{ECS}}$ foi aplicado na amostra em relação ao eletrodo de referência. A célula eletroquímica foi montada na configuração convencional como mostra a Figura 3.5. Os valores de temperatura foram adquiridos manualmente, utilizando um termômetro digital. O aquecimento da solução foi aumentado com uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, a partir de 10°C . Para a determinação da temperatura crítica de pite (*CPT*) foi representado um gráfico da corrente *versus* temperatura, e a *CPT* foi a correspondente a uma densidade de corrente de $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cabe destacar que após da realização deste ensaio as superfícies das amostras ensaiadas também foram observadas por microscopia óptica (MO) no que tange à presença de pites.

3.8.3 Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC)

O ensaio de Polarização de Reativação Cíclica foi realizado de modo não destrutivo no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF), onde a amostra do conjunto tubo-flange passou por preparação das superfícies através de lixas de granulometria até 400#.

O equipamento utilizado para realização do ensaio foi um potenciostato galvanostato μ Autolab[®]Type III, conforme mostrado na Figura 3.4, juntamente com o programa *GPES*. A célula do ensaio utilizada foi projetada e confeccionada pela equipe do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) e do Grupo de Eletroquímica e Electroanalítica (G2E) da Universidade Federal Fluminense (UFF), conforme indicado na seção 2.1.3.2. Nela, foram alocados o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra eletrodo de platina.

A Figura 3.7 ilustra o eletrodo de trabalho conectado à peça através de um conjunto de porca e vara rosqueada, onde a porca foi fixada previamente por adesivo com base de cianoacrilato à amostra. Cabe ressaltar que a seção de contato, da vara rosqueada, foi cuidadosamente lixada visando atingir uma superfície plana com grau de acabamento que permitisse obter, mediante a adição suplementar de cola prata na sua extremidade, uma condutividade adequada para realização do ensaio.



Figura 3.7 – Sistema de fixação ao eletrodo de trabalho da célula portátil para realização do ensaio de PERC.

Uma vez que a célula é montada, o teste começa com a estabilização do potencial de circuito aberto (PCA) por 1h. Então, o potencial foi aumentado (direção anódica) com uma taxa de varredura de 0,001V/s até 0,300V_{ECS}. Atingido esse valor de potencial a varredura é revertida para a direção catódica até atingir novamente o valor do PCA, com a mesma taxa de varredura. Este portátil de característica não destrutiva quantifica as regiões empobrecida de Cr na microestrutura através da medição do grau de sensitização, definido como a relação I_r/I_a , onde I_r é o valor da corrente de pico de reativação, e I_a é o valor da corrente do pico de ativação.

Para realização do ensaio foram testadas soluções químicas contendo H₂SO₄, KSCN e NaCl, tendo em vista que a presença de H₂SO₄ na solução gera um filme passivo durante a polarização anódica enquanto que o KSCN tem o papel de remover este filme durante a polarização reversa. Caso o material esteja comprometido, o KSCN remove o filme preferencialmente nas regiões empobrecidas em cromo (ISO 12732, 2006).

A solução do teste original aplicada ao aço AISI 304 é 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, porém aços com maior resistência à corrosão, como duplex e superduplex, devem ser testados com uma solução modificada, com maior concentração de H₂SO₄ e adição de NaCl (LOPES et al., 1999). Após algumas experiências preliminares, a melhor solução de teste para os materiais analisados neste trabalho foi de 2,5M H₂SO₄ + 0,02M KSCN + 1,0M NaCl.

Cabe ressaltar que estes ensaios foram realizados nas posições A4, B3, B4, E2, B5 e B6, conforme indicado na Figura 3.2.

3.9 CARACTERIZAÇÃO POR PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

3.9.1 Ferritoscopia

O flange e o tubo foram também inspecionados de forma não destrutiva com o uso de um ferritoscópio modelo FMP30 do fabricante Helmut-Fischer, que avalia o teor de ferrita com base no valor da permeabilidade magnética inicial do material. Inicialmente procedeu-se à calibração do instrumento com os padrões fornecidos pelo fabricante do equipamento. Foram realizadas 12 (doze) medições em cada posição do conjunto tubo-flange, tal como indicado na Figura 3.2.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 4.1 mostra a análise química e os valores calculados de PRE do tubo e do flange. A composição química do material do tubo é próxima àquela especificada para um aço inoxidável superduplex, tipo UNS S32750 de acordo com o especificado pela ASTM A 790, (2018). Entretanto, o material do flange é dissimilar ao do tubo, no que se refere à composição química tendo em vista que o material apresentou um valor de PRE_N inferior ao considerado para AISD produto da baixa concentração de nitrogênio (GUNN, 2003). Além disso, as elevadas concentrações de enxofre, carbono e oxigênio detectadas no flange contribuem para diminuir a resistência à corrosão assim como propriedades mecânicas do mesmo.

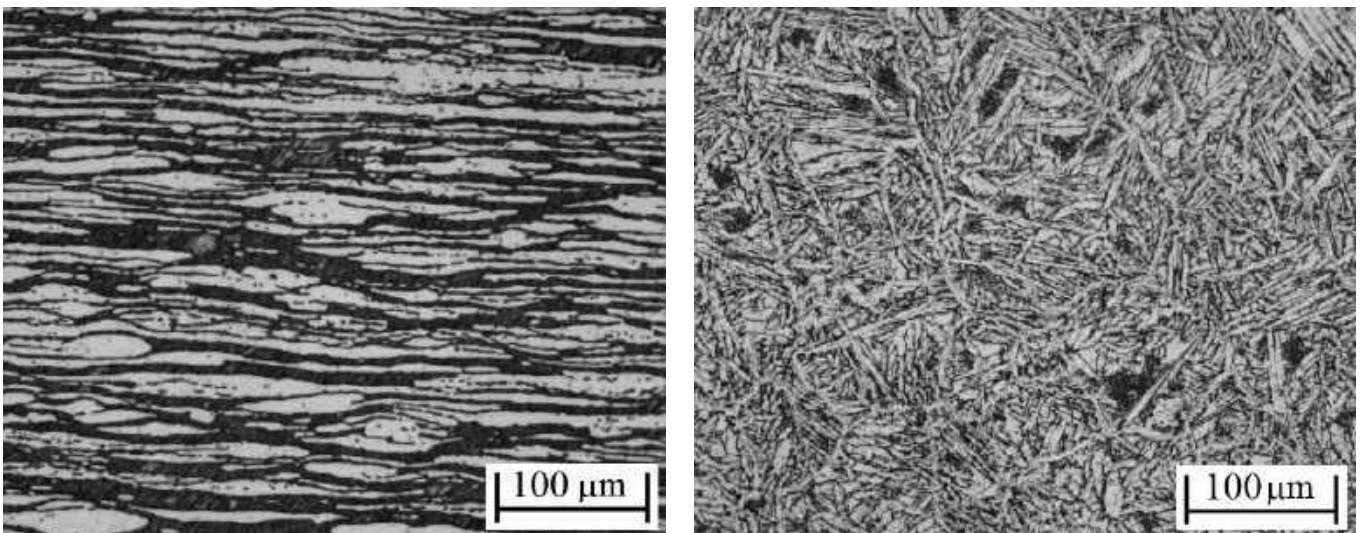
Tabela 4.1- Resultados da composição química do percentual em peso de cada elemento nas amostras extraídas do material do tubo e do flange.

Percentual em peso de cada elemento – Tubo								
C*	Mn	S*	Cr	Ni	Mo	N*	O*	PRE_N
0,029	0,59	0,0038	26,00	6,94	3,31	0,220	0,000	40,4
Percentual em peso de cada elemento – Flange								
C*	Mn	S*	Cr	Ni	Mo	N*	O*	PRE_N
0,077	0,76	0,0650	24,20	7,93	3,23	0,069	0,046	36

*Avaliado por combustão via instrumental

4.2 CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL

As Figuras 4.1 (a) e 4.1 (b) mostram as imagens obtidas por microscopia óptica (MO) das microestruturas do tubo e do metal de solda, respectivamente. Ambos as imagens foram reveladas com o ataque de Behara, onde matriz ferrítica (δ) corresponde à região escura e as ilhas de austenita (γ) à região clara. O tubo possui uma microestrutura bifásica forjada contendo proporções aproximadamente similares de ferrita ($47 \pm 4\%$) e austenita ($53 \pm 4\%$). O metal de solda tem uma microestrutura típica com $42,1 \pm 3,0\%$ de ferrita e $57,9 \pm 3,0\%$ de austenita Widmanstätten.



