

LUIZ ROBERTO MEDINA DE LIMA

Caracterização de junta soldada de aço inoxidável superduplex  
UNS S32750 para aplicação em tubos umbilicais

São Paulo

2008

LUIZ ROBERTO MEDINA DE LIMA

Caracterização de junta soldada de aço inoxidável superduplex  
UNS S32750 para aplicação em tubos umbilicais

Trabalho de formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Graduado em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica

Orientador: Professor Dr. Sérgio Duarte Brandi

São Paulo

2008

LUIZ ROBERTO MEDINA DE LIMA

Caracterização de junta soldada de aço inoxidável superduplex  
UNS S32750 para aplicação em tubos umbilicais

Trabalho de formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Graduado em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica

Orientador: Professor Livre-Docente Dr. Sérgio  
Duarte Brandi

São Paulo

2008

If you are out to describe the truth,

leave elegance to the tailor.

**Albert Einstein**

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar à Prysmian, por ter gentilmente cedido as amostras para tal estudo.

Agradeço aos técnicos, Leandro Justino de Paula e Raquel Camponucci do Laboratório de Fenômenos de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica, pela ajuda no polimento das amostras.

Agradeço ao técnico Livio do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por ajudar em itens básicos deste trabalho e pelas fotos realizados nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Agradeço ao Professor Sergio Duarte Brandi, por ter se preocupado desde o início com a qualidade do mesmo e ter acreditado na importância deste trabalho.

Por fim, agradeço à minha família e namorada, principalmente, por suportarem o stress e mesmo assim continuarem do meu lado dando força nos momentos mais difíceis.

## Resumo

Os aços inoxidáveis duplex (ou ferríticos-austeníticos) fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas de ambas as fases aproximadamente iguais. Essa classe de materiais é caracterizada por apresentar interessante combinação de elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e, por isso, é considerada bastante versátil. Os aços inoxidáveis duplex são freqüentemente utilizados nas indústrias química e petroquímica, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia.

O presente trabalho tem o intuito de caracterizar algumas juntas de material super duplex nas condições após a soldagem, com e sem tratamentos térmicos, para poder então avaliar sua resistência à corrosão e relacionar este material a uma das aplicações do mesmo: os umbilicais para controle de extração de petróleo offshore. Resultados de ensaios laboratoriais e dados relevantes de experiências práticas com esses materiais também estão apresentados.

**Palavras Chave:** Umbilical, duplex, inoxidável.

## **Abstract**

Duplex stainless steels (or ferritic-austenitic) are part of a class that have a dual-phase microstructure, composed by a ferritic matrix and austenitic island and approximately equal volumetrically amounts of both phases. This class of materials is characterized for presenting an interesting combination of high mechanical properties and corrosion resistance and, by this, a very versatile alloy. The duplex stainless steels are often used in chemical, petrochemical, pulp & paper, food, steel and power generation industries.

This work intends to characterize the joints made in super duplex material, with and without heat treatment, so its corrosion resistance can be evaluated and linked with one of these steels applications: umbilical for control line offshore oil extraction. Results of laboratory tests and relevant data on practical experiments on these materials are also presented.

**Keywords:** Umbilical, duplex, stainless steel.

## Sumário

Agradecimentos .....	ii
Resumo .....	iii
Abstract .....	iv
Lista de figuras .....	viii
Lista de tabelas .....	xii
Lista de Siglas e Abreviaturas .....	xiii
Lista de Símbolos .....	xiv
1. Justificativa .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	2
2.1 Introdução .....	2
2.2 Histórico .....	2
2.3 Materiais .....	3
2.3.1 Composição química .....	6
2.3.2 Influência dos elementos de liga .....	9
2.3.3 Aços Inoxidáveis Duplex (DSS) .....	11
2.3.3.1 Aços Inoxidáveis Duplex Lean (LDSS) .....	12
2.3.3.2 Aços Inoxidáveis Super Duplex (SDSS) .....	13
2.3.3.3 Aços Inoxidáveis Hiper Duplex (HDSS) .....	14
2.4 Aplicação .....	14
2.4.1 Umbilicais .....	14



2.4.2	Solicitações mecânicas e químicas .....	16
2.5	Principais problemas.....	17
2.5.1	Fragilização dos 475°C .....	19
2.5.2	Entre a fragilização dos 475°C e a formação de fase sigma.....	20
2.5.3	Fase Sigma ( $\sigma$ ).....	20
2.5.4	Nitreto de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) .....	24
2.6	Processos de soldagem para aços duplex.....	24
2.6.1	TIG (GTAW) .....	25
2.6.2	MIG (GMAW).....	26
2.6.3	Eletrodo Tubular (FCAW) .....	27
2.7	Soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex .....	28
2.7.1	Aços duplex.....	28
2.7.2	Aços duplex lean .....	30
2.7.3	Aços super duplex .....	30
2.7.4	Aços hiper duplex.....	31
3.	Objetivo.....	32
4.	Materiais e métodos.....	33
4.1	Materiais empregados.....	33
4.2	Processo de soldagem.....	33
4.3	Ensaio realizado .....	33
4.4	Descrição dos ensaios .....	34
4.4.1	Solução aquosa de ácido oxálico .....	34

4.4.2	Solução aquosa de hidróxido de sódio.....	35
5.	Resultados e Discussão .....	36
5.1	Análise de resultados.....	36
5.1.1	Metal de base .....	38
5.1.2	Zona afetada pelo calor.....	47
5.1.3	Zona fundida .....	53
6.	Conclusões .....	63
7.	Sugestões de trabalhos futuros .....	65
8.	Referências Bibliográficas .....	66

## Lista de figuras

Figura 2.1: Estrutura de aço inoxidável duplex. Fase escura: Ferrita; Fase clara: Austenita <sup>[7]</sup> .....	4
Figura 2.2: Estrutura tridimensional de aço inoxidável duplex, montado a partir de uma amostra de seção de tubo extrudado. Fase escura: Ferrita; Fase clara: Austenita. Escala apontada na imagem: 30 $\mu$ m. <sup>[7]</sup> .....	5
Figura 2.3: Comparação entre o tamanho de grão de uma peça: 1) Completamente austenítica; 2) Ferrítica-austenítica. <sup>[6]</sup> .....	6
Figura 2.4: Diagrama de Schaeffler, relacionando a microestrutura com os teores de níquel e cromo equivalentes, evidenciando a localização das ligas duplex.....	8
Figura 2.5: Diagrama de DeLong, corrigindo as linhas de ferrita sob o efeito do nitrogênio na composição. ....	8
Figura 2.6: Gráfico mostrando a evolução dos aços inoxidáveis duplex.....	14
Figura 2.7: Esquema de extração de petróleo em plataformas offshore indicando as principais estruturas. A) Plataforma; B) Manifold; C) Árvore de natal. ....	15
Figura 2.8: Diagrama de um tubo umbilical utilizado para extração de petróleo. ....	16
Figura 2.9: Curvas de formação de fases intermetálicas em aços inoxidáveis duplex <sup>[21]</sup> .....	18
Figura 2.10: Aumento dos campos de formação de fases intermetálicas com o aumento das concentrações de elementos de liga <sup>[21]</sup> .....	19
Figura 2.11: Diagrama de fases ternário na isoterma a 800 °C, identificando no ponto A, a composição equivalente do aço UNS S32750 e a sua presença no campo sigma + austenita <sup>[13]</sup> .....	22
Figura 2.12: Dureza de diversos aços com o aumento da formação da fase sigma <sup>[21]</sup> .....	23
Figura 2.13: Resistência ao impacto com o aumento da formação de fase sigma <sup>[21]</sup> .....	23
Figura 2.14: Esquema de soldagem do processo TIG.....	25
Figura 2.15: Esquema de soldagem do processo MIG.....	27

Figura 2.16: Esquema de soldagem do processo por eletrodo tubular.....	28
Figura 5.1: Esquema de tubo. A) seção analisada nos corpos de prova 1 e 2.....	36
Figura 5.2: Esquema de tubo com cordão de solda, identificando as regiões analisadas nos corpos de prova C1, C2, C3 e C4. A) Metal de base; B) Zona afetada pelo calor (ZAC); C) Zona fundida. ....	37
Figura 5.3: Metal de base do corpo de prova C1. Ataque com NaOH. Aumento de 500x. Fase com coloração azul indica ferrita, enquanto coloração branca indica austenita. ....	38
Figura 5.4: Gráfico de composição da fase A.....	39
Figura 5.5: Gráfico de composição da fase B.....	39
Figura 5.6: Metal de base do corpo de prova 2, sem tratamento. Aumento de 5.000x. Seta indica macla na fase A, a fase em baixo relevo é nomeada de fase B. ....	40
Figura 5.7: Metal de base do corpo de prova C1. Aumento 200x, ataque em ácido oxálico. A seta e a área circulada indicam os pontos pretos mencionados no texto, irrelevantes à análise do material. ....	41
Figura 5.8: Metal de base do corpo de prova C2. Aumento 200x. Ataque em ácido oxálico. Nota-se contornos de grão mais escuros na interface austenita/ferrita. ....	42
Figura 5.9: Metal de base do corpo de prova C2. Ataque em ácido oxálico, fotografia tirada no MEV, com elétrons secundários. Aumento 10.000x. Região circulada aponta fase intermetálica no contorno de grão. Setas indicam macclas na austenita. ....	43
Figura 5.10: Metal de base do corpo de prova C3. Aumento 5.000x. Morfologia da fase intermetálica criada pelo tratamento térmico. ....	44
Figura 5.11: Metal de base do corpo de prova C4. Aumento 200x. Ataque em ácido oxálico. ....	45
Figura 5.12: Metal de base do corpo de prova C4. Aumento 500x. Ataque em ácido oxálico. Morfologia da ferrita é diferente dos demais corpos de prova. ....	46
Figura 5.13: Metal de base do corpo de prova C4. Aumento 500x. Ataque em NaOH. Região circulada mostra a presença de ferrita, com grande presença de fase intermetálica. ....	46

- Figura 5.14: Zona afetada pelo calor do corpo de prova C1. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico. Pontos pretos indicados pelas setas apontam má remoção do ácido oxálico após ataque. Região delimitada pelos arcos dá o comprimento da ZAC.....48
- Figura 5.15: Zona afetada pelo calor do corpo de prova C1. Aumento de 500x. Ataque com NaOH. ....49
- Figura 5.16: Zona afetada pelo calor do corpo de prova C2. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico. Região delimitada pelos arcos dá o comprimento da ZAC. ..50
- Figura 5.17: Zona afetada pelo calor do corpo de prova C4. Aumento de 200x. Ataque com ácido oxálico. Região delimitada pelos arcos dá o comprimento da ZAC.....50
- Figura 5.18: Metal de base próximo à ZAC do corpo de prova C2. Aumento de 5.000x. Fotografia tirada com MEV e elétrons retroespalhados. Região circulada mostra fase com aspecto granulado na ferrita e nos contornos de grão.....51
- Figura 5.19: Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento de 500x. Ataque com ácido oxálico. Região circulada indica grande presença de fase sigma.....52
- Figura 5.20: Zona fundida do corpo de prova C3. Aumento de 1000x. Ataque com ácido oxálico. Região circulada mostra o formato lamelar da fase sigma. ....53
- Figura 5.21: Zona fundida do corpo de prova C1. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico. As cruzes mostram o padrão de crescimento da austenita.....54
- Figura 5.22: Zona fundida do corpo de prova C1. Aumento 500x. Ataque com ácido oxálico. Crescimento da austenita altera o formato da mesma, dando um formato losangular. ....54
- Figura 5.23: Zona fundida do corpo de prova C1. Aumento 500x. Ataque com NaOH. Nota-se com clareza o padrão de crescimento da austenita na zona fundida. ....55
- Figura 5.24: Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 100x. Ataque com ácido oxálico. ....56
- Figura 5.25: Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico. ....56
- Figura 5.26: Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 500x. Ataque com ácido oxálico. ....57

- Figura 5.27: Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 500x. Ataque com NaOH. Fase com coloração preta nos contornos de grão.....58
- Figura 5.28: Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 1000x. Ataque com NaOH. Pequenos grãos de uma fase identificada como nitretos na interface.....58
- Figura 5.29: Zona fundida do corpo de prova C3. Aumento 10.000x. Fotografias tiradas com MEV e elétrons secundários. Estrutura da fase sigma bem clara....60
- Figura 5.30: Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento 500x. Ataque com NaOH. Interferência da fase sigma no ataque.....61
- Figura 5.31: Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento 1000x. Ataque com ácido oxálico. Fase sigma criada pelo tratamento térmico, com a criação de austenita secundária. ....61
- Figura 5.32: Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento 1000x. Ataque com ácido oxálico. Visualização da austenita secundária à partir da sigma. ....62

## Lista de tabelas

Tabela 2-1: Norma ASTM A790. Tabela com a composição de diversos aços inoxidáveis duplex. ....	9
Tabela 2-2: Composição média de diversos aços inoxidáveis duplex.....	9
Tabela 2-3: Tabela evidenciando o PRE de cada liga, diferenciando os aços super duplex dos duplex.....	13
Tabela 4-1: Amostras utilizadas no experimento e respectivos corpos de prova. ....	33
Tabela 4-2. Tempos de ataques para os respectivos corpos de provas. ....	35
Tabela 5.1: Composição química do material analisado. A porcentagem em peso de Cr e Ni indicam que o material analisado se encaixa na composição do UNS S32750. ....	37
Tabela 5.2: Composição química das fases A e B. Quantidade maior de Ni na composição da fase A indica que é a fase austenita, enquanto a fase B é a ferrita.....	40
Tabela 5-3. Composição química da fase intermetálica encontrada no corpo de prova C4. ....	47
Tabela 5-4: Composição química das fases presentes na zona fundida. ....	59

## Lista de Siglas e Abreviaturas

<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>DSS</b>	<i>Duplex Stainless Steel</i> , aço inoxidável duplex
<b>FCAW</b>	<i>Fluxed-Core Arc Welding</i> , eletrodo tubular
<b>GMAW</b>	<i>Gas Metal Arc Welding</i> , MIG/MAG
<b>GTAW</b>	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i> , TIG
<b>HDSS</b>	<i>Hyper Duplex Stainless Steel</i> , aço inoxidável hiper duplex
<b>LDSS</b>	<i>Lean Duplex Stainless Steel</i> , aço inoxidável duplex lean
<b>MB</b>	Metal de Base
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<b>MIG/MAG</b>	Metal Inert/Active Gas
<b>NORSOK</b>	<i>Norsk Søkkel Konkuranseposisjon</i> , indústria petrolífera norueguesa
<b>PRE</b>	<i>Pitting Resistance Equivalent</i> , equivalente de resistência a pite
<b>SDSS</b>	<i>Super Duplex Stainless Steel</i> , aço inoxidável super duplex
<b>TIG</b>	Tungsten Inert Gas
<b>ZAC</b>	Zona Afetada pelo Calor
<b>ZF</b>	Zona Fundida



## Lista de Símbolos

$\alpha$	Ferrita
$\alpha'$	A'
$\gamma$	Austenita
$\sigma$	Fase Sigma
$\text{Cr}_{\text{eq}}$	Cromo Equivalente
$\text{Cr}_2\text{N}$ , $\text{CrN}$	Nitretos de cromo
$\text{M}_{23}\text{C}_6$	Carbonetos
$\text{Ni}_{\text{eq}}$	Níquel Equivalente

## 1. Justificativa

A presença de soldas em um umbilical é inevitável, visto que os umbilicais utilizados para a extração de petróleo offshore, principalmente no Brasil são produzidos com um comprimento mínimo de 3000 m de comprimento e os tubos utilizados para sua fabricação variam entre 6 e 8m. Como será descrito mais adiante, o meio corrosivo existente no processo de extração de petróleo é bem agressivo, assim, o material deve possuir excelente resistência à corrosão e ótima resistência mecânica para suportar o peso e os esforços aplicados pelo movimento oceânico.