(a)

(b)

Figura 4.1 - Microestrutura observada por microscopia óptica (MO): (a) tubo; (b) metal de solda.

A Figura 4.2 mostra a macroestrutura do tubo, junta soldada e flange. O flange tem uma microestrutura grosseira, típica do material fundido. A microestrutura dendrítica mostrada na Figura 4.3 confirma que o flange foi produzido pelo processo de fundição.

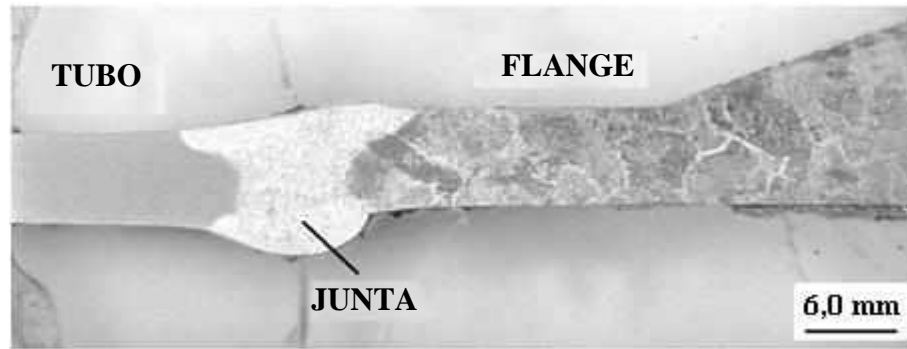


Figura 4.2 - Macroestrutura do tubo, flange e metal de solda. Reagente ácido oxálico.

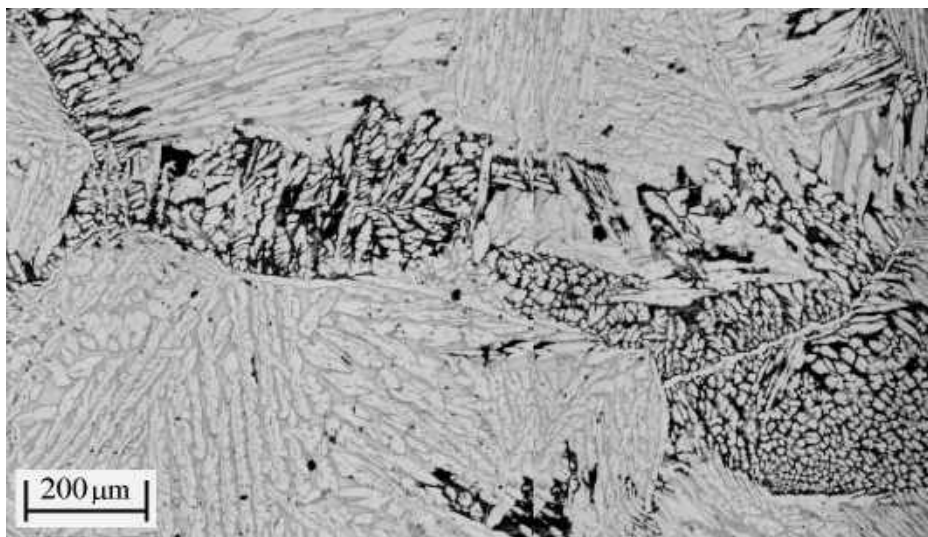


Figura 4.3 – Microestrutura do flange. Ataque: Reagente Behara.

Flanges de aços inoxidáveis superduplex para indústria de petróleo e gás devem ser fabricados por forjamento, de acordo com a norma ASTM A182, (2000). A microestrutura deve ser típica de um produto forjado e conter quantidades semelhantes de austenita e ferrita e isentas de outras fases secundárias. No entanto, a análise com maiores aumentos da microestrutura fundida revela a presença de fases secundárias, com diferentes tamanhos e morfologias. Placas maciças de fase σ precipitadas na ferrita foram observadas com aumentos maiores por microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), sendo ilustradas nas Figuras 4.4 (a-b).

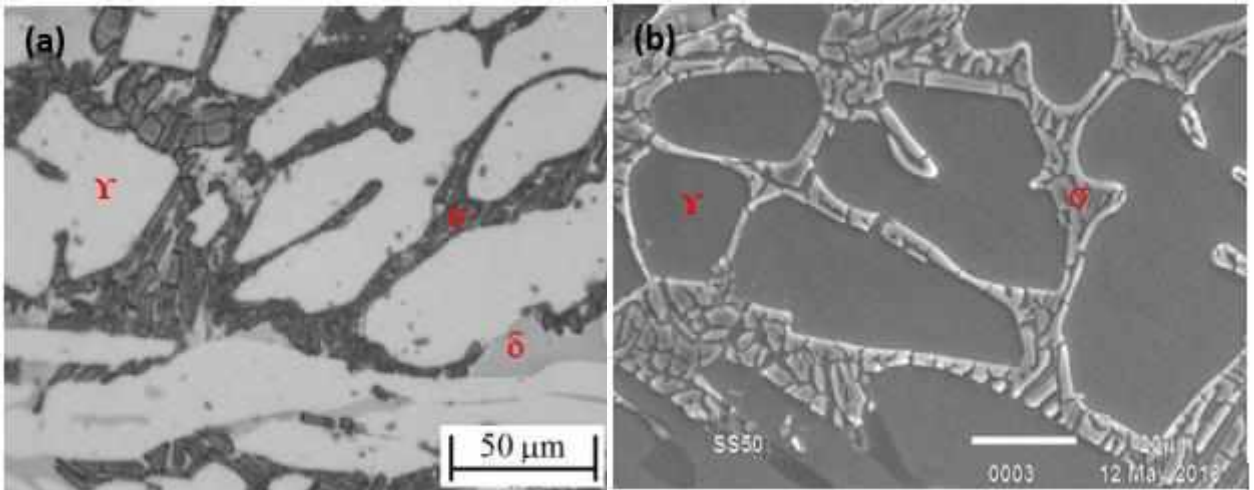


Figura 4.4 – Precipitação de fase σ no flange como recebido.

A Figura 4.5 mostra outros dois tipos de precipitação na estrutura fundida do flange. Na Figura 4.5 (a), a morfologia dos precipitados finos é típica da reação eutetóide divorciada ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Além disso, inclusões com formato quadrado e cor cinza também podem ser observadas nas Figuras 4.5 (a) e 4.5 (b). Essas inclusões foram investigadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com auxílio do EDS.

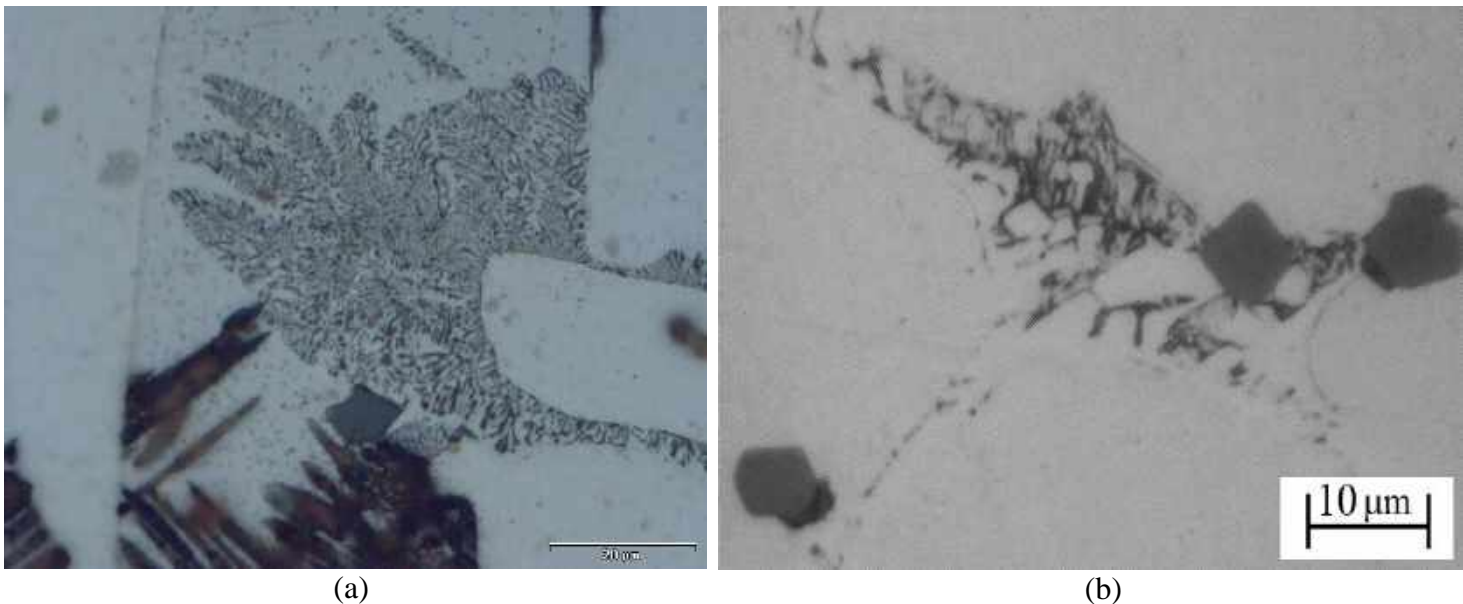


Figura 4.5 Microestrutura do flange como recebido: (a) Precipitação intermetálica fina e grosseira; (b) Destaque para inclusões não metálicas grosseiras.

A imagem dos elétrons retroespalhados da Figura 4.6 (a) mostra que as inclusões são uniformemente distribuídas na microestrutura e têm um número atômico médio menor do que a matriz e compostos intermetálicos. A Figura 4.6 (b) mostra que as inclusões também atuam como locais para a precipitação de fases intermetálicas. A Figura 4.6 (c) mostra uma das inclusões com aumentos maiores, e o mapa de *EDS* com os elementos Cr, Fe, Mo, Al, Si e O. A mesma é uma inclusão complexa de óxido com alto teor de Si no centro e alto Cr na fronteira, sugerindo um duplo mecanismo de precipitação. O Al é um pouco mais concentrado no centro, enquanto o Mn está mais concentrado na fronteira. O Oxigênio (O) é uniformemente distribuído. Além disso, as partículas não contêm Fe.

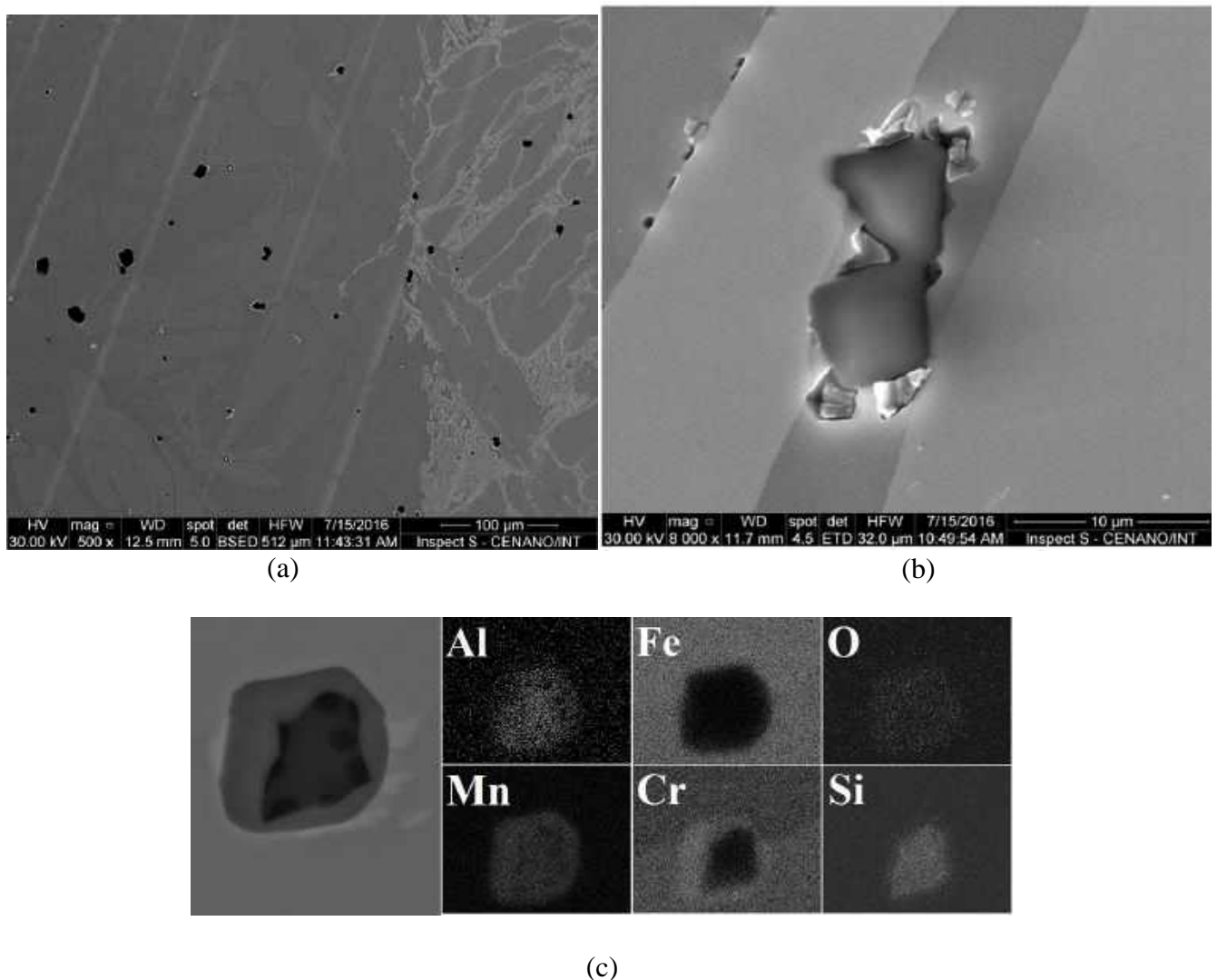


Figura 4.6 - Inclusões não metálicas dispersas na matriz: (a) Visão geral com elétrons retroespalhados (*BSE*); (b) inclusões que atuam como locais de nucleação para compostos intermetálicos; (c) Mapa obtido por *EDS* de uma das inclusões.

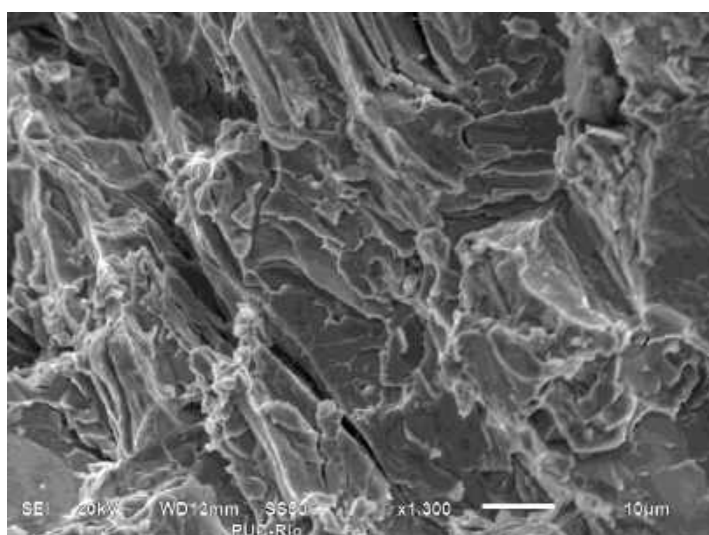
4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ENSAIOS MECÂNICOS

4.3.1 Dureza e Tenacidade

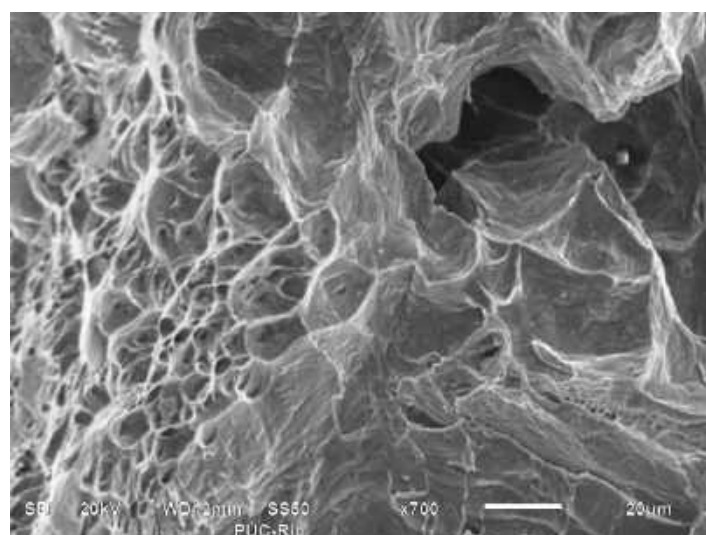
Os valores de dureza e de tenacidade ao impacto do flange em estado como recebido e solubilizado são mostrados na Tabela 4.2. O flange como recebido tem uma tenacidade muito baixa, de aproximadamente 7,0 J, apresentando uma superfície de fratura frágil típica, com clivagem e algumas trincas secundárias, conforme apresentado na Figura 4.7(a). Entretanto, a superfície de fratura do corpo de prova do flange solubilizado apresentou uma fratura dúctil contendo pequenas e grandes microcavidades como pode ser observado na Figura 4.7 (b).