Tais características são encontradas em aços inoxidáveis. Conforme será mostrado, em um umbilical são transportados tanto dados para o controle das árvores de natal submersas, como produtos químicos necessários para a extração de petróleo. Como os tubos externos do umbilical são grandes demais para serem produzidos sem costura, são utilizados tubos com costura contínua, e este é envolto com polímeros de alta densidade para suportar o contato com a água do mar.

Em uma solda de materiais inoxidáveis, grandes complicações podem surgir como a presença de fase sigma, fragilização por possuir grande diferença de composição química ou outros problemas, sendo na maioria das vezes problemas relacionados à sua microestrutura. Principalmente neste meio, tais defeitos podem acarretar falhas inesperadas do umbilical, que podem comprometer a qualidade do petróleo e a segurança na extração. Se não houver um bom controle do processo de soldagem dos tubos, tais empresas deverão estar constantemente preocupadas e preparadas para futuras falhas, o que implica num dispêndio de dinheiro indesejável.

Por isso, o trabalho apresenta uma série de materiais que são e foram utilizados nesta aplicação, além de um estudo laboratorial sobre amostras de um material específico, o Sandvik SAF 2507 (UNS S32750), material este muito resistente a corrosão e a esforços mecânicos. As amostras deste material, extraídas de um tubo sem costura, possuem um cordão de solda e após sofrer tratamento térmico (ou não), serão utilizadas para a avaliação de sua resistência mecânica e sua resistência à corrosão.

Este trabalho visa caracterizar a presença de fases intermetálicas que podem causar falha em tubos umbilicais.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Introdução**

Aços são ligas metálicas muito importantes para a estrutura social como conhecemos hoje. Suas aplicações na construção civil e demais indústrias são imprescindíveis devido suas propriedades mecânicas e químicas. Porém, muitas ligas pertencentes a este grupo de ligas metálicas não possui uma boa resistência a corrosão, item essencial para a durabilidade de estruturas onde estes materiais são utilizados.

Aços com teores de cromo livre na matriz acima de 11% podem gerar uma película superficial aderente, estável, auto-regeneradora e protetora, chamada de camada passiva. Esta camada, formada principalmente de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), fornece ao material excelente resistência à corrosão e são chamados de aços inoxidáveis <sup>[1]</sup>. Segundo BRANDI e GIRALDO <sup>[2,3]</sup>, aços inoxidáveis são aços de alta liga, contendo Cr, Ni e Mo como elementos de liga.

Dentro desta definição, existem os aços inoxidáveis duplex (DSS). HORNBOKEN apud BRANDI <sup>[4]</sup> define uma microestrutura duplex como sendo composta de um número aproximadamente igual de contornos de grão alfa/alfa e beta/beta, cuja soma é similar ao número de interfaces alfa/beta <sup>[5,6]</sup>. A denominação aço inoxidável super duplex (SDSS) em <sup>[7]</sup> define que o aço duplex com coeficiente de resistência de corrosão por pite (PRE) superior a 40 é considerado super duplex.

### **2.2 Histórico**

A resistência a corrosão de ligas Fe-Cr foi reconhecida pela primeira vez em 1821, pelo metalurgista francês Pierre Berthier que notou a sua resistência a corrosão por alguns ácidos, e sugeriu sua utilização em cutelaria para evitar a contaminação dos alimentos. Porém, metalurgistas do século XIX não eram capazes

de produzir a combinação de baixo carbono e alto cromo que a indústria moderna é capaz.

No final do século XIX, o alemão Hans Goldschmidt desenvolveu um processo aluminotérmico para produzir cromo livre de carbono. Entre 1914 e 1911, diversos pesquisadores e em particular o francês Leon Guillet, preparavam ligas que seriam consideradas hoje em dia aços inoxidáveis. Em 1911, Philip Monnartz relatou a relação entre a presença de cromo e a resistência a corrosão <sup>[8]</sup>.

Em 1912, os engenheiros Benno Strauss e Eduard Maurer patentearam o aço inoxidável austenítico. Desenvolvimentos similares aos ocorridos na França e Alemanha estavam ocorrendo também nos Estados Unidos, onde Christian Dantsizen e Frederick Becket estavam industrializando aços inoxidáveis ferríticos.

Harry Brearley do Brown-Firth Research Laboratory em Sheffield, na Inglaterra, é geralmente reconhecido como o inventor do aço inoxidável. Em 1913, quando pesquisava por uma alternativa de material resistente a erosão para a indústria armamentista, o mesmo desenvolveu e subsequente industrializou o aço inoxidável martensítico. A descoberta foi anunciada dois anos depois no *The New York Times* <sup>[9]</sup>.

Porém, somente por volta de 1933 foram originados os aços inoxidáveis duplex. Segundo CHARLES apud MARTINS <sup>[10]</sup> e RAMIREZ LONDOÑO <sup>[11]</sup>, a origem dos aços inoxidáveis duplex ocorreu quando um erro de adição de elementos de liga, durante a fusão de um determinado aço inox na companhia Jacob Holtzer, levou a uma composição química com 20%Cr – 8%Ni – 2,5%Mo, contendo uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica.

## **2.3 Materiais**

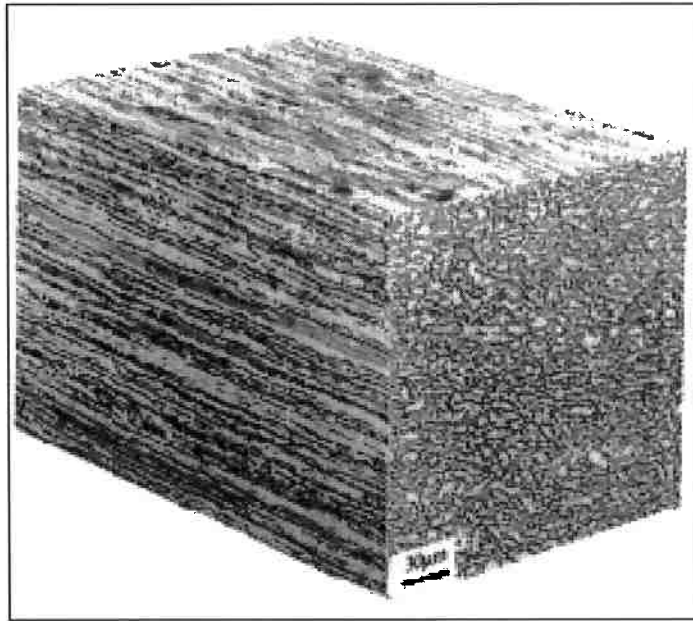
Os aços inoxidáveis são aços de alta liga, geralmente contendo os elementos Cr, Ni, Mo e N como elementos de liga. Em particular, o Cr confere uma excelente resistência à corrosão aos aços quando comparados com os aços carbono. Este elemento oxida-se em contato com o oxigênio do ar, formando uma película fina e estável de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chamada de camada passiva. Sua função é proteger a superfície

do aço contra processos corrosivos, presentes na maioria das indústrias. Para que esta película seja constante e estável ao longo da superfície do aço, o teor mínimo de 11% de cromo no aço é necessário.

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com sua microestrutura <sup>[2,4,6]</sup>. Esta classificação se dá através das seguintes classes de aços inoxidáveis: os austeníticos, os ferríticos, os martensíticos, os endurecíveis por precipitação e os duplex, este último o principal alvo do trabalho. A figura 2.1 apresenta uma micrografia mostrando a estrutura do aço inoxidável duplex, e a figura 2.2 mostra a estrutura do mesmo material de maneira tridimensional, como ocorre em tubos extrudados.

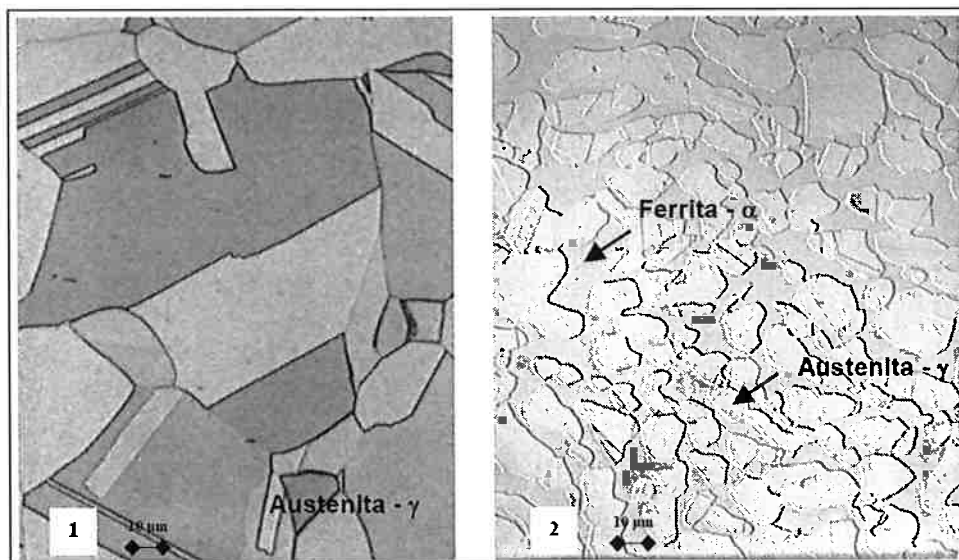


**Figura 2.1: Estrutura de aço inoxidável duplex. Fase escura: Ferrita; Fase clara: Austenita <sup>[7]</sup>.**



**Figura 2.2: Estrutura tridimensional de aço inoxidável duplex, montado a partir de uma amostra de seção de tubo extrudado. Fase escura: Ferrita; Fase clara: Austenita. Escala apontada na imagem: 30 $\mu$ m.<sup>[7]</sup>**

Estes aços idealmente possuem 50% em volume tanto de fase ferrítica quanto austenítica <sup>[4,6,12]</sup>, mas podem apresentar microestrutura variando até 70% de ferrita e 30% de austenita. Geralmente são aços ligados ao Cr, Ni e Mo e são magnéticos devido à presença de fase ferrítica em sua microestrutura <sup>[5]</sup>. Esta microestrutura bifásica eleva sensivelmente a tensão de escoamento, ficando entre 550 e 690 MPa, o que é o dobro do que cada fase em separado suporta. Este fator se deve também ao refinamento de grão causado pela competição de crescimento entre as fases, como mostrada na figura 2.3 a diferença entre o tamanho de grão de um material completamente austenítico com um material duplex.



**Figura 2.3: Comparação entre o tamanho de grão de uma peça: 1) Completamente austenítica; 2) Ferrítica-austenítica. [6]**

### 2.3.1 Composição química

As diversas microestruturas dos aços inoxidáveis são decorrentes da quantidade de elementos de liga presentes nos aços. Basicamente, estes elementos dividem-se em elementos gamagênicos e alfa-gênicos (respectivamente, elementos estabilizadores de fase austenítica e ferrítica), sendo que cada um contribui com uma característica específica em cada aço. Tal influência específica de cada elemento será descrita mais adiante.

Conforme explicado anteriormente, a adição de alguns elementos estabiliza a formação de fase ferrítica (Cr, Si, Mo, Ti e Nb), outros de fase austenítica (Ni, C, N e Mn) [7,13]. Estes elementos, por possuírem uma característica comum, foram relacionados de maneira matemática para saber a proporcionalidade da influência de cada um durante a solidificação e a microestrutura resultante. Para os elementos alfa-gênicos, foi relacionado o teor de cromo equivalente, como segue na equação (1) e para os gamagênicos, o teor de níquel equivalente, como segue na equação (2). Foram escolhidos estes elementos como sendo os representantes de cada transformação, pois eram os elementos conhecidos que mais influenciavam as transformações em aços inoxidáveis.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5x\%Si + 0,5x\%Nb \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30x\%C + 0,5x\%Mn \quad (2)$$

Durante a década de 50, Schaeffler desenvolveu o diagrama apresentado na figura 2.4, onde se relacionam os teores de cromo equivalente e os teores de níquel equivalente com a microestrutura resultante. Porém, este diagrama não levava em consideração a forte influência do elemento nitrogênio em relação aos aços inoxidáveis ligados ao nitrogênio, o que levou DeLong a criar um novo diagrama, corrigindo as linhas do teor de ferrita em função deste elemento, apresentado na figura 2.5.

Ambos os diagramas podem prever as fases presentes na microestrutura dos aços, porém não podem prever suas morfologias e distribuição dentro da mesma. Vale lembrar também, que os diagramas tanto de Schaeffler quanto de DeLong não são diagramas de equilíbrio. Os números de ferrita não necessariamente correspondem a porcentagem de ferrita da microestrutura, como se pode observar na figura 2.5. Eles são correspondentes à característica ferromagnética da ferrita, utilizando como objetos de medição as balanças magnéticas ou ferritoscópios <sup>[4]</sup>.