Tabela 4.2 – Valores de dureza e tenacidade ao impacto do flange como recebido e solubilizado.

Flange	Dureza (HV ₃₀)	Tenacidade (J)
Como Recebido	264,0 ± 4,0	7,0 ± 1,0
Solubilizado	248,0 ± 5,0	149,0 ± 3,0



(a)



(b)

Figura 4.7- Imagens da amostra da superfície de fratura do ensaio Charpy do flange: (a) como recebido e (b) solubilizado.

A precipitação da fase sigma (σ) causa fragilização severa dos aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) (GUNN, 2003; LOPEZ et al., 1999; HITCHCOCK, 2001), e é certamente a principal causa da trinca do flange. A fase sigma (σ) também aumenta a dureza, quando presente em quantidades iguais ou superiores a 10% (GUNN, 2003) o que explica a maior dureza do flange no estado como recebido em relação ao solubilizado, como exposto na Tabela 4.2.

4.4 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA E TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE

A resistência à corrosão do flange como recebido e solubilizado foi primeiramente avaliada por testes laboratoriais de corrosão descritos nas seções 2.3.1 e 2.3.2. A temperatura crítica de pite (*CPT*) no flange como recebido não conseguiu ser medida porque a densidade de corrente era maior que $100 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ no início do ensaio, ou seja, a *CPT* estava abaixo da temperatura inicial (10°C). No entanto, a curva de polarização cíclica do flange como recebido, mostrada na Figura 4.8, confirma que o material tem uma baixa resistência à corrosão por pites, pois o potencial de pites medido à temperatura ambiente foi apenas de $0,260 \text{ V}_{\text{ECS}}$ e ainda a curva apresentou uma histerese tão pronunciada que impediu determinar o potencial de repassivação, já que possui valores menores ao do potencial de circuito aberto (PCA).

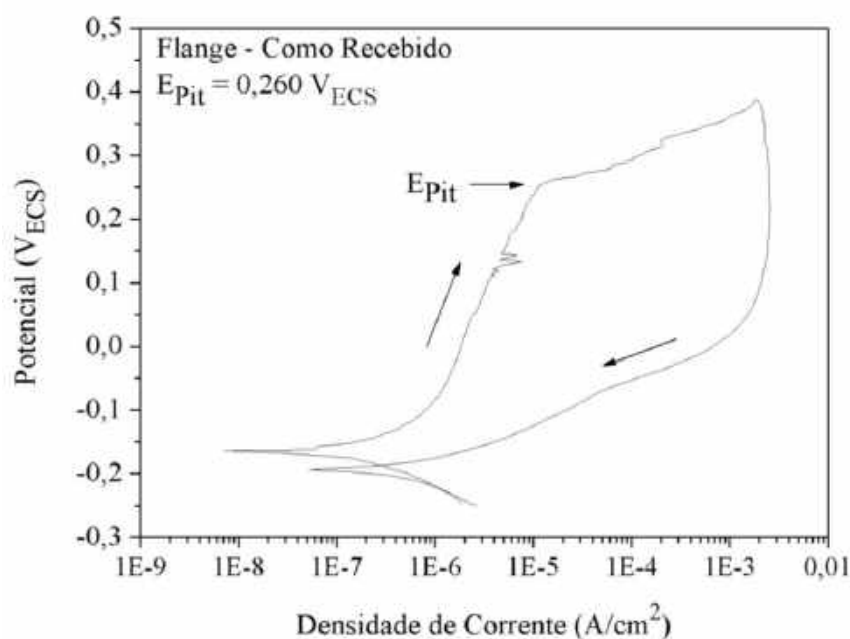


Figura 4.8- Curva de polarização cíclica do flange como recebido.

Após o efetuado o ensaio, a superfície do eletrodo de trabalho do flange como recebido foi analisado por microscopia óptica, sendo possível observar as cavidades nucleadas nas fases intermetálicas e inclusões não metálicas, conforme evidenciado na Figura 4.9.

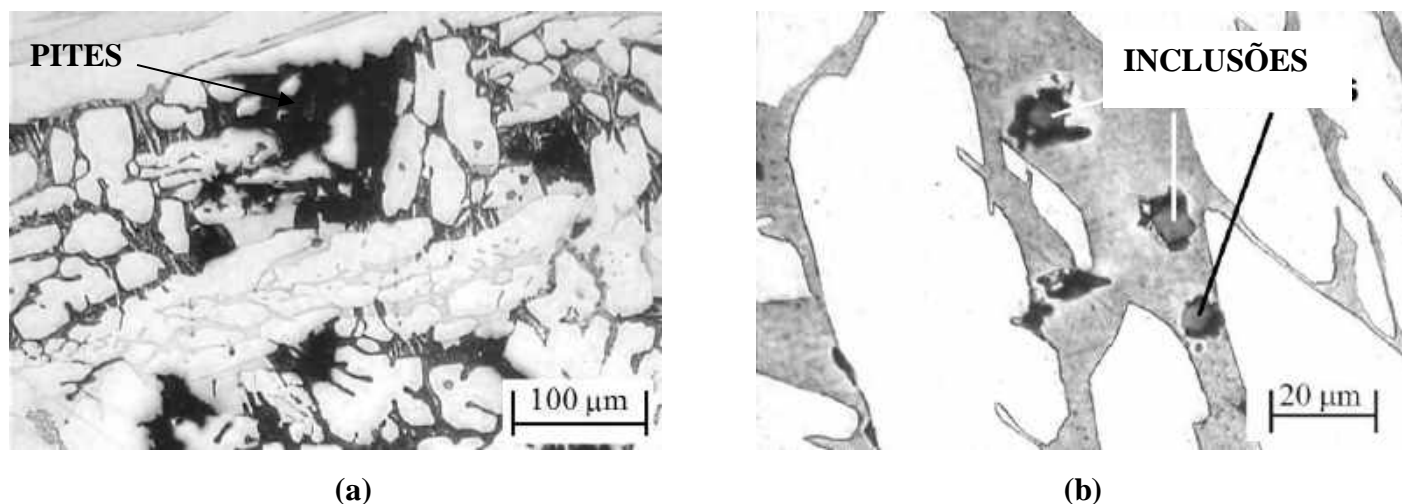


Figura 4.9 - Pites observados na superfície do eletrodo após o ensaio de polarização cíclica do flange como recebido: (a) Região de alta densidade da fase σ e (b) formação em inclusões não metálicas.

O tratamento térmico de solubilização a 1130°C foi capaz de dissolver as fases intermetálicas, mas as inclusões complexas permaneceram uniformemente distribuídas no flange, como mostra a Figura 4.10. Se o tratamento térmico de solubilização tivesse sido realizado corretamente no flange, a resistência à corrosão por pites seria substancialmente aprimorada, como mostrado na Tabela 4.3. Neste caso, o potencial de pite aumentou para 0,90V_{ECS}, embora a curva de polarização apresentada na Figura 4.11 também denota a presença de histerese sem uma indicação de potencial de repassivação. Com a solubilização do flange o valor da *CPT* aumentou para 39°C, porém este valor é inferior às previsões baseadas no valor PRE_N (36,0), provavelmente devido ao efeito de inclusões de óxidos que atuam como locais de nucleação de pites.