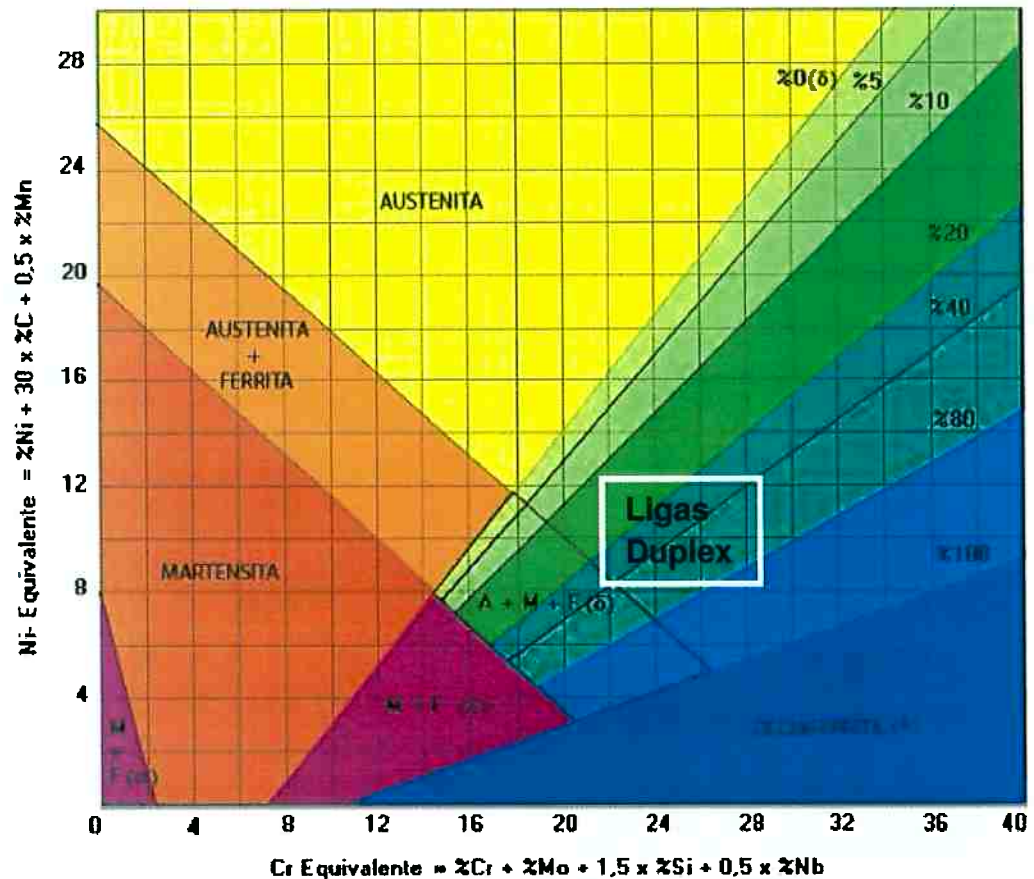


Figura 2.4: Diagrama de Schaeffler, relacionando a microestrutura com os teores de níquel e cromo equivalentes, evidenciando a localização das ligas duplex.

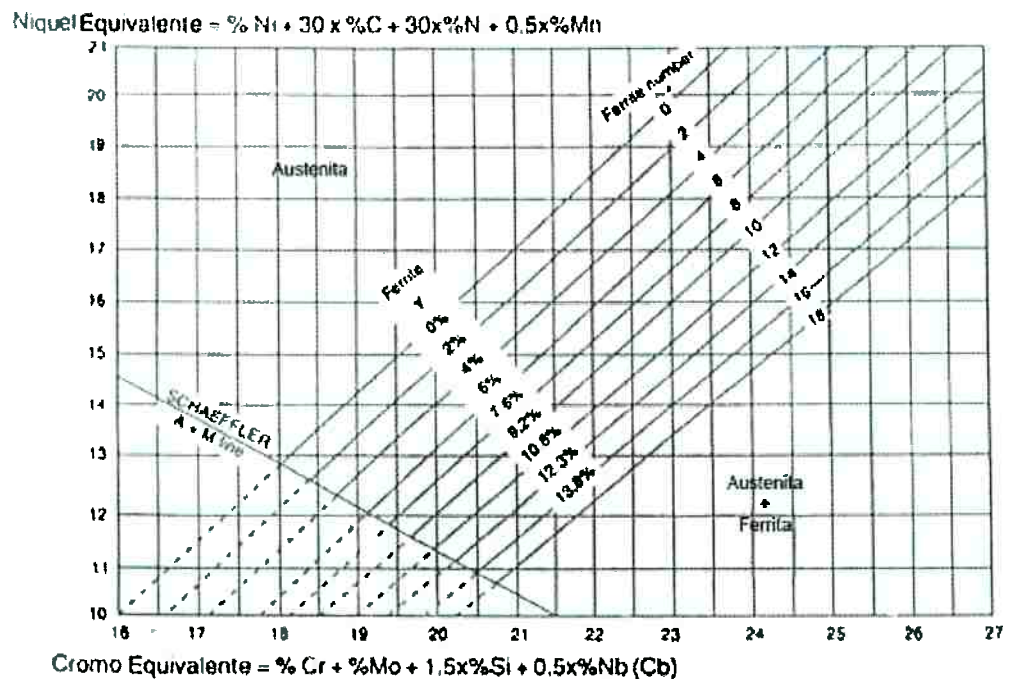



Figura 2.5: Diagrama de DeLong, corrigindo as linhas de ferrita sob o efeito do nitrogênio na composição.

Como se pode observar na tabela 2.1 da ASTM, as composições que representam determinadas ligas de materiais duplex estão agrupadas na região que se aproxima à mostrada no diagrama de Schaeffler da figura 2.4. A composição média da liga UNS S32750 é apresentada na tabela 2.2, juntamente com a composição de outros materiais duplex.

**Tabela 2-1: Norma ASTM A790. Tabela com a composição de diversos aços inoxidáveis duplex.**

 <b>A 790/A 790M – 03</b> <b>TABLE 2 Chemical Requirements</b>											
UNS Designation <sup>A</sup>	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	N	Cu	Others
S31803	0.030 max	2.00 max	0.030 max	0.020 max	1.00 max	4.5–6.5	21.0–23.0	2.5–3.5	0.08–0.20	...	...
S32205	0.030 max	2.00 max	0.030 max	0.020 max	1.00 max	4.5–6.5	22.0–23.0	3.0–3.5	0.14–0.20	...	...
S31500	0.030 max	1.20–2.00	0.030 max	0.030 max	1.40–2.00	4.2–5.2	18.0–19.0	2.50–3.00	0.05–0.10	...	...
S32550	0.04 max	1.50 max	0.040 max	0.030 max	1.00 max	4.5–6.5	24.0–27.0	2.8–3.9	0.10–0.25	1.50–2.50	...
S31200	0.030 max	2.00 max	0.045 max	0.030 max	1.00 max	5.5–6.5	24.0–26.0	1.20–2.00	0.14–0.20	...	...
S31260	0.030 max	1.00 max	0.030 max	0.030 max	0.75 max	5.5–7.5	24.0–26.0	2.5–3.5	0.10–0.30	0.20–0.80 W	0.10–0.50
S32304	0.030 max	2.50 max	0.040 max	0.040 max	1.00 max	3.0–5.5	21.5–24.5	0.05–0.60	0.05–0.20	0.05–0.60	...
S39274	0.030 max	1.00 max	0.030 max	0.020 max	0.80 max	8.0–8.0	24.0–26.0	2.5–3.5	0.24–0.32	0.20–0.80 W	1.50–2.50
S32750	0.030 max	1.20 max	0.035 max	0.020 max	0.80 max	6.0–8.0	24.0–26.0	3.0–5.0	0.24–0.32	0.5 max	...
S32760	0.05 max	1.00 max	0.030 max	0.010 max	1.00 max	6.0–8.0	24.0–26.0	3.0–4.0	0.20–0.30	0.50–1.00 W	0.50–1.00 40 min <sup>B</sup>
S32900	0.08 max	1.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	2.5–5.0	23.0–28.0	1.00–2.00	...	...	...
S32950	0.030 max	2.00 max	0.035 max	0.010 max	0.60 max	3.5–5.2	26.0–29.0	1.00–2.50	0.15–0.35	...	...
S39277	0.025 max	0.80 max	0.025 max	0.002 max	0.80 max	6.5–8.0	24.0–26.0	3.0–4.0	0.23–0.33	1.20–2.00 W	0.8–1.2
S32520	0.030 max	1.5 max	0.035 max	0.020 max	0.80 max	5.5–8.0	24.0–26.0	3.0–5.0	0.20–0.35	0.5–3.00	...
S32906	0.030 max	1.50 max 0.80 min	0.030 max	0.030 max	0.050 max	7.5 max 5.8 min	30.0 max 28.0 min	2.60 max 1.50 min	0.40 max 0.30 min	0.80 max	...
S32003	0.030 max	2.00 max	0.030 max	0.020 max	1.00 max	3.0–4.0	19.5–22.5	1.50–2.00	0.14–0.20	...	...

<sup>A</sup> New designation established in accordance with Practice E 527 and SAE J1086.

<sup>B</sup> % Cr + 3.3 × % Mo + 16 × % N.

**Tabela 2-2: Composição média de diversos aços inoxidáveis duplex.**

Aço	C máx	Cr	Ni	Mo	N	Si máx	Mn máx	P máx	S máx	Outros
UNS S32101	0,04	21	1,35	0,1	0,2	1	5	0,04	0,03	Cu = 0,60
UNS S32205	0,03	22	5,5	3,2	0,18	1	2	0,03	0,015	-
UNS S32304	0,03	23	4,4	0	0,1	0,5	1,2	0,03	0,015	-
UNS S32760	0,05	25	7	3,5	0,25	1	1	0,03	0,01	W = 0,75
UNS S32750	0,03	25	7	4	0,3	0,8	1,2	0,035	0,015	-
UNS S32707	0,03	27	6,5	4,8	0,4	0,5	1,5	0,035	0,01	Co = 1,0
UNS S33207	0,03	32	7	3,5	0,5	0,8	1,5	0,035	0,01	-

### 2.3.2 Influência dos elementos de liga

Conforme explicado anteriormente, os elementos químicos na composição do aço fazem com que ele obtenha estruturas diversificadas, além de contribuir ou inibir

a formação de outras fases ou impurezas. Abaixo, segue uma lista dos principais elementos de liga utilizados na fabricação de aços inoxidáveis e seu efeito no aço, sendo ele benéfico ou maléfico à liga <sup>[7,13]</sup>.

**Carbono:** A presença de carbono na microestrutura faz com que aumente principalmente a resistência mecânica do material. Quanto menor a quantidade de carbono presente, menor será a formação de carbonetos de cromo, o que diminui o risco de ataques corrosivos no material e melhora a ductilidade do mesmo, importante para a aplicação;

**Cromo:** Este é o elemento básico na constituição de qualquer aço inoxidável, pois é o formador da camada protetora, constituída de óxido de cromo. Quanto maior a quantidade deste elemento, maiores são as chances da camada passiva ser estável e assim, maior a resistência à corrosão a úmido e em altas temperaturas (acima de 500 °C). O problema apresentado pela presença de cromo é a possível formação de fase sigma ( $\sigma$ ), esta sendo dura e de granulometria grosseira. Aços inoxidáveis chegam a ter até 30% de cromo em sua composição;

**Níquel:** Este elemento quando introduzido no aço inoxidável promove uma melhor adesão da camada de óxido de cromo formada na superfície do material, auxiliando a resistência à corrosão sob tensão, corrosão a úmido e em altas temperaturas.

**Molibdênio:** A adição deste elemento ao aço faz com que ele tenha uma melhora significativa em sua resistência à corrosão por pite, por fresta e generalizada. Porém em ambientes onde há corrosão a úmido e em alta temperatura, este promove a formação de fase  $\sigma$ . O efeito substancial na resistência a corrosão do material se deve ao fato deste elemento se oxidar mais facilmente que o cromo, fazendo com que o material tenha tempo para formar uma camada suficientemente estável de óxido de cromo. Em alta temperatura, também melhora sua resistência mecânica, dificultando o seu trabalho a quente;

**Titânio, Nióbio e Tântalo:** Ambos os elementos são estabilizantes de carbonetos, o que leva a produção de carbonetos destes elementos e evita a

produção de carbonetos de cromo e conseqüentemente a queda da resistência à corrosão;

**Cobre:** Este elemento é adicionado quando há a necessidade de uma melhoria na resistência à corrosão para ambientes onde a concentração de ácido sulfúrico é crítica;

**Nitrogênio:** Geralmente é um elemento complementar ao níquel, adicionado em pequenas quantidades na formulação do material. Este melhora a resistência mecânica, além de melhorar a resistência de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos e duplex pela neutralização do pH em pites e frestas, este geralmente muito baixo nestas situações. Este elemento é muito importante na composição dos aços duplex, pois melhora sua soldabilidade;

**Silício:** Este elemento é um elemento desoxidante e auxilia na resistência à corrosão em alta temperatura. Um fator prejudicial é a promoção de formação da fase  $\sigma$  durante a soldagem do material, podendo promover trincas a quente;

**Manganês:** Este elemento combina-se facilmente com o enxofre, o que facilita a usinagem do material lubrificando a peça de corte. O contraposto é que os sulfetos são perigosos para a matriz, pois na região adjacente pode ocorrer corrosão por pite;

**Tungstênio:** Este elemento, como será visto mais adiante, é o principal formador de fase sigma em aços inoxidáveis duplex. Este elemento apresenta um fator benéfico na resistência à corrosão por pites.

### 2.3.3 Aços Inoxidáveis Duplex (DSS)

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma grande diversidade de ligas metálicas, necessitando assim separá-los por aproximação, seja de características mecânicas ou químicas. As principais categorias que são utilizadas são as citadas abaixo [6,7,10,14,15,16].

- Aços Inoxidáveis Duplex (DSS);
- Aços Inoxidáveis Duplex Lean (LDSS);

- Aços Inoxidáveis Super Duplex (SDSS);
- Aços Inoxidáveis Hiper Duplex (HDSS).

O principal método de classificação dos aços inoxidáveis duplex se dá por meio de um cálculo à partir de sua composição química, denominado equivalente de corrosão por pite (*Pitting Resistance Equivalent*, PRE) <sup>[7,11,18]</sup>. Este índice pode ser calculado por diversas equações, pois são calculados dependendo do material a ser estudado, e estas são apresentadas abaixo:

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

$$PRE = \%Cr + 3,3x\%Mo + 30x\%N \quad (4)$$

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

A equação (3) é normalmente utilizada nos aços inoxidáveis austeníticos, mas pode ser usada com cautela nos aços inoxidáveis duplex. Como a austenita é a fase menos resistente à corrosão por pites nos duplex, a equação (4) foi formulada levando-se em consideração o efeito benéfico do nitrogênio nesta propriedade e a pronunciada participação deste elemento para a austenita. Da mesma maneira, a equação (5) é utilizada para os aços duplex ligados ao tungstênio, graças ao efeito marcante deste elemento na resistência a corrosão por pites.

Devido à diferente atuação dos elementos de liga nas fases dos aços duplex, para cada fase deve ser calculado um PRE e depois ser analisado o material como um todo <sup>[7,11]</sup>. A austenita contribui com a tenacidade ao impacto, e a ferrita, mais resistente, melhora as características mecânicas e a soldabilidade. O aço, para ser considerado como duplex deve possuir estrutura ferrítica-austenítica e um PRE de até 35 <sup>[7]</sup>. Quando o material possui a estrutura semelhante à duplex, porém, apresenta PRE inferior a 35, este é denominado duplex lean <sup>[26]</sup>.

### 2.3.3.1 Aços Inoxidáveis Duplex Lean (LDSS)

Comparativamente com os outros aços inoxidáveis duplex, os LDSS são aços inoxidáveis de estrutura duplex, com elementos de liga que se resumem basicamente ao Cr e ao Ni, com baixos teores de Mn e completa ausência de Mo.