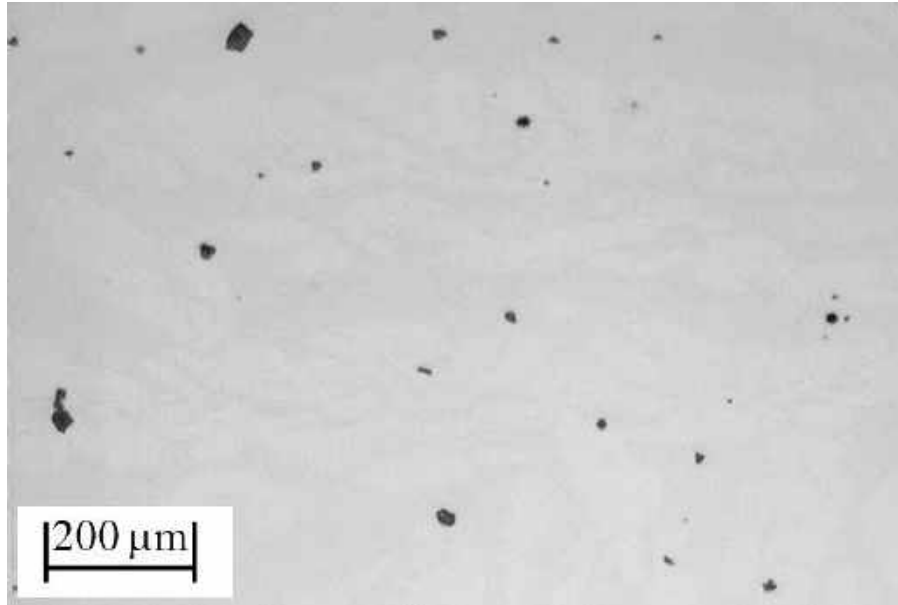


Figura 4.10- Microestrutura sem ataque metalográfico do flange solubilizado evidenciando a presença de inclusões não metálicas.

Tabela 4.3 - Potencial de pites e *CPT* do flange.

Flange	E_{Pit} (V _{ECS})	<i>CPT</i> (°C)
Como Recebido	$0,260 \pm 0,050$	< 10
Solubilizado	$0,977 \pm 0,100$	39 ± 3

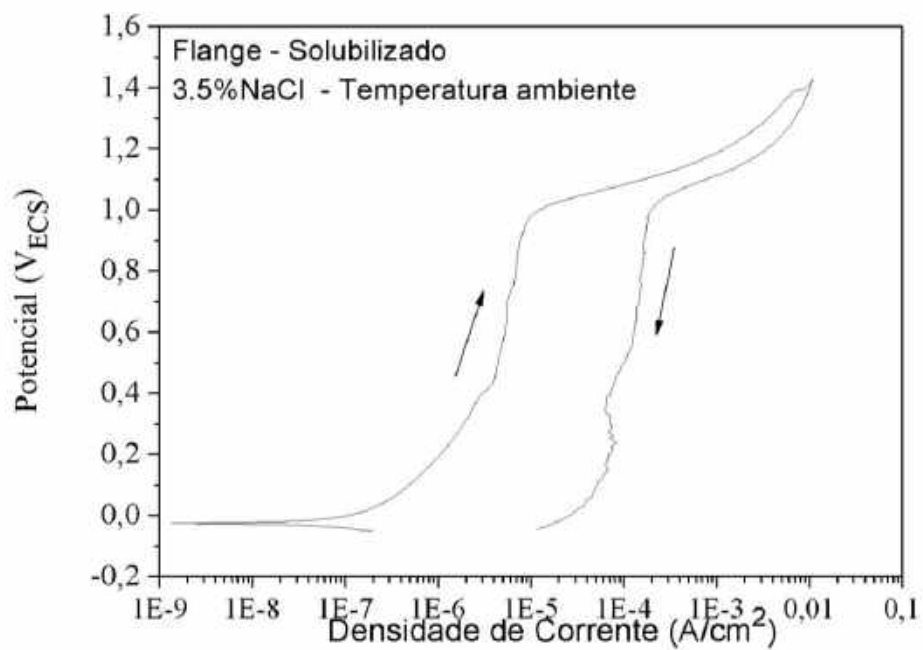


Figura 4.11- Curva de polarização cíclica do flange solubilizado.

A Figura 4.12 compara os valores da *CPT* do flange solubilizado com o do tubo, assim como com o da solda circunferencial de união entre o tubo e o flange. Como mencionado, o flange em estado solubilizado possui resistência à corrosão por pites superior ao do flange como recebido, mas ainda permanece inferior em relação ao tubo e, até mesmo, ao metal de solda. É atribuído ao PRE_N inferior do flange e à influência da microestrutura, que contém grande densidade de inclusões de óxido mesmo depois de efetuado o tratamento térmico de solubilização.

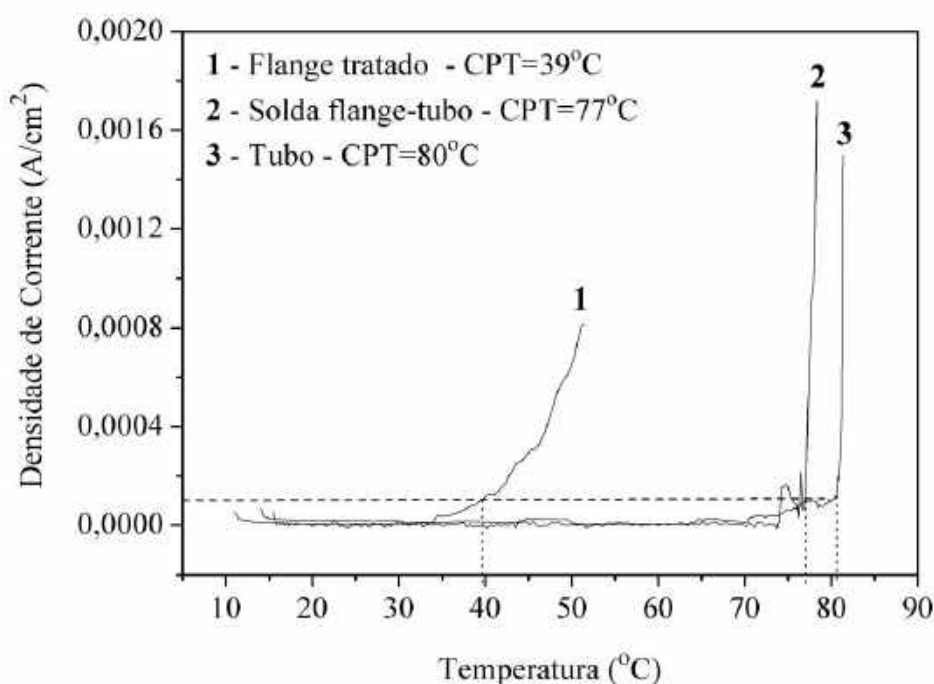


Figura 4.12- Curvas para determinação da *CPT* de amostras do flange solubilizado, tubo e solda de união flange-tubo.

4.5 ENSAIO POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO CICLICA (PERC)

As curvas do ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC), levantadas de modo portátil, são apresentadas nas Figuras 4.13 a 4.18 para todas as regiões indicadas na seção 3.2. Os valores da razão I_r/I_a obtidos através dos ensaios são mostrados na Tabela 4.4.

As Figuras 4.13 a 4.16 mostram as curvas de PERC obtidas com a célula portátil no flange como recebido, onde se observam picos de reativação em todas as posições com

elevadas razões de I_r/I_a , já no tubo, não apresentam nenhum grau de sensibilização, tal como mostrado nas Figuras 4.17 e 4.18.

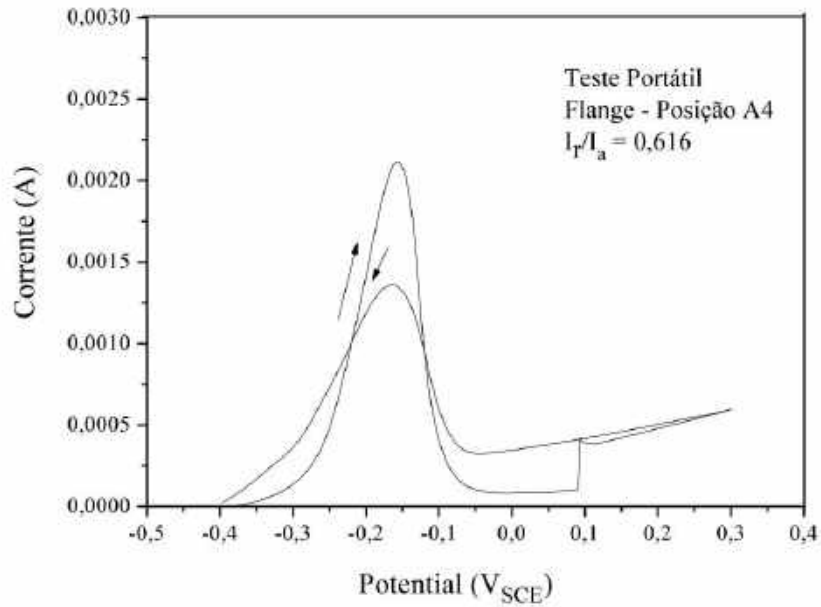


Figura 4.13 - Ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica na posição A4 do flange.