Suas características não são tão nobres quanto às dos aços super duplex e dos aços hiper duplex, mas são melhores que às dos austeníticos. Propriedades físicas como baixo coeficiente de expansão térmica e alta condutividade térmica são diferenciais com relação aos austeníticos, além de maior resistência mecânica.

Uma vantagem sobre os aços super duplex e os hiper duplex, além do menor custo é a relativa liberdade de formação de fases intermetálicas em sua microestrutura, graças à baixa concentração de elementos de liga que favorecem o mesmo. Alguns exemplos dessas ligas são o UNS S32304 e o UNS S32001 [6,7,15,16].

### 2.3.3.2 Aços Inoxidáveis Super Duplex (SDSS)

Os aços inoxidáveis super duplex se diferenciam dos demais, devido suas excelentes características mecânicas e químicas. Sua composição química é derivada dos aços inoxidáveis duplex comuns que foram modificadas até originar o aço inoxidável super duplex.

A tabela 2.3 apresenta a composição nominal e o PRE de alguns aços inoxidáveis duplex e super duplex.

**Tabela 2-3: Tabela evidenciando o PRE de cada liga, diferenciando os aços super duplex dos duplex.**

	Nome Comercial	Composição Química					PRE
		Cr	Ni	Mo	N	Outros	
<b>Aços Duplex</b>	3RE360	18,5	5	2,8	0,07	-	22,9
	Uranus 50	21	7	2,5	0,15	Cu=0,5	31,6
	SAF 2205	22	5,5	3	0,17	-	34,6
<b>Aços Super Duplex</b>	SAF 2507	25	7	4	0,3	-	43
	Uranus 52N+	25	6,5	4	0,25	-	42,2
	Zeron 100	25	7	3,5	0,25	W=0,7; Cu=0,7	42,9

Para que um aço inoxidável seja considerado superduplex, seu PRE deve ser maior que 40, como podem ser observados na tabela 2.3. O aço inoxidável SAF 2507, mostrado na tabela acima possui um alto teor de nitrogênio em sua composição e PRE de 43, sendo assim considerado um aço super duplex [7,10,14].

### 2.3.3.3 Aços Inoxidáveis Hiper Duplex (HDSS)

Com a necessidade crescente de materiais resistentes à corrosão, ocorreu o desenvolvimento das ligas de aços inoxidáveis hiper duplex. Aços inoxidáveis cujo PRE são maiores que 48 entram nesta denominação. Praticamente, todas as suas propriedades são melhoradas com relação aos aços inoxidáveis duplex. A figura 2.6 mostra a evolução dos materiais duplex.

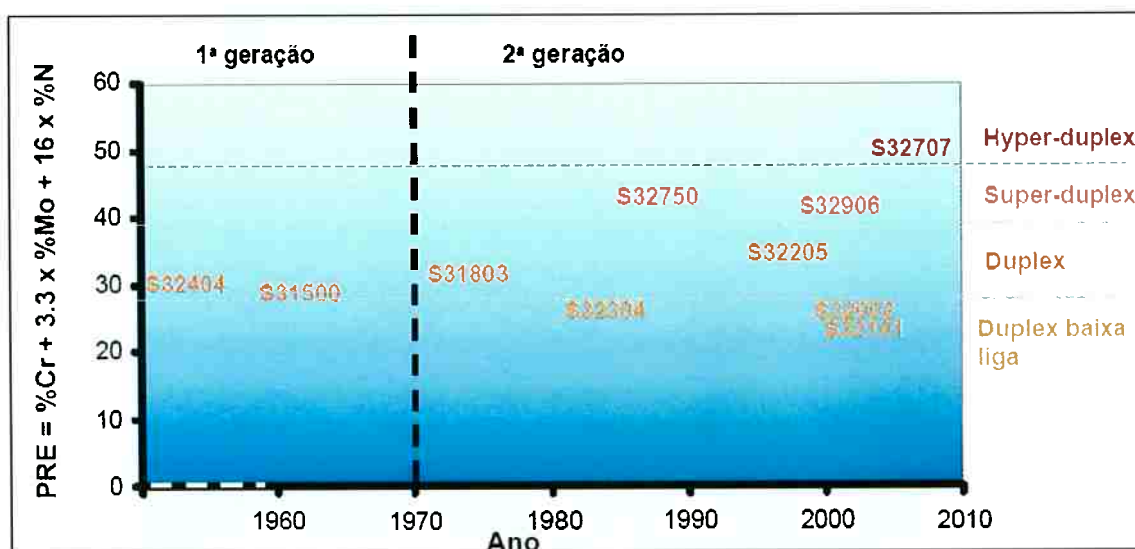
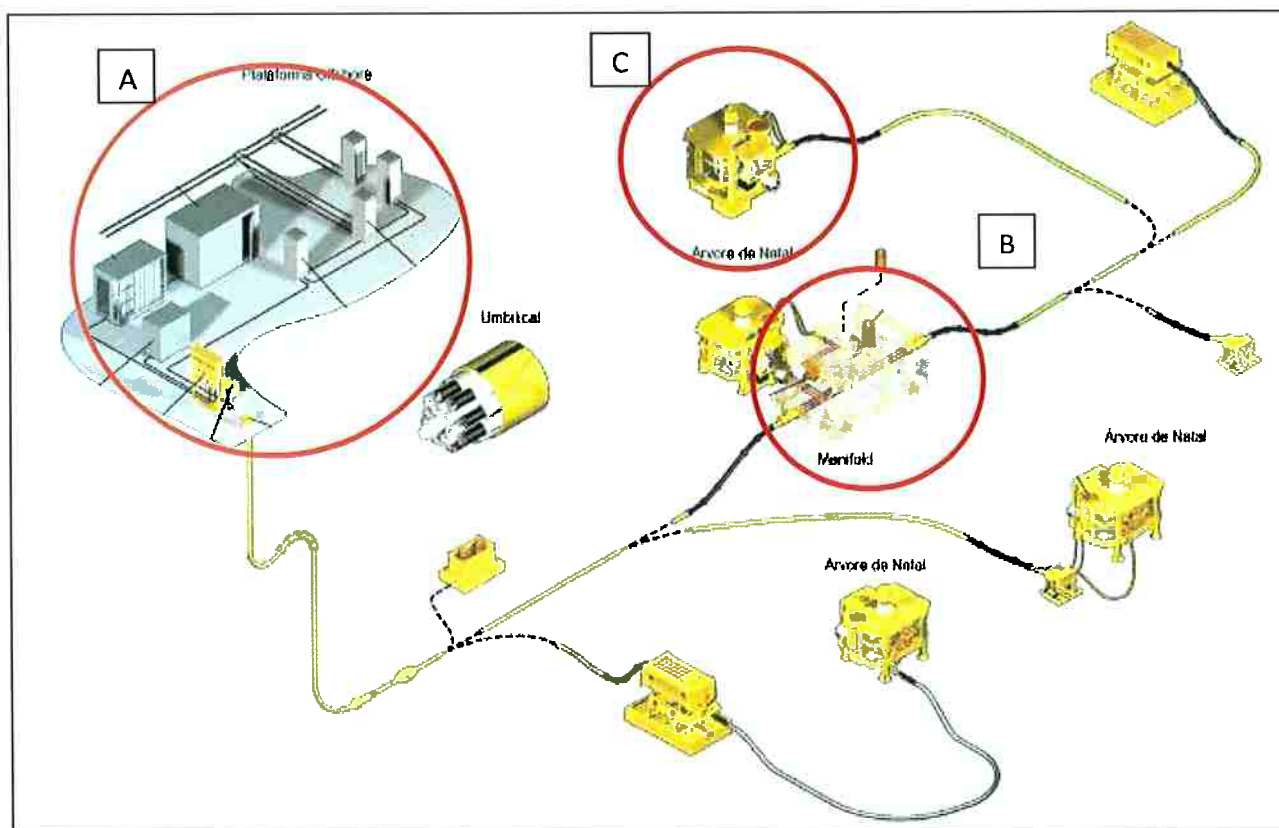


Figura 2.6: Gráfico mostrando a evolução dos aços inoxidáveis duplex.

## 2.4 Aplicação

### 2.4.1 Umbilicais

Os umbilicais são tubos que fazem as conexões entre a plataforma offshore e a central de distribuição de comandos e fluidos, chamado de manifold, e entre o manifold e a respectiva estrutura de extração de petróleo submersa, chamada de árvore de natal. O controle destas estruturas é essencial para o melhor aproveitamento da extração, sem contar a ausência de falhas e liberação de óleo no oceano. Na figura 2.7 é apresentado um diagrama com a estrutura completa de extração.



**Figura 2.7: Esquema de extração de petróleo em plataformas offshore indicando as principais estruturas. A) Plataforma; B) Manifold; C) Árvore de Natal.**

Estes tubos, na verdade, são uma composição de tubos menores, feitos sob medida para cada plataforma, e servem tanto para o envio e recebimento de sinais de comando da plataforma, quanto para o envio de substâncias químicas para injeção nos poços e consequente extração do petróleo e sua recuperação para a plataforma. Um esquema básico de um tubo umbilical é mostrado na figura 2.8.





**Figura 2.8: Diagrama de um tubo umbilical utilizado para extração de petróleo.**

#### **2.4.2 Solicitações mecânicas e químicas**

Ao ligar a plataforma ao manifold através dos umbilicais, estes tubos são colocados sob uma intensa solicitação mecânica. O peso destes tubos e a movimentação causada pela maré oceânica fazem com que nem todos os materiais sejam passíveis de suportar estes esforços, necessitando a utilização de materiais especiais.

Além disso, existe a influência da água salina bombeada das estruturas submersas para os poços e o cabeamento elétrico passante para a operação das mesmas estruturas <sup>[10]</sup>. Todos estes fatores interferem na resistência mecânica e na resistência à corrosão de materiais metálicos. Como os produtos são substratos salinos, como a água do mar, são necessários materiais mais resistentes à corrosão. Se houver a interferência de campos magnéticos alterando o potencial elétrico do sistema, a resistência à corrosão de materiais metálicos cai drasticamente <sup>[7,19,20]</sup>.

De acordo com NORSOK <sup>[19]</sup>, as solicitações que devem ser levadas em consideração estão listadas abaixo:

- Efeitos ambientais
  - Resfriamento, efeitos na pressão

- Efeitos de expansão de fluidos
  - Baixa temperatura do ambiente
- Efeitos dinâmicos
  - Impacto
  - Fadiga
  - Efeitos à longo prazo na elasticidade
- Efeitos do peso
  - Cargas “vivas” e “mortas”
- Efeitos de expansão/contração térmica
  - Cargas devido a gradiente de temperatura
  - Cargas devido a diferenças na expansão
- Efeitos no suporte e movimentação dos terminais
- Cargas cíclicas
- Reações galvânicas

Apesar da camada protetora feita de um polímero de alta resistência, este tubo é projetado para se houver alguma ocorrência de falha em tal camada polimérica, o tubo consiga resistir ao meio agressivo que é o meio aquático marítimo, tanto em seu interior quanto em seu exterior.

## ***2.5 Principais problemas***

A estabilidade estrutural das ligas inoxidáveis duplex está relacionada com sua composição química, ou seja, alguns elementos de liga dos inoxidáveis duplex podem aumentar a cinética de precipitação de fases intermetálicas, aumentando o campo de formação e diminuindo o tempo de exposição. As curvas de formação das principais fases intermetálicas em aços duplex estão dispostas na figura 2.9.

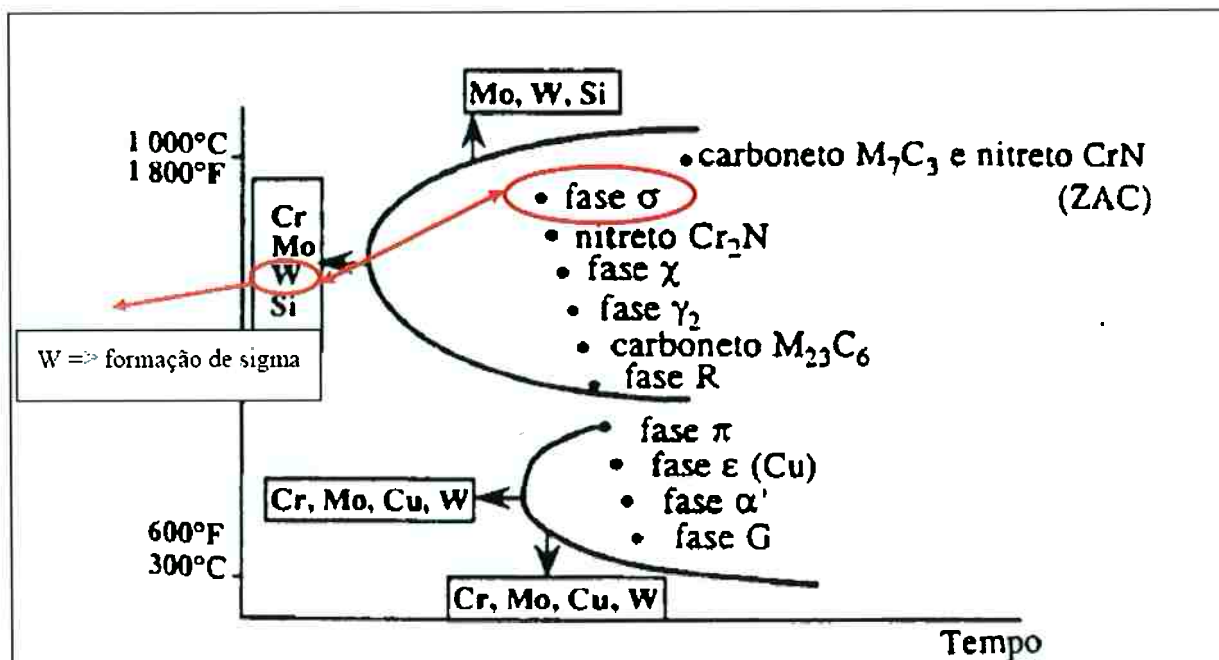


Figura 2.9: Curvas de formação de fases intermetálicas em aços inoxidáveis duplex <sup>[21]</sup>.

Em geral, as fases precipitadas nos aços inoxidáveis duplex não são desejáveis, pois prejudicam o desempenho do material, principalmente na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas. As fases intermetálicas mais importantes a serem discutidas são a Sigma, Chi, carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , nitretos de cromo do tipo  $Cr_2N$  e a formação de  $\alpha'$  ( $\alpha'$ ).

Estas fases ocorrem na faixa de temperatura compreendida entre 300°C e 1000°C, decorrentes de processos de soldagem, tratamento térmico ou ainda durante trabalho de conformação plástica a quente <sup>[7,10,12,16,21,22]</sup>. Como a faixa de temperatura para a formação destas fases é muito grande, é estabelecida uma divisão de faixas, como segue abaixo <sup>[12]</sup>:

- **de 300°C a 500°C:** formação da fase  $\alpha'$ , conhecida como fragilização dos 475°C;
- **de 500°C a 700°C:** formação tanto de austenita secundária, como  $Cr_2N$ , sigma, chi e  $M_{23}C_6$ , dependendo da temperatura em que se encontra;

- **de 700 °C a 1000 °C:** formação principalmente de fase sigma, e ocorrência de fase chi,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ .

No caso do UNS S32750, a grande quantidade de elementos de liga que facilitam a formação de fases intermetálicas faz com que o campo de formação destas fases seja expandido, precisando de menor tempo de exposição às temperaturas descritas para a formação das mesmas. A figura 2.10 mostra o aumento dos campos de formação.

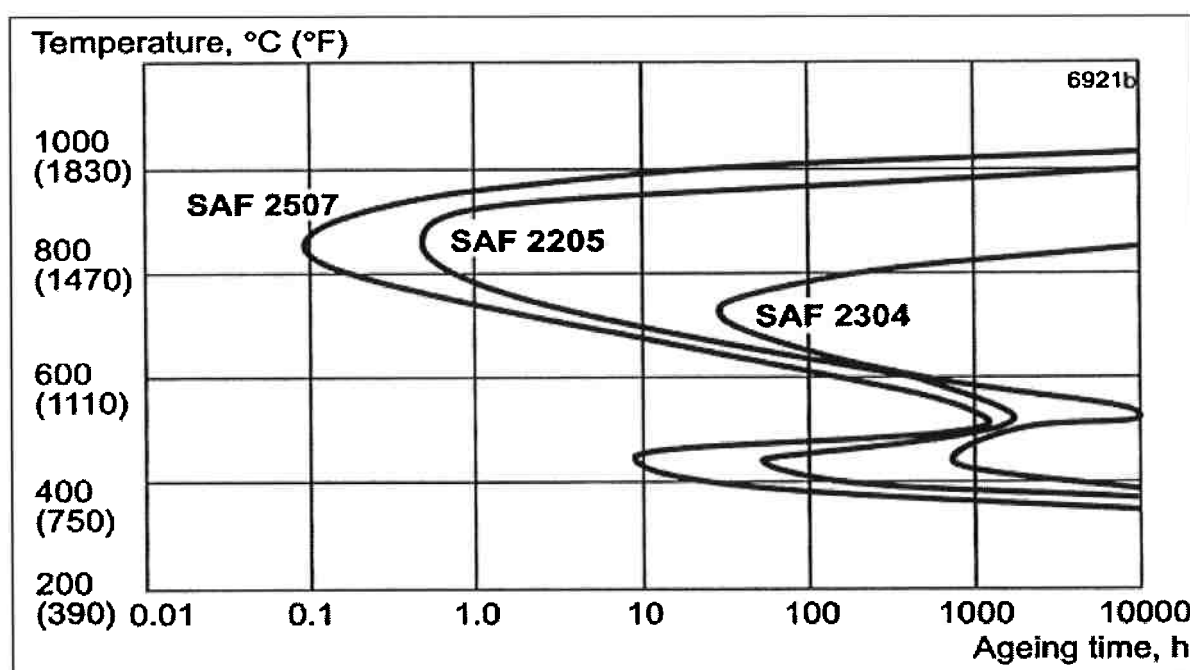
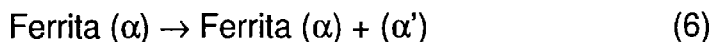


Figura 2.10: Aumento dos campos de formação de fases intermetálicas com o aumento das concentrações de elementos de liga <sup>[21]</sup>.

### 2.5.1 Fragilização dos 475 °C

Conforme é observado na figura 2.9, os aços inoxidáveis possuem certas fases que fragilizam o material a diversas faixas de temperatura. Na faixa de temperatura entre 300 °C e 500 °C, ocorre uma forte fragilização pela decomposição de ferrita em ferrita +  $\alpha'$ , seguindo a equação (6) da reação de decomposição espinodal:



A primeira ferrita formada é uma ferrita rica em Fe, enquanto a segunda fase é rica em Cr, tornando-a mais dura e frágil que a ferrita original e, conseqüentemente, reduzindo sua ductilidade e resistência. Este tipo de fragilização é conhecida por este nome, pois a reação de decomposição se dá de maneira mais rápida nesta temperatura <sup>[22]</sup>.

Da mesma maneira da fase sigma, esta segregação de fases rica em Cr faz com que o metal de base fique comprometido com relação a sua resistência à corrosão.

### **2.5.2 Entre a fragilização dos 475°C e a formação de fase sigma**

Esta faixa de temperaturas é uma faixa de transição entre a formação da  $\alpha'$  e da fase sigma. Com o aumento da temperatura, a formação de  $\alpha'$  diminui, pois se afasta da curva de decomposição espinodal. As maiores temperaturas conhecidas de formação de  $\alpha'$  é por volta dos 525°C.

A partir desta temperatura, inicia-se o processo de formação principalmente de precipitados com formato de agulhas, onde se consideram que sejam precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$  <sup>[12,23]</sup>.

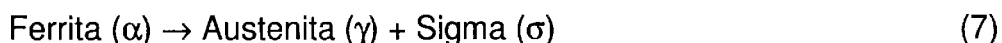
### **2.5.3 Fase Sigma ( $\sigma$ )**

A fase sigma é uma fase intermetálica descoberta em 1907, porém não com este nome <sup>[11]</sup>. Apenas em 1936, JETTE e FOOTE <sup>[24]</sup> denominaram tal fase como fase sigma. Esta fase é uma das mais prejudiciais aos aços inoxidáveis.

Sua composição química revelada nos aços inoxidáveis duplex é 28~40%Cr – 3~5%Ni – 3~10%Mo – 0~7%W <sup>[21]</sup> e sua estrutura cristalina é tetragonal. Dentre os elementos de composição da fase sigma, o principal agente de formação é o Tungstênio <sup>[21]</sup>.

O gradiente de composição (principalmente de Cr e Mo) entre a fase sigma e a matriz do material UNS S32750 faz com que a resistência a corrosão na interface sigma/matriz seja reduzida comparativamente com a matriz homogênea, pois nesta interface, a matriz possuirá menor quantidade de elementos de liga, importantes para manter constante e coesa a camada passiva <sup>[1,13]</sup>.

Como se observa, para os aços inoxidáveis duplex a faixa de temperatura de formação da fase sigma é entre 700 e 1000°C. Nesta faixa de temperatura, a ferrita é termodinamicamente metaestável, fazendo assim com que a precipitação da fase sigma se dê principalmente pela decomposição da ferrita em sigma e austenita, como sugere a reação eutetóide da equação (7) <sup>[11,25]</sup>.



Esta reação pode ser tanto de característica lamelar quanto divorciada, sendo que na primeira observa-se uma morfologia como a apresentada na figura 5.33, e a segunda uma morfologia de partículas de sigma isoladas na ferrita <sup>[13]</sup>.

Esta decomposição pode ser verificada também no diagrama ternário de fases Fe-Cr-Ni, na isoterma a 800°C apresentado na figura 2.11, onde a composição equivalente (calculada a partir dos índices de cromo equivalente e níquel equivalente) do UNS S32750 entra no campo sigma + austenita.

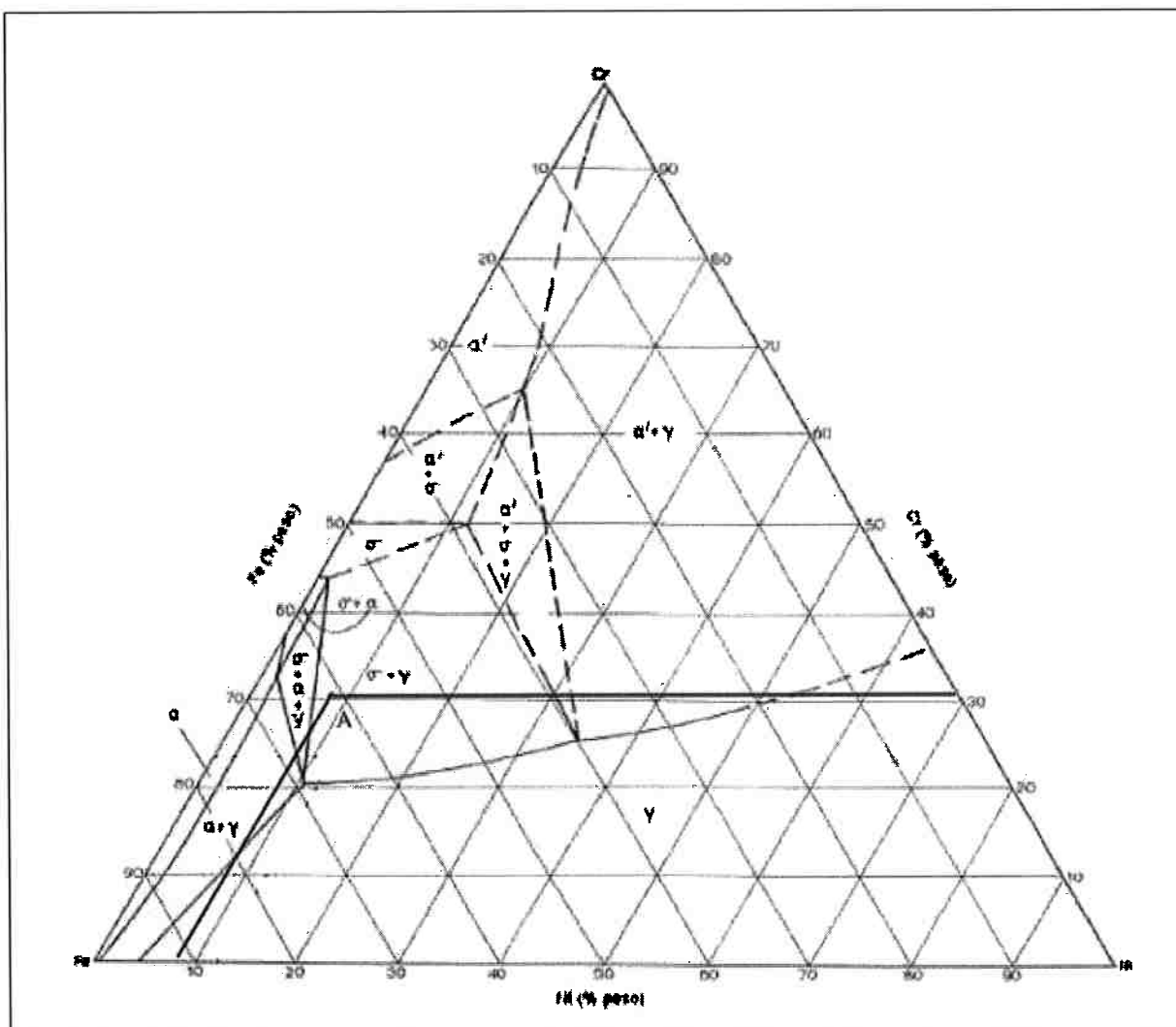


Figura 2.11: Diagrama de fases ternário na isoterma a 800 °C, identificando no ponto A, a composição equivalente do aço UNS S32750 e a sua presença no campo sigma + austenita <sup>[13]</sup>.

Ao entrar neste campo, a formação da fase sigma é significativamente rápida, e dependendo do tempo dentro deste campo, a porcentagem de sigma torna impraticável a aplicação do material para muitos casos.

Como a fase sigma possui alto teor de Cr e Mo, a austenita formada possui menor teor destes elementos <sup>[7,25]</sup>. A fase sigma é uma fase que tem caráter duro e frágil, portanto, a formação desta fase diminui a resistência ao impacto dos aços inoxidáveis <sup>[7]</sup>. De acordo com as figuras 2.12 e 2.13, percebe-se que com pequenas concentrações na microestrutura de fase sigma, reduz-se substancialmente a

resistência ao impacto e aumenta-se a dureza dos aços, tornando-os inaptos à aplicação em cabos umbilicais.

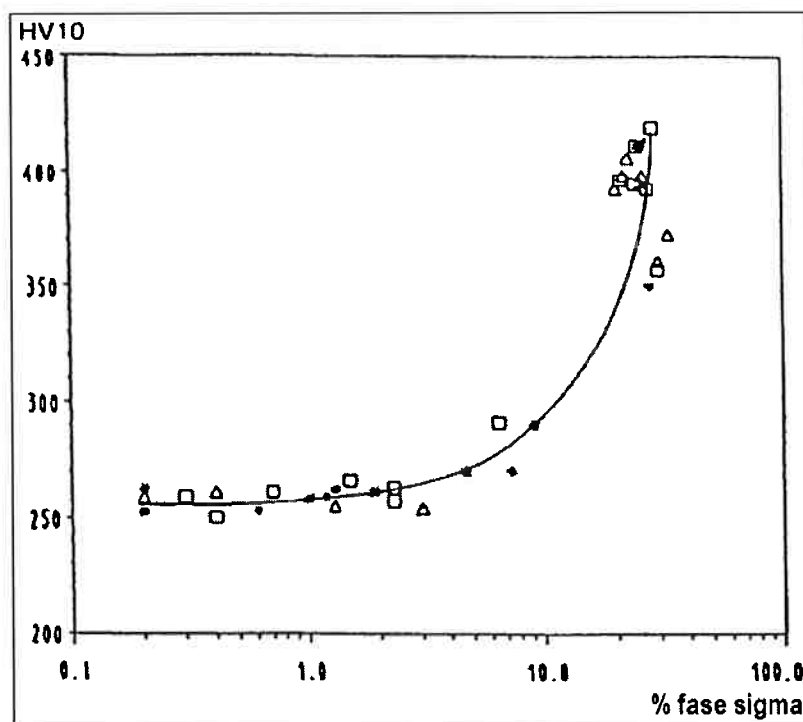


Figura 2.12: Dureza de diversos aços com o aumento da formação da fase sigma <sup>[21]</sup>.

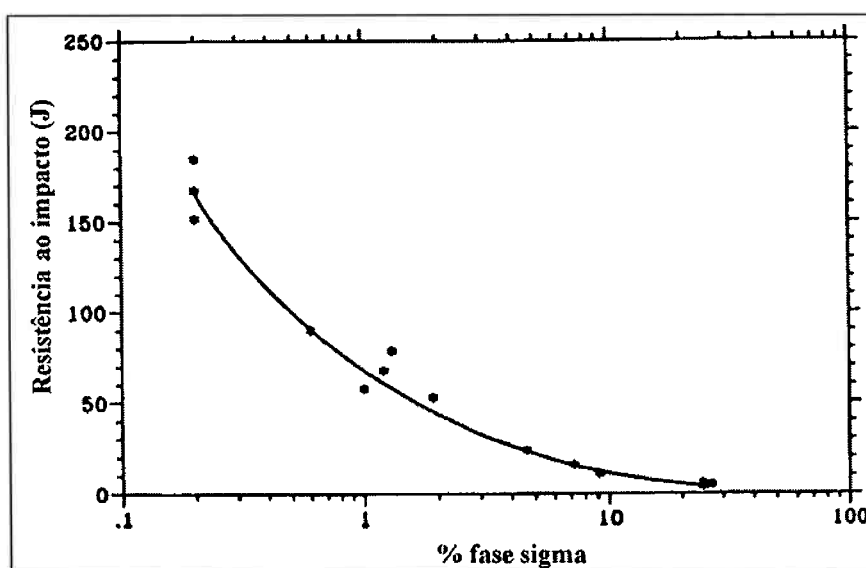


Figura 2.13: Resistência ao impacto com o aumento da formação de fase sigma <sup>[21]</sup>.