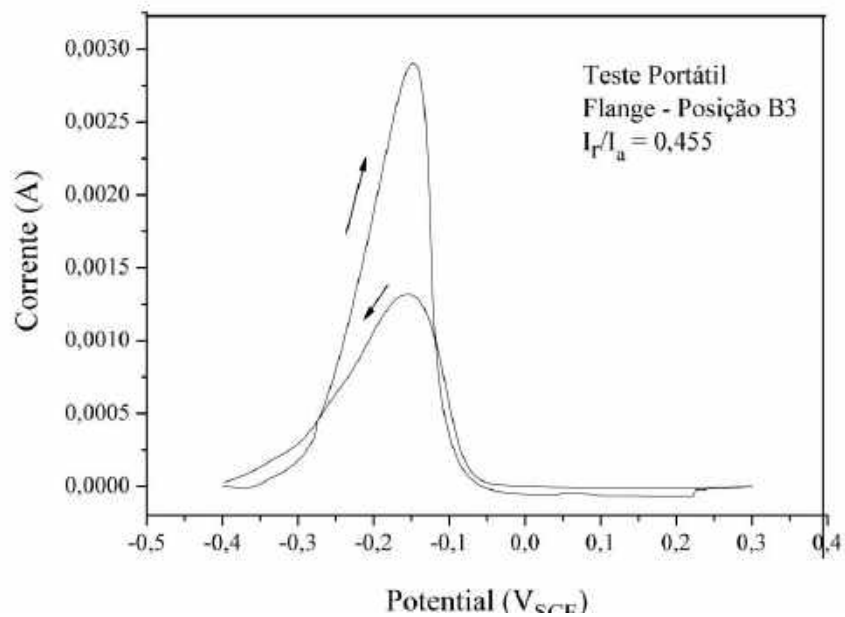


Figura 4.14 - Ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica na posição B3 do flange.

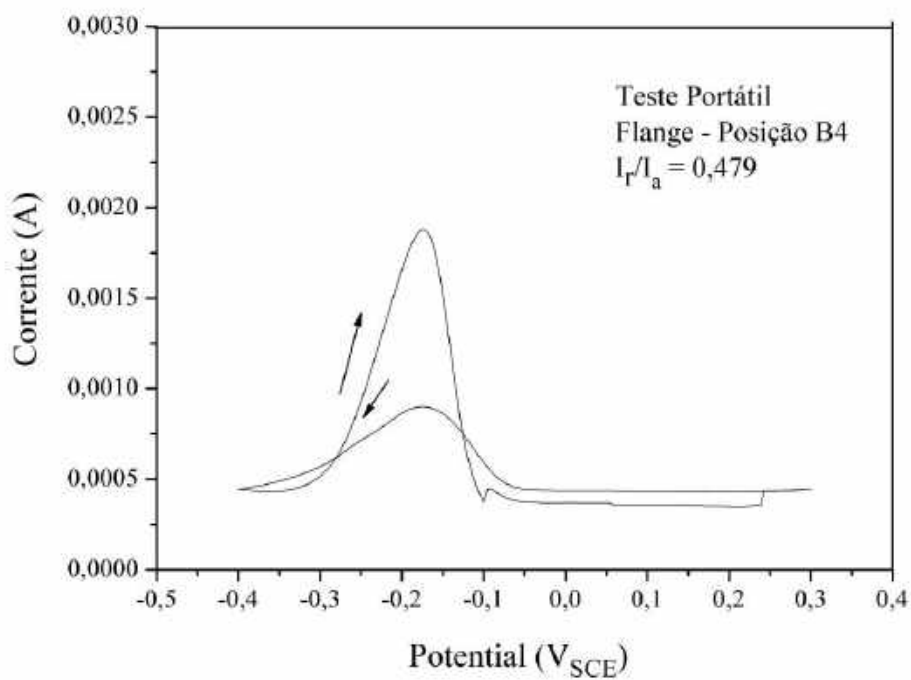


Figura 4.15- Ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica na posição B4 do flange.

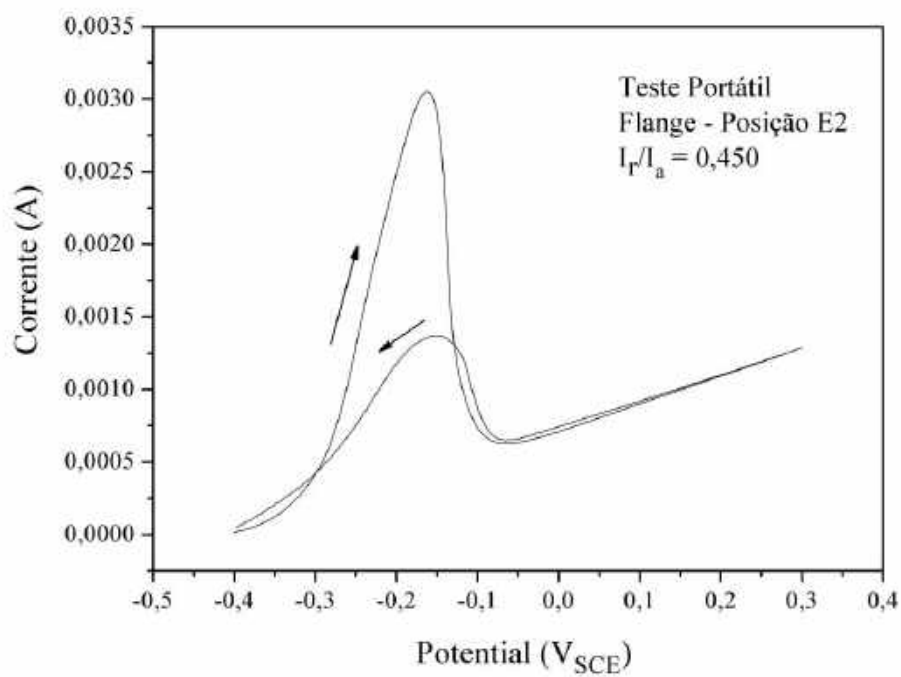


Figura 4.16- Ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica na posição E2 do flange.

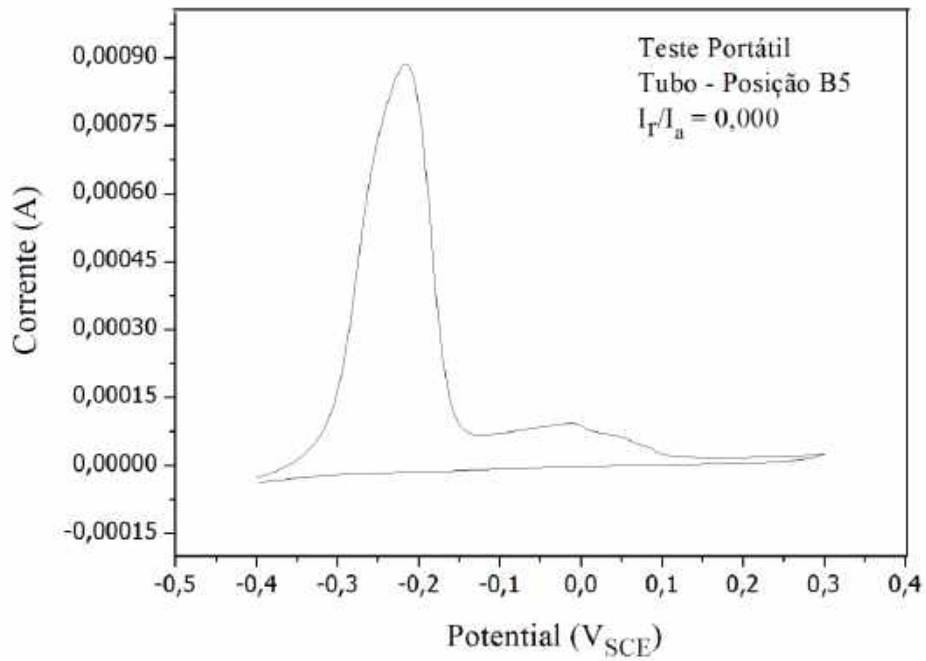


Figura 4.17- Ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica na posição B5 do tubo.

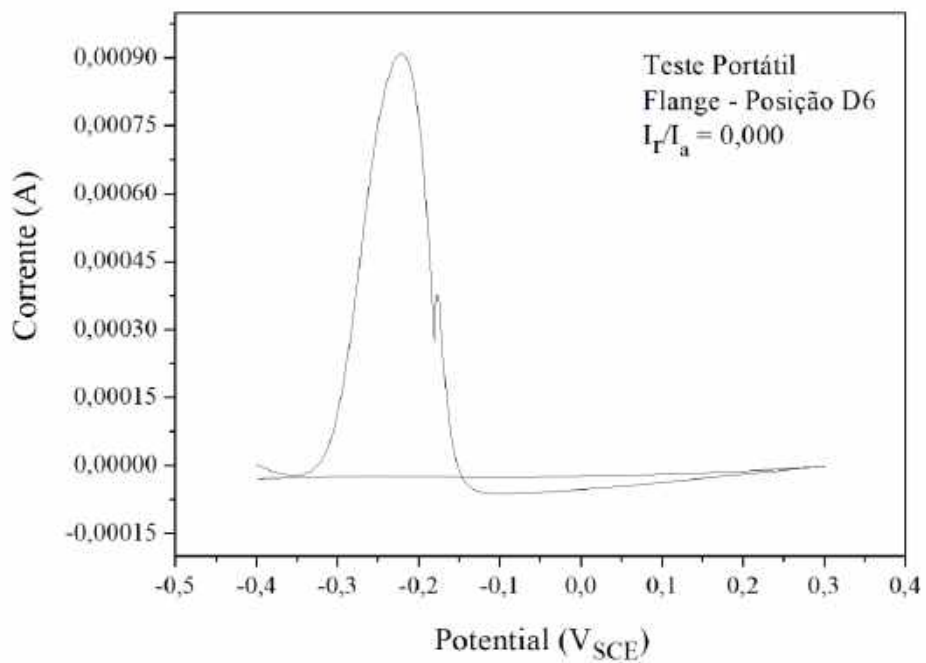


Figura 4.18- Ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica na posição D6 do tubo.

Tabela 4.4 - Resultados da razão Ir/Ia obtidos pelo ensaio de PERC nas posições da Figura

3.2.

Posição	Ir/Ia
A4	0,616
B3	0,455
B4	0,479
E2	0,450
B5	0,000
D6	0,000

4.6 CARACTERIZAÇÃO POR PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As percentagens de ferrita medidas com o ferritoscópio são mostradas na Tabela 4.5, ressaltando que as posições das linhas 5 e 6 são correspondentes ao tubo, enquanto as linhas 1,2,3 e 4 são da superfície do flange, tal como apresentado na Figura 3.2.

Devido à composição química entre o tubo e o flange serem diferentes, conforme apresentado na Tabela 4.1, assim como pela diferença do processo de fabricação, a comparação por medidas com uso do ferritoscópio entre ambos os componentes de tubulação torna-se dificultosa, pois a leitura do ferritoscópio, baseada na permeabilidade magnética inicial, também depende da composição química da fase ferrítica, da deformação plástica (ASTM A182-00), da morfologia e arranjo das fases. Estes atributos são fortemente dependentes do processo de fabricação (TAVARES et al., 2010).

Contudo, observa-se nos valores encontrados no flange, uma grande dispersão com o menor valor encontrado na posição E2 (23,9%) e o maior valor em B4 (41,3%). Tal variação indica que a microestrutura não é homogênea, e os pontos com menor percentagem de ferrita possivelmente indicam preponderantemente a precipitação de fase sigma mais intensa e/ou de outra precipitação intermetálica não ferromagnética. Por outro lado, as leituras de ferrita no tubo são muito uniformes, porém o valor médio é menor que a percentagem de ferrita medida por metalografia ($47,0 \pm 4,0\%$), conforme observado na seção 4.2. Tal discrepância pode ser devida ao fato do ferritoscópio ser calibrado com amostras de um aço com composição química diferente ao do tubo ou devido ao pequeno encruamento superficial produto da etapa

final do processo de fabricação do tubo que afeta a quantificação da ferrita com o ferritoscópio.

Tabela 4.5 – Teores percentuais de ferrita medidos com ferritoscópio nas posições definidas na Figura 3.2.

	A	B	C	D	E	F
1	28,2±1,4	28,1±1,4	26,1±1,7	27,5±1,6	29,3±1,5	33,3±1,0
2	26,1±1,3	26,5±1,0	30,9±1,4	27,8±1,7	23,9±1,5	25,0±1,2
3	25,9±1,7	36,3±1,7	32,1±1,7	34,2±1,3	---	26,9±1,3
4	37,8±1,5	41,3±1,3	31,3±2,0	34,4±1,9	---	34,6±1,4
5	32,8±1,2	34,7±1,2	34,6±0,8	35,4±0,8	33,8±1,0	32,9±1,2
6	35,5±1,2	33,0±1,0	32,8±0,9	32,8±0,9	32,8±0,7	33,4±1,3

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho no qual foi estudado o processo de fabricação, microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão de um flange de aço inoxidável superduplex (AISD) que falhou em operação em uma linha de descarga de água em uma plataforma *offshore*, permite concluir que:

- Foi empregado um flange fundido sem o devido tratamento térmico de solubilização. Assim sendo, um flange de AISD correspondente à designação UNS S32750 fabricado por forjamento e solubilizado adequadamente deve ser utilizado para atender tal requerimento de serviço.
- A composição química do flange também não atende aos requerimentos da UNS S32750, principalmente devido ao menor teor de nitrogênio e maior teor de carbono do especificado mesmo considerando a especificação UNS J93404 de AISD fundido similar à UNS S32750.
- O flange continha uma microestrutura não uniforme e grosseira com grande quantidade de fase σ precipitada a partir da fase ferrita. Além disso, o material fundido continha uma alta densidade de inclusões não metálicas complexas que atuam como locais de nucleação para a precipitação de fases intermetálicas, principalmente da fase

sigma. As inclusões são óxidos complexos com altos teores de Si e Al no núcleo e altos teores de Cr e Mn na borda. Estas inclusões são muito estáveis e não foram dissolvidas, mesmo quando solubilizadas a 1130 °C durante 1 h.

- A tenacidade ao impacto do flange como recebido foi de apenas 7,0 J, exibindo uma fratura frágil por clivagem e trincas intergranulares. O tratamento térmico de solubilização promoveu o aumento da tenacidade ao impacto para 147 J apesar de não ser possível erradicar as inclusões não metálicas do material como recebido.
- A temperatura crítica de pites (*CPT*) do flange como recebido medido de acordo com ASTM G-150 foi inferior a 10°C. Depois de tratado termicamente a 1130 °C por 1h a *CPT* aumentou para 39 °C, sendo um valor muito inferior ao medido no tubo (80°C) e no metal de solda de união do flange - tubo (77°C). O tratamento térmico dissolveu a fase σ do flange, mas o menor valor de PRE_N e a alta densidade de inclusões de óxidos resultaram em uma *CPT* menor que o esperado para um AISD.
- Os ensaios não destrutivos mediante *DL-EPR* portátil com solução de teste composta por 2,5 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 1,00 M NaCl também foram capazes de identificar a microestrutura inadequada do flange. O flange como recebido apresentou valores de Ir/Ia típicos de material sensitizado. Este teste eletroquímico pode ser utilizado como técnica não destrutiva para controle de qualidade de equipamentos e materiais de aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD).
- A análise através de medidas obtidas pelo ferritoscópio apresentou grande dispersão da leitura de ferrita em diferentes regiões do flange, indicando uma microestrutura não uniforme. Contudo, teores de ferrita inferiores a 30,0% podem indicar uma intensa precipitação intermetálica. Este teste não destrutivo também pode ser usado combinado com a técnica de *DL-EPR* para atividades de comissionamento destas ligas especiais.