### 2.5.4 Nitreto de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ )

Também na faixa de temperatura entre 500 a 700°C, existe a formação de nitretos de cromo do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ . Caso os aços inoxidáveis não possuam em sua composição química elementos com elevada capacidade de formação de nitretos (como Ti, Nb e V), o limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a matriz e o nitreto <sup>[11]</sup>.

Assim, quando o teor de N ultrapassa este limite, a liga se torna termodinamicamente instável e os nitretos podem precipitar nesta faixa de temperatura. O principal nitreto encontrado em aços inoxidáveis duplex é do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$ , este tendo sua estrutura cristalina hexagonal.

Os nitretos de cromo precipitam por nucleação e crescimento, e sua nucleação se dá nas discordâncias, inclusões, contornos de grão  $\alpha/\alpha$   $\gamma/\gamma$  ou em interfaces  $\alpha/\gamma$ . A formação desta fase é influenciada fortemente pela presença de Cr, Mo e W, enquanto Ni retarda o processo de formação de nitretos, pois é um elemento austenitizante e a principal fase precipitante de nitretos é a ferrita.

Apesar do nitrogênio também ser um elemento com forte característica gamagênica, este elemento também faz parte do nitreto, e caso este seja utilizado para formação de fase austenítica, o equilíbrio entre a matriz e  $\text{Cr}_2\text{N}$  é alterado, aumentando o campo de formação.

## 2.6 *Processos de soldagem para aços duplex*

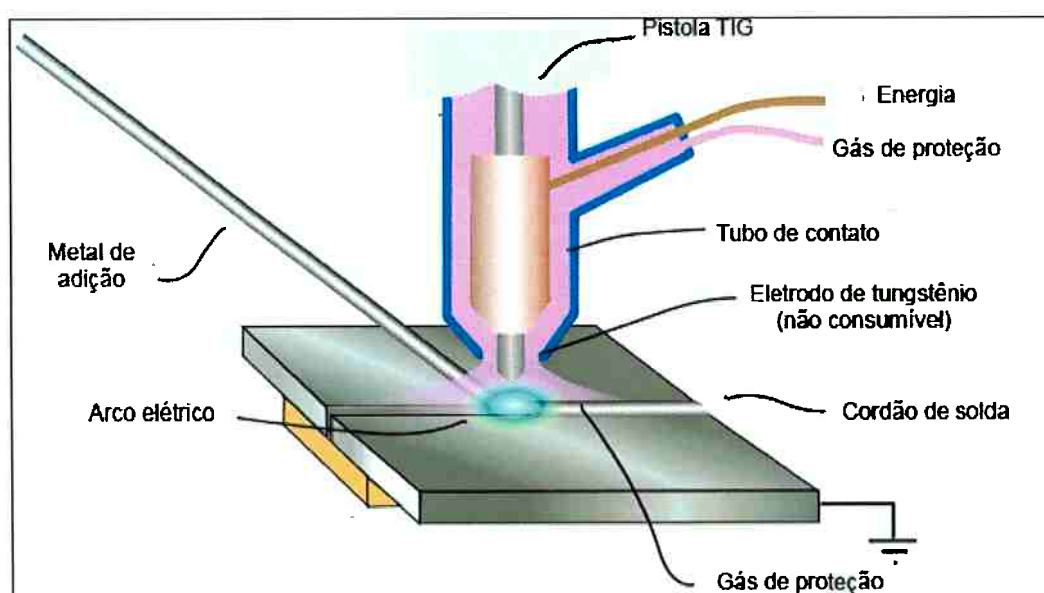
Os aços inoxidáveis duplex ferríticos-austeníticos podem ser soldados pela maioria dos processos de soldagem. Assim, é possível soldá-los com os processos TIG, MIG, eletrodo tubular, plasma, eletrodo revestido, arco submerso, feixe de elétrons, resistência elétrica, entre outros <sup>[11]</sup>. Qualquer um destes processos tem suas particularidades, que podem vir a influenciar tanto as transformações de fase no aquecimento e resfriamento, quanto no comportamento em serviço da junta soldada.

No caso do uso de processos com uma fonte de calor de alta densidade como o feixe de elétrons ou o laser, estes apresentam uma aplicação limitada, visto a

indesejável precipitação de fase sigma e que a formação de austenita é impedida devido às altas taxas de resfriamento da junta. O mesmo é observado na soldagem por resistência e atrito <sup>[1]</sup>.

### 2.6.1 TIG (GTAW)

A sigla TIG corresponde às iniciais de *Tungsten Inert Gas*, que indica a soldagem com gás inerte e eletrodo de tungstênio não consumível. A figura 2.14 apresenta um esquema do processo TIG com adição de metal. A proteção da região fundida e aquecida é feita com gás inerte ou uma mistura de gases inertes <sup>[26,27]</sup>. O gás básico utilizado é o argônio, e os gases utilizados para mistura e otimização de condições da solda são o He, N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>.



**Figura 2.14: Esquema de soldagem do processo TIG.**

Esse tipo de soldagem é utilizado em uniões que necessitam de alta qualidade da junta soldada, e é empregada em materiais expostos a meios corrosivos e sensíveis a oxidação, entre outras aplicações.

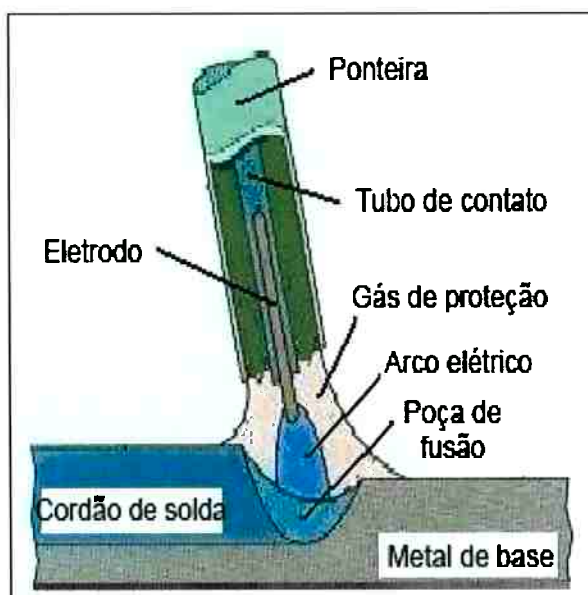
As vantagens do processo TIG são <sup>[26-32]</sup>:

- Produz soldas de qualidade superior, geralmente livres de defeitos;

- Está livre dos respingos que ocorrem em outros processos a arco;
- Pode ser utilizado com ou sem adição;
- Permite excelente controle na penetração de passes de raiz;
- Pode produzir excelentes soldagens autógenas (sem adição) a altas velocidades;
- Utiliza-se de fontes de energia de baixo custo;
- Permite um controle preciso das variáveis da soldagem;
- Pode ser usado em quase todos os metais, inclusive metais dissimilares;
- Permite um controle independente da fonte de calor e do material de adição.

### **2.6.2 MIG (GMAW)**

Diferente do processo TIG, o processo MIG utiliza um eletrodo consumível, onde este deve seguir uma composição adequada para o tipo de metal de base soldado, por isso o nome *Metal Inert Gas*. Como na soldagem de aços inoxidáveis duplex não é desejada a formação de fases intermetálicas, a utilização de um gás inerte é imprescindível [27,30-32]. Assim, a soldagem por MAG (*Metal Active Gas*) é descartada e os gases de proteção mais utilizados são o argônio, hélio e CO<sub>2</sub>. A figura 2.15 ilustra o processo de soldagem.



**Figura 2.15: Esquema de soldagem do processo MIG.**

As vantagens do processo MIG são <sup>[26-32]</sup>:

- É um processo de fácil operação, reduzindo problemas no cordão de solda;
- Alta produtividade;
- O processo pode ser automatizado;
- Possui um baixo custo de operação;
- No fim do processo, não há formação de escória;
- Produz um cordão de solda com bom acabamento;
- Gera pouca quantidade de fumos;
- Produz soldas de excelente qualidade.

### **2.6.3 Eletrodo Tubular (FCAW)**

A soldagem a arco por eletrodo tubular (*Flux-Cored Arc Welding – FCAW*) é um processo que produz a coalescência de metais pelo aquecimento destes com um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo tubular, contínuo, consumível e a peça de trabalho.

A proteção do arco e do cordão de solda é feito por um fluxo de soldagem contido dentro do eletrodo, que pode ser suplementada por um fluxo de gás fornecido por uma fonte externa. Além de proteger contra a corrosão do metal de adição, os fluxos têm outras funções como desoxidar e refinar o metal de solda, adicionar elementos de liga, estabilizar o arco, etc. A figura 2.16 ilustra o processo FCAW.

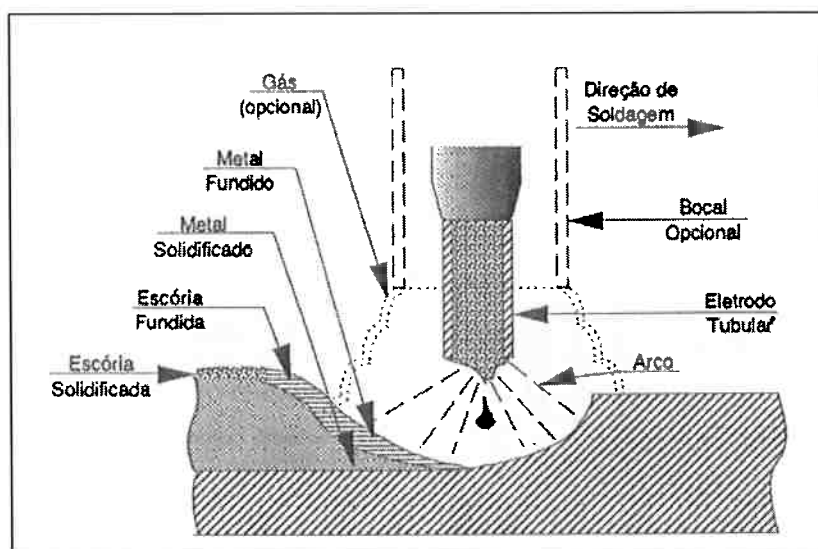


Figura 2.16: Esquema de soldagem do processo por eletrodo tubular.

As vantagens deste processo são na verdade a fusão das vantagens do processo MIG/MAG, que já foram citadas anteriormente, com as do processo por eletrodo revestido, que é a utilização de um revestimento fusível formador de gases protetores, escória, elementos de liga, entre outros [27,30-33].

## 2.7 Soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex

### 2.7.1 Aços duplex

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex são ligas que apresentam uma boa soldabilidade, desde que se tomem alguns cuidados no procedimento de soldagem com os tipos de fragilização que eles podem apresentar [34-37]. Os tipos mais freqüentes de fragilização são:

- Crescimento de grão na zona afetada pelo calor;
- Precipitação de nitretos e carbonetos de cromo;
- Precipitação de fase sigma;
- Fragilização a 475°C.

As fragilizações citadas ocorrem em faixas de temperatura diferentes. Assim, as fragilizações podem ser classificadas como fragilização em temperatura elevada ou fragilização em temperatura baixa.

Dentro da primeira categoria enquadram-se os três primeiros tipos, que podem ocorrer durante a soldagem multipasse ou no tratamento térmico pós-soldagem. Na segunda categoria somente ocorre fragilização a 475°C, onde esta pode ocorrer durante a soldagem multipasse, mas a probabilidade de ocorrência é maior ou no tratamento térmico pós-soldagem ou durante a aplicação do componente na faixa de temperatura entre 300°C e 500°C. Para evitar esse tipo de fragilização em serviço recomenda-se a utilização dos aços super duplex em temperaturas inferiores a 300°C.

A temperatura de transição é tanto maior quanto maior for o tamanho de grão. WRIGHT <sup>[38]</sup> cita em sua revisão sobre a tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos que esse efeito é mais marcante para ligas Fe – 26%Cr de pureza elevada. Essa composição é bastante próxima da composição da ferrita dos aços duplex e, em particular, do SAF 2507. Segundo BRANDI <sup>[4]</sup>, o metal de adição universalmente utilizado para a soldagem dos aços duplex possui um teor de níquel ao redor de 9,0%. Com o equivalente em níquel do metal maior que o material de base, aumenta a formação de austenita do cordão de solda à temperatura ambiente.

O crescimento de grão na ZAC é função dos parâmetros de soldagem, que determinam as temperaturas máximas atingidas e os tempos destas temperaturas de diferentes regiões do cordão de solda <sup>[1]</sup>. Os tempos nas temperaturas são determinados pelo modo de extração de calor da junta.

Na região compreendida pela ZAC, existe outra onde o crescimento de grão é retardado, mesmo para frações volumétricas de ferrita bastante elevadas. Um fator que pode determinar esse comportamento é a diferença de mobilidade dos contornos de grão das duas fases. A austenita impede o crescimento de grão ferrítico, por isso a maior presença de Ni no metal de adição. Essa região da ZAC é menos sensível a fragilidade causada pelo crescimento de grão.

### **2.7.2 Aços duplex lean**

Pelo fato dos duplex lean serem aços inoxidáveis de baixa liga, demora-se mais para atingir o campo de formação de fases intermetálicas, como visto na figura 2.9. Sendo assim, a temperatura inter-passes pode ser maior que nos demais duplex, chegando a um máximo de 250 °C, geralmente não sendo necessário o tratamento térmico posterior <sup>[7]</sup>.

### **2.7.3 Aços super duplex**

Para a soldagem de alguns aços inoxidáveis super duplex e, em especial o UNS S32750, desenvolveram-se alguns parâmetros de soldagem para que a qualidade do cordão de solda seja igual ou próxima à do metal de base.

Como gás de proteção, utiliza-se de 1~10% em volume de N<sub>2</sub>, pois com esta adição, deseja-se aumentar a presença de nitrogênio na zona de fusão para manter o teor original do mesmo na zona afetada pelo calor, além de estabilizar o arco elétrico <sup>[27]</sup>. Além disso, a utilização de metais de adição com teor de Ni mais elevados que o teor encontrado no metal de base também é uma técnica utilizada. A soma destes fatores se dá principalmente para a maior formação de austenita na zona de fusão, visto que tanto o nitrogênio quanto o níquel são elementos de liga gamagênicos <sup>[4,11,27,32]</sup>.

Segundo a empresa detentora da patente do UNS S32750, o material superduplex apresenta boa soldabilidade, e os melhores processos de soldagem para tal aço são o processo TIG e o MIG. Para o processo MIG, o gás de proteção mais aconselhável é com uma mistura com teor menor que 5% de CO<sub>2</sub> <sup>[7]</sup>. Por outro lado, PARK e LEE <sup>[23]</sup> dizem que materiais super duplex possuem certa dificuldade na soldagem pela transformação de austenita em ferrita na zona afetada pelo calor

ao atingir temperaturas acima de 600°C, e podendo ao resfriar transformar-se em austenita com presença de sigma, como dito anteriormente.

Sendo assim, outro fator que deve ser levado em consideração é a temperatura inter-passe, que é estipulada em 150°C para se evitar uma ZAC excessiva, e possível formação de fase intermetálica.

Segundo dados da Norsok, os padrões de microestrutura para as regiões de solda são de que a solda deve possuir um mínimo de 30% de fase austenítica, para não possuir diferenças mecânicas e de resistência à corrosão entre o cordão de solda e o metal de base <sup>[39]</sup>. Assim, o processo de soldagem deve ser bem acompanhado, para que este tenha como resultado uma solda com microestruturas análogas ao metal de base, e sem a presença de fase sigma na solda e na zona afetada pelo calor.

#### **2.7.4 Aços hiper duplex**

As recém criadas ligas de aços inoxidáveis hiper duplex possuem uma boa recuperação de austenita na zona afetada pelo calor, mesmo assim, as recomendações dadas para os aços hiper duplex continuam sendo os mesmos padrões dos super duplex. A redução da temperatura inter-passes de 150 para 100°C se deve a maior presença de Cr na composição do metal de base, elemento que também influencia na formação de fases intermetálicas <sup>[7]</sup>.



### **3. Objetivo**

Sabendo que a presença de fase sigma ou nitretos de cromo em um material super duplex interfere na sua trabalhabilidade e resistência a corrosão, o objetivo principal destes ensaios é caracterizar a presença de fases intermetálicas no metal base e na junta soldada, nas condições como recebido e tratada termicamente, através do emprego da norma ASTM A923.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1 Materiais empregados

Nos ensaios práticos, foram analisadas amostras de material UNS S32750, tanto do metal de base quanto do cordão de solda. Algumas das amostras receberam tratamento e, para efeito de comparação, uma amostra de cada material foi deixada sem nenhum tratamento térmico. Uma relação dos tratamentos térmicos e das amostras é mostrada na tabela 4.1.

**Tabela 4-1: Amostras utilizadas no experimento e respectivos corpos de prova.**

	Sem Tratamento	600°C - 1h	850°C - 6'	850°C - 2h
<b>Cordão de Solda</b>	C1	C2	C3	C4
<b>Metal Base</b>	1 e 2	1 e 2	1 e 2	1 e 2

### 4.2 Processo de soldagem

O processo de soldagem utilizado no material foi o processo TIG com adição de metal, porém, não foi apresentado o material de base para conhecimento do experimento, somente o cordão finalizado. O metal de adição universalmente utilizado para a soldagem dos aços duplex possui um teor de níquel ao redor de 9,0%.

### 4.3 Ensaios realizados

Os ensaios realizados para a identificação de fases intermetálicas nos materiais e para a visualização da microestrutura, foram os seguintes:

- Corte das amostras em máquina de corte Buehler Isomet 1000, com posterior embutimento das amostras em baquelite e na sequência, polimento mecânico com procedimento padrão disponibilizado pela Buehler;

- Ataque em solução aquosa de ácido oxálico 10% com posterior seção de fotografias em microscópio óptico, para visualização de microestrutura;
- Ataque em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), de acordo com a norma ASTM A923 <sup>[41]</sup> com posterior seção de fotografias em microscópio óptico para identificação de fases intermetálicas em materiais duplex;
- Seção de fotografias em microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizando tanto elétrons retroespalhados quanto elétrons secundários, para identificação de fases e microestrutura;
- Levantamento de composição química de diversos pontos da microestrutura.

#### **4.4 Descrição dos ensaios**

##### **4.4.1 Solução aquosa de ácido oxálico**

Os corpos de prova foram devidamente preparados e polidos para a realização do ataque. O ataque eletrolítico em solução aquosa contendo 10% de ácido oxálico foi realizado com tensão de 2,5V e tempo variável, pois cada amostra possui uma microestrutura, e isso influi na intensidade do ataque.

O tempo de ataque utilizado foi com base em observação visual das amostras durante o ataque. Após o ataque, as amostras foram lavadas com água e álcool e posteriormente secadas com ar quente.

A tabela 4.2 possui o tempo que cada amostra foi atacada. Como o corpo de prova 1 possui contato elétrico em todas as amostras pela presença de uma mola de prensagem, foi feito somente um ataque.

**Tabela 4-2. Tempos de ataques para os respectivos corpos de provas.**

	1	2				C1	C2	C3	C4
<b>Tempo (s)</b>	22	25	20	33	20	50	30	30	20

Conforme dito anteriormente, com o ataque revelam-se somente tons de cinza na microestrutura. Em branco, a austenita, em cinza, a ferrita e em preto, fases intermetálicas, porém sem distinção entre elas. Há também de se levar em consideração alguns problemas que o ataque com ácido oxálico traz para a análise.

O ataque, quando não retirado corretamente da superfície da amostra, pode promover o manchamento da superfície. O resultado deste manchamento pela secagem do ácido oxálico é a presença de cristais na superfície, que no microscópio óptico aparecem como manchas de coloração preta de maneira aleatória e no MEV, aparecem com coloração branca.

#### **4.4.2 Solução aquosa de hidróxido de sódio**

Após a realização das fotografias no microscópio óptico e no MEV, foi realizado novamente o polimento nas amostras, para retirar completamente o ataque de ácido oxálico presente nas mesmas.

Os padrões do ataque eletrolítico com a solução de NaOH foram utilizados conforme descrito na norma ASTM A923. *“A solução de ataque deve ser preparada adicionando 40g de reagente hidróxido de sódio (NaOH) em 100g de água destilada [...] a espécie polida deve ser atacada entre 1 e 3V CC, por 5 a até 60s [...] qualquer fase intermetálica é revelada por amarelo, depois marrom, seguido pelo manchamento da ferrita [...] após o ataque, a amostra deve ser lavada em água quente e em álcool ou acetona, seguido de secagem.”* <sup>[41]</sup>.

Novamente as amostras foram atacadas com tempos diferentes, com base na referência visual dos ataques realizados, evitando-se o ataque excessivo nas amostras que conseqüentemente arruinaria a micrografia.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 *Análise de resultados*

Para compreender melhor os resultados apresentados, deve-se levar em consideração a morfologia de cada face analisada e certificar-se que o material analisado é realmente o UNS S32750. Um esquema de corte nos tubos analisados é apresentado nas figuras 5.1 e 5.2. Como o tubo é extrudado, existe o alongamento dos grãos somente no sentido da extrusão, enquanto a face perpendicular à da extrusão, permanece com morfologia homogênea.

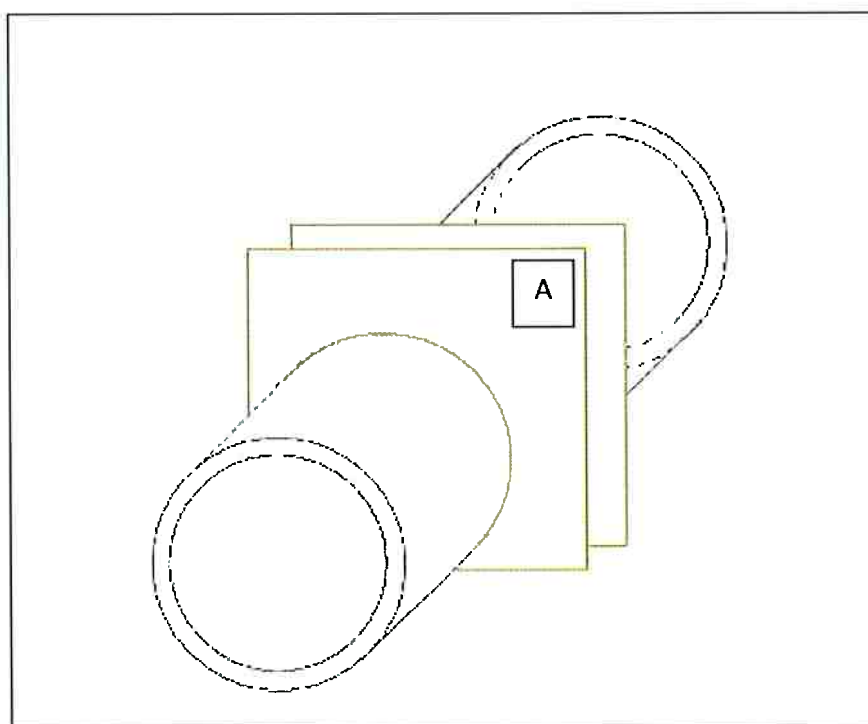
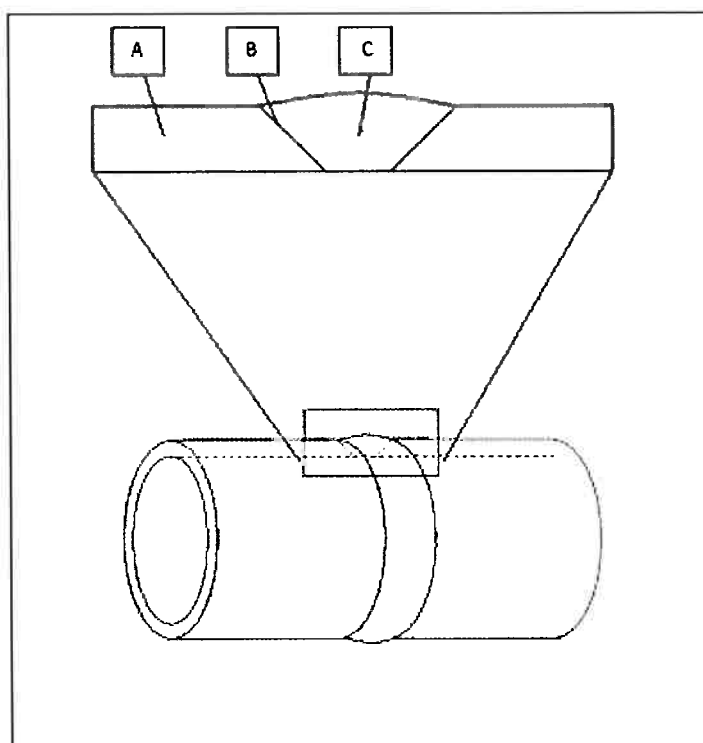


Figura 5.1: Esquema de tubo. A) seção analisada nos corpos de prova 1 e 2.



**Figura 5.2:** Esquema de tubo com cordão de solda, identificando as regiões analisadas nos corpos de prova C1, C2, C3 e C4. A) Metal de base; B) Zona afetada pelo calor (ZAC); C) Zona fundida.

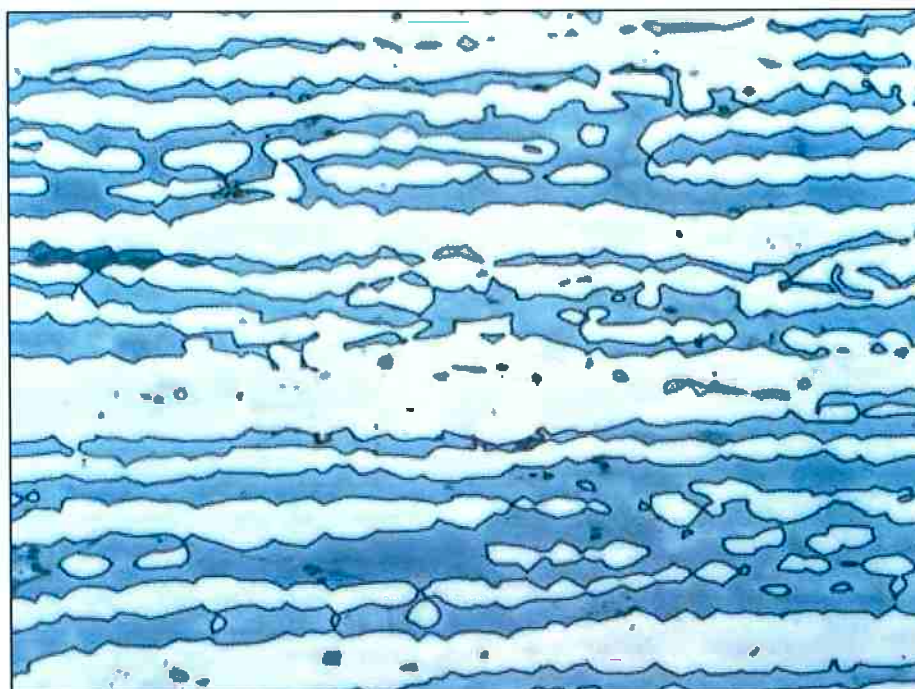
Para certificar que o material é de fato o UNS S32750, a tabela 5.1 mostra sua composição química apresentada pelo quantificador do MEV. A porcentagem em peso do Cr e do Ni presentes na composição média das fases é compatível com a composição aceitável do UNS S32750.

**Tabela 5.1:** Composição química do material analisado. A porcentagem em peso de Cr e Ni indicam que o material analisado se encaixa na composição do UNS S32750.

Elemento	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
N K	0.18	0.71	0.0006	1.1781	0.2591	1.0013
SiK	0.55	1.08	0.0027	1.1169	0.4449	1.0021
MoL	3.36	1.93	0.0245	0.9018	0.8072	1.0025
CrK	25.57	27.12	0.2832	0.9990	0.9855	1.1248
MnK	0.57	0.57	0.0056	0.9818	0.9928	1.0059
FeK	63.50	62.70	0.6111	1.0012	0.9542	1.0074
NiK	6.27	5.89	0.0572	1.0187	0.8959	1.0000

### 5.1.1 Metal de base

Nas imagens obtidas com o ataque de NaOH, visualizam-se duas colorações distintas, uma em tom azulado, outra em tom branco. Ao conferir com a norma A923 da ASTM, a fase com tom de azul é a ferrita, e a fase com tom branco é a austenita. Podem-se observar tais colorações na figura 5.3. Não foi detectada a presença de fases intermetálicas, que teriam coloração próxima do preto.



**Figura 5.3: Metal de base do corpo de prova C1. Ataque com NaOH. Aumento de 500x. Fase com coloração azul indica ferrita, enquanto coloração branca indica austenita.**

Na figura 5.6, não se consegue diferenciar tais colorações, portanto não se consegue afirmar quais dos grãos são de austenita e quais são de ferrita. Para tanto, fez-se um levantamento da composição química de cada fase, para então se saber qual delas é austenita e qual é a ferrita.