CAPÍTULO 6

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base ao estudo efetuado sugere-se a realização dos seguintes trabalhos:

- 1- Realizar um estudo através do ensaio de réplicas metalográficas de modo a se caracterizar os diferentes teores de fases deletérias do conjunto tubo-flange de modo não destrutivo.
- 2- Efetuar ensaios não destrutivos de ruído magnético Barkhausen (RMB) que permitam avaliar o teor de fases deletérias nas diversas regiões do flange.
- 3- Realizar ensaios não destrutivos de correntes parasitas (CP) que permitam avaliar o teor de fases deletérias nas diversas regiões do flange.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, T.R.; PARDAL, J.M.; ALMEIDA, B.B.; LOUZADA, P.; TAVARES, S.S.M.; PONZIO, E.A.; MACEDO, M.C.S. *Nondestructive Microstructural Characterization of Superduplex Stainless Steel by Double Loop Electrochemical polarization Reactivation portable Test*. Materials Research, 2017.

ALVAREZ, T.R., Caracterização Microestrutural Não Destrutiva de Aços Inoxidáveis Superduplex mediante emprego da Técnica Eletroquímica e Polarização de Reativação Cíclica. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2015.

ASTM G61-86: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, 2018.

ASTM G-150-13: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels, 2013, ASTM International.

ASTM A182/A182M-14: Standard Specification for Forged or Polled Alloy and Stainless Steel pipe flanges. Forged Fittings, and Valves and Parts for high – Temperature Service, 2014.

ASTM A182-00, Standard Specification for Forged or Rolled Alloy-Steel Pipe Flanges, Forged Fittings, and Valves and Parts for High-Temperature Service, ASTM, West Conshohocken, United States, 2000.

ASTM A790-18, Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe. 2013, ASTM International.

BAIN, E.C.; GRIFFIT, W.E. *Duplex stainless steels*. Transaction AIME, V.75, p.166-223; 1927.

BUTTING. *Processing duplex/superduplex*. Butting - Germany. Catálogo de produtos. Disponível em: < <http://www.butting.com.cn/download/brochures/14DuplexGB-eg.pdf> >. Acesso em: 12 novembro. 2018.

CHARLES, J. *Structure and mechanical properties of duplex stainless steels*. In Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, paper K1, 1994.

CHEN, T.H.& YANG, J.R. *Effects of solution treatment and continuous cooling on σ - phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel*. Materials Science and Engineering A311, 28-41. 2001.

ENNES, C.S.B. Caracterização Microestrutural Não Destrutiva da Degradação de um Espelho de Gerador de Gás Inerte Construído em AISI 310S. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2013.

ESCRIBA, D.M; MATERNA MORRIS, E; PLAUT, R.L; PADILHA,A.F; Chi-Phase precipitation in a duplex stainless Steel. *Elsevier*. Vol 60 (2009) 1214-1219, 2009

EVANGELISTA, E.; Mc QUEEN, H.J.; NIEWCZAS, M.; CABIBBO, M. *Hot Workability of 2304 and 2205 Duplex Stainless Steels*. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 43, Nº3. 339-354, 2004.

FOLKHARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Nova York, Wiem> Springer Verlag. 1988.

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

GUNN, R.N. *Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications*. Cambridge - England: Abington Publishing, p. 204, 2003.

HELMUT FISCHER. FERRITOSCOPE® FMP30 *Measurement of the Ferrite Content in Austenitic and Duplex Steel*. Helmut Fischer - Germany. Catálogo do Ferritoscope® FMP30, 2012.

HERCULANO, L.F.G.; Desenvolvimento de uma metodologia de ensaio eletroquímico não destrutivo para avaliação da sensitizerização nos aços inoxidáveis austeníticos. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Ceará. 2004.

IMOA - INTERNATIONAL MOLYBDENIUM ASSOCIATION. Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis Duplex London - England, 2014. 64 p. Disponível em: <http://www.imoa.info/download_files/stainlesssteel/Duplex_Stainless_Steel_Portuguese.pdf>. Acesso em: 02 abril 2017.

ISO 12732 (2006), Corrosion of Metals and alloys – electrochemical Potentiokinetic Reactivation measurement using the double loop.

JIMENEZ, J.A.; CARSI, M. RUANO, O.A (PEÑALBA, F.). “*Characterization of a δ/γ duplex stainless steel*”; *Journal of Materials Science*. V. 35, p. 907-915, 2000.

LIMA, D.B.P.L. Efeitos da energia da soldagem na microestrutura do aço inoxidável superduplex UNS S32750. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2011.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

LONDOÑO, A.J.R. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.

LONDOÑO, A.J.R. Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

MAEHARA, Y.; KOIKE, M.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. *Precipitation of σ Phase in a 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Phase Stainless Steel*. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. Vol. 23, N°3. 240-246, 1983.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis duplex e super duplex—obtenção e caracterização. Revista Fundição e Serviços, ano 17, nº 169, 2007.

MARTINS, A. S.; Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão Dos Aços Inoxidáveis Super Duplex ASTM A 890 / A 890M Grau 5A E 6A. 2014. 71p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará.

MÉSZÁROS, I.; Magnetic Characterization of Duplex Stainless Steel. *Physica B*. 372 (2006) 181-184.

NILSSON, J.O. Overview Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, Vol. 8. 685-700, 1992

N. LOPEZ, M. CID, M. Puiggali, Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels, *Corrosion Science* 41 (1999) 1615-1631.

NOBLE, D.N. *Selection of wrought duplex stainless steels*. Welding, Brazing and Soldering - ASM Handbook v.6. 10ª ed. USA: ASM International, 471-481, 1993.

OIYE, L. E. Microdureza de fase sigma em aço inoxidável dúplex SAF 2205. São Bernardo do Campo. São Bernardo do Campo. 2003. 28 p. Projeto de iniciação científica, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Industrial.

PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; CINDRA FONSECA, M.P.; SOUZA, J.A., OLIVEIRA, T.R.; ABREU, H.F.G.; DA SILVA, M.R. Estudo da quantificação de fases deletérias utilizando medições magnéticas no aço inoxidável superduplex UNS S32750. *Revista ABENDI*. N°38. 50-55. Junho de 2010.

PARDAL, J.M.; Aços inoxidáveis superduplex: efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânica, magnéticas e resistência à corrosão. São Paulo: Blucher Acadêmico. 2012.

PEREIRA, P.A.S. Efeito da energia de soldagem na microestrutura de um aço inoxidável duplex e super duplex. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2009.

POTGIETER, J.H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel, *British Corrosion Journal* 27(3)(1992) 219-223.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferrítico-austenítico com microestrutura duplex. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 47. 1992, Belo Horizonte. Anais. Belo Horizonte: ABM, 1992. Vol 48, N°409.

SERRÃO, L.F. Análise de corrosão do aço inoxidável AISI317L em soluções ácidas e salinas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2017.

SILVA, J.S.C.L. Influência da precipitação de fase σ na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas de um aço vazado inoxidável duplex GX2CrNiMoCuN25-6-3-3. Miemm. 2008. Monografia - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

SIMMONS, J.W., *Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels*. Materials Science and Engineering, v. 207, p. 159-169, 1996.

SOLOMON, H.D. DEVINE Jr., T.M. *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park Ohio, p. 693-756, 1982.

TAVARES, S.S.M.; PEDROSA, P.D.S.; TEODÓSIO, J.R.; DA SILVA, M.R.; NETO, J.M.; PAIRIS, S.; Magnetic Properties of the UNS S39205 Duplex Stainless Steel. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 351 (2003). 283-288, 2003.

TAVARES, S.S.M, SILVA, M.R., PARDAL, J.M., ABREU, H.F.G., GOMES, A.M., Microstructural Changes Produced by Plastic Deformation in the UNS S31803 Duplex Stainless Steel. *Journal of Materials Processing Technology*. 180 (2006) 318–322.

TAVARES, S.S.M.; PARDAL, J.M.; GUERREIRO, J.L.; GOMES, A.M.; SILVA M.R. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) L29–L33.

TAVARES, S.S.M.; PARDAL, J.M.; CORTÊ, R.R.A.; AREIZA, M.C.L.; REBELLO, J.M.A. Evaluation by Ferritoscope and Eddy Currents of Duplex UNS S32205 and Lean Duplex UNS S32304 Stainless Steels Aged at 800°C. *Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics*, v. 38, p. 278-289, 2014.