Nomeando na figura 5.6 os grãos em alto relevo de A e os demais de B, pode-se fazer um levantamento de suas composições químicas ainda desconhecidas. Os gráficos 5.4 e 5.5 e a tabela 5.2 mostram os dados coletados das

duas fases. Analisando-se a quantidade de Fe, Cr e Ni presentes em cada fase, indica que a fase A é a austenita pela presença de mais de 7% de Ni em peso em sua composição, enquanto a B é a ferrita.

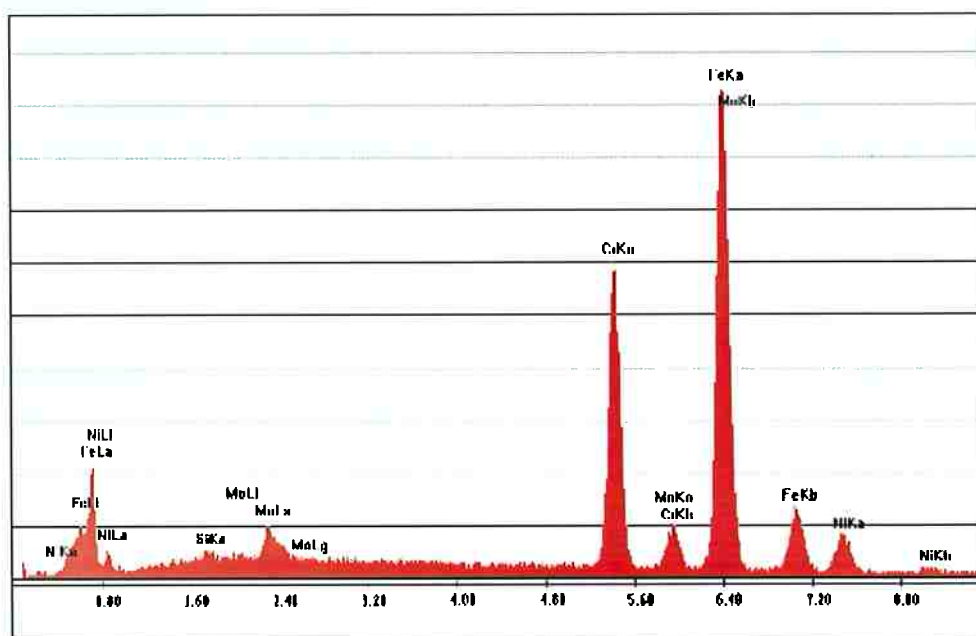


Figura 5.4: Gráfico de composição da fase A.

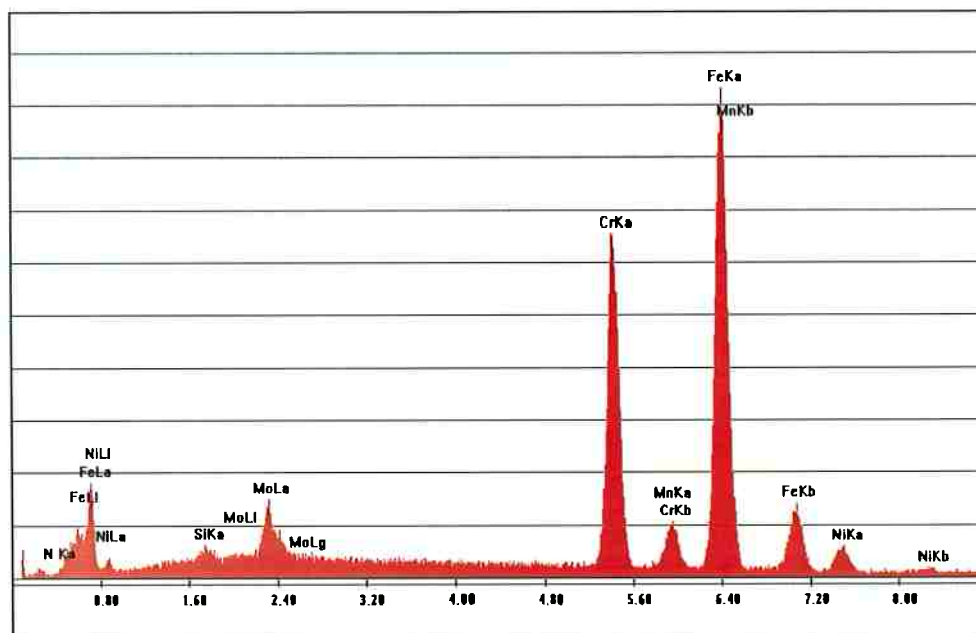


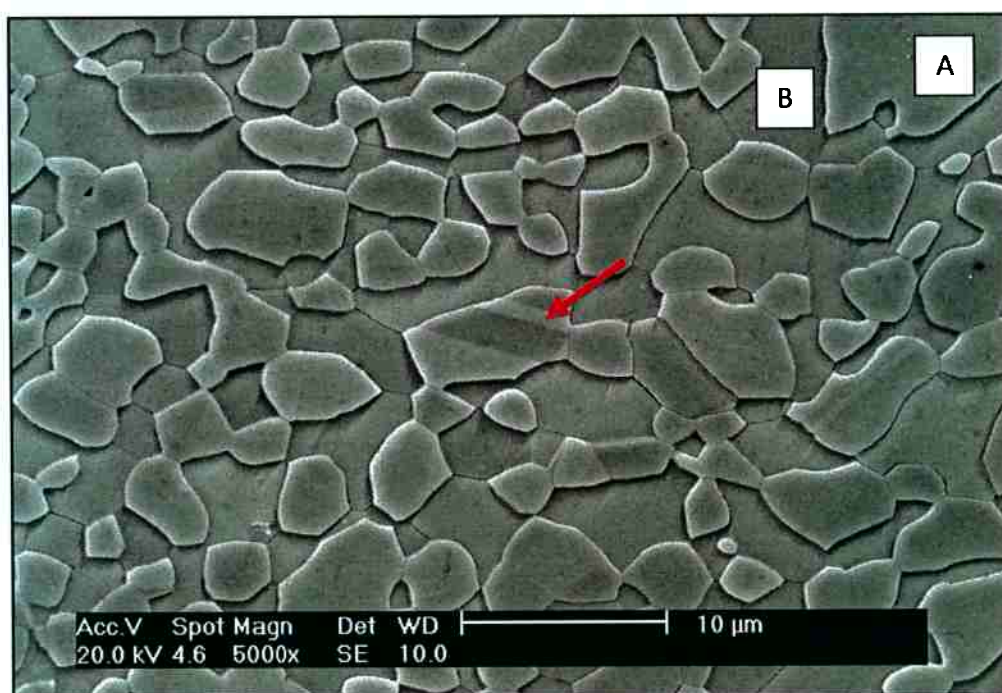
Figura 5.5: Gráfico de composição da fase B.



**Tabela 5.2: Composição química das fases A e B. Quantidade maior de Ni na composição da fase A indica que é a fase austenita, enquanto a fase B é a ferrita.**

Elem	Wt %	At %	Fase A			
			K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.38	0.75	0.0019	1.1165	0.4405	1.0019
MoL	2.63	1.52	0.0191	0.9015	0.8033	1.0024
CrK	24.64	26.28	0.2742	0.9986	0.9863	1.1295
MnK	0.35	0.35	0.0034	0.9815	0.9935	1.0075
FeK	64.11	63.66	0.6194	1.0009	0.9562	1.0094
NiK	7.88	7.45	0.0720	1.0184	0.8967	1.0000

Elem	Wt %	At %	Fase B			
			K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.56	1.11	0.0028	1.1184	0.4485	1.0023
MoL	4.36	2.53	0.0321	0.9032	0.8112	1.0026
CrK	27.18	29.05	0.2994	1.0004	0.9842	1.1185
MnK	0.28	0.28	0.0027	0.9833	0.9918	1.0045
FeK	62.76	62.44	0.6017	1.0027	0.9507	1.0057
NiK	4.86	4.60	0.0443	1.0203	0.8950	1.0000



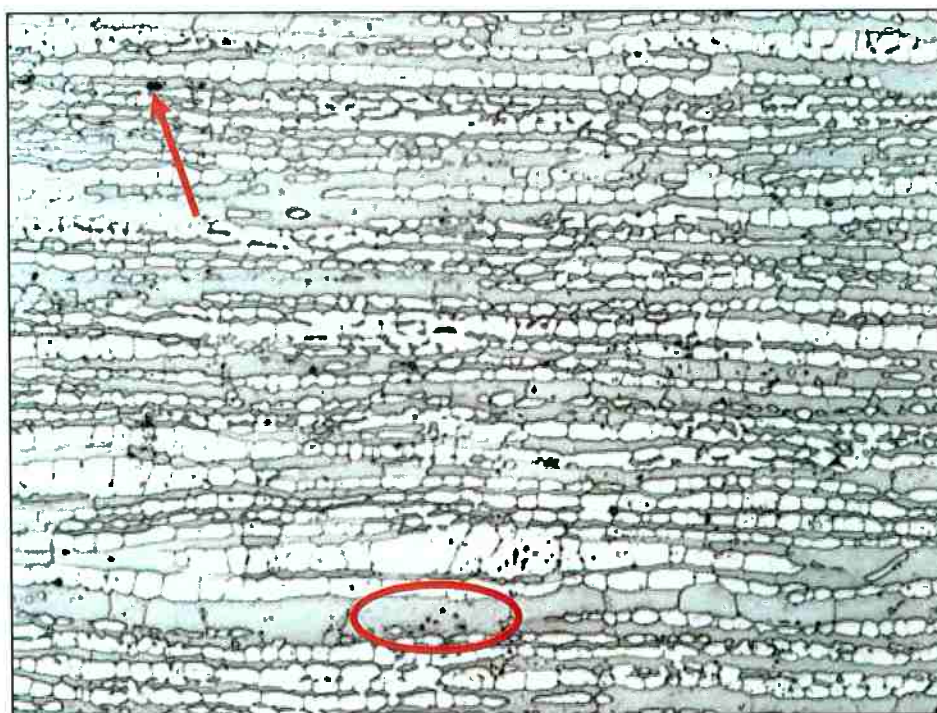
**Figura 5.6: Metal de base do corpo de prova 2, sem tratamento. Aumento de 5.000x. Seta indica macla na fase A, a fase em baixo relevo é nomeada de fase B.**

Ainda relacionado à figura 5.6, nota-se a presença de maclas principalmente na fase em alto relevo, identificada como austenita, conforme indicado por uma seta na figura.

Ao verificar as fotos do ataque realizado com ácido oxálico (figuras 5.7, 5.8 e 5.11), nota-se que há um crescimento de fases diferentes das presentes no metal sem tratamento, e este crescimento aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Na figura 5.7, os pontos pretos indicados pelas setas não são fases intermetálicas nem defeitos no material original. Ao se analisar no microscópio óptico nota-se que o ponto preto possui relevo, enquanto que ao ser analisado no MEV, possui coloração branca, descartando sua relevância à análise. Estes pontos são relacionados pela ineficiência na limpeza da superfície das amostras causadas pelos equipamentos utilizados serem antigos e pouco precisos.

Ainda relacionando alguns problemas encontrados para realizar as micrografias, o microscópio óptico utilizado não possuía uma régua de escala impressa nas fotos tiradas, impossibilitando sua colocação nas micrografias.



**Figura 5.7: Metal de base do corpo de prova C1. Aumento 200x, ataque em ácido oxálico. A seta e a área circundada indicam os pontos pretos mencionados no texto, irrelevantes à análise do material.**

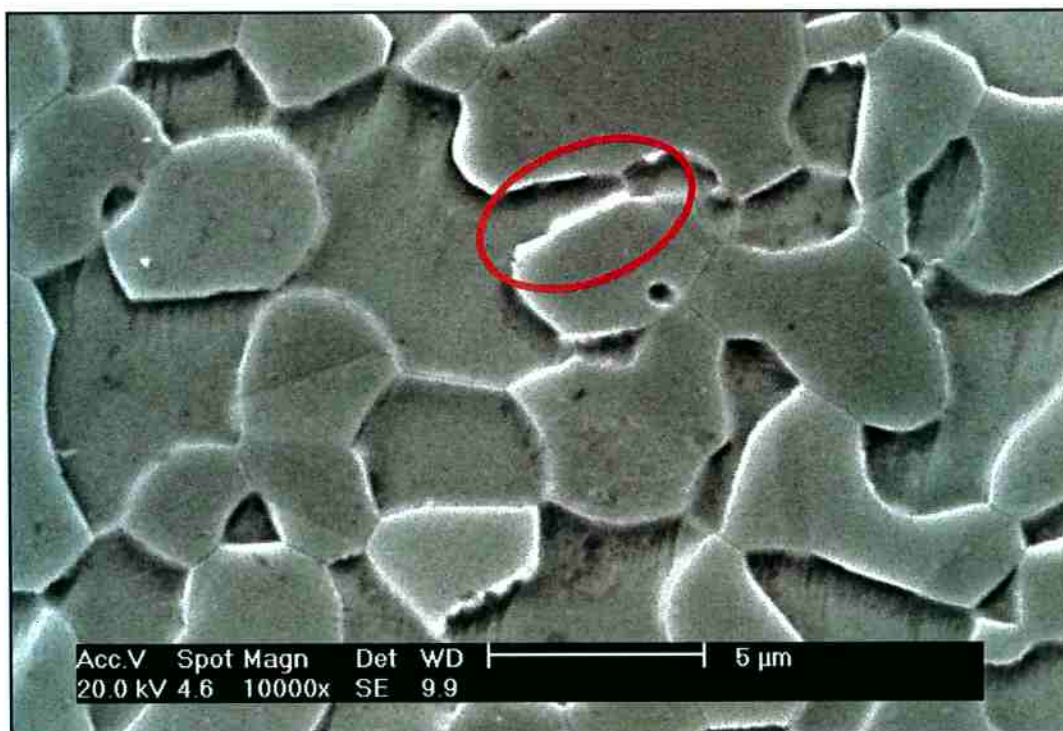
Comparativamente com a figura 5.7, na figura 5.8 percebe-se que nos contornos de grão, principalmente da ferrita com a austenita, há uma coloração mais escura que a encontrada na ferrita, assim como encontrada na figura 5.9. Há a possibilidade de ser uma fase intermetálica, porém ainda não é certo devido à possibilidade de manchamento por lavagem incorreta da amostra após o ataque.

Ao se analisar a fotografia tirada no MEV da amostra do metal de base que sofreu o mesmo tratamento térmico, nota-se que realmente é uma fase intermetálica pela diferença de coloração no contorno de grão. Porém, como todas as fases intermetálicas possuem coloração branca na fotografia, não se sabe qual a natureza da fase intermetálica.



**Figura 5.8: Metal de base do corpo de prova C2. Aumento 200x. Ataque em ácido oxálico. Nota-se contornos de grão mais escuros na interface austenita/ferrita.**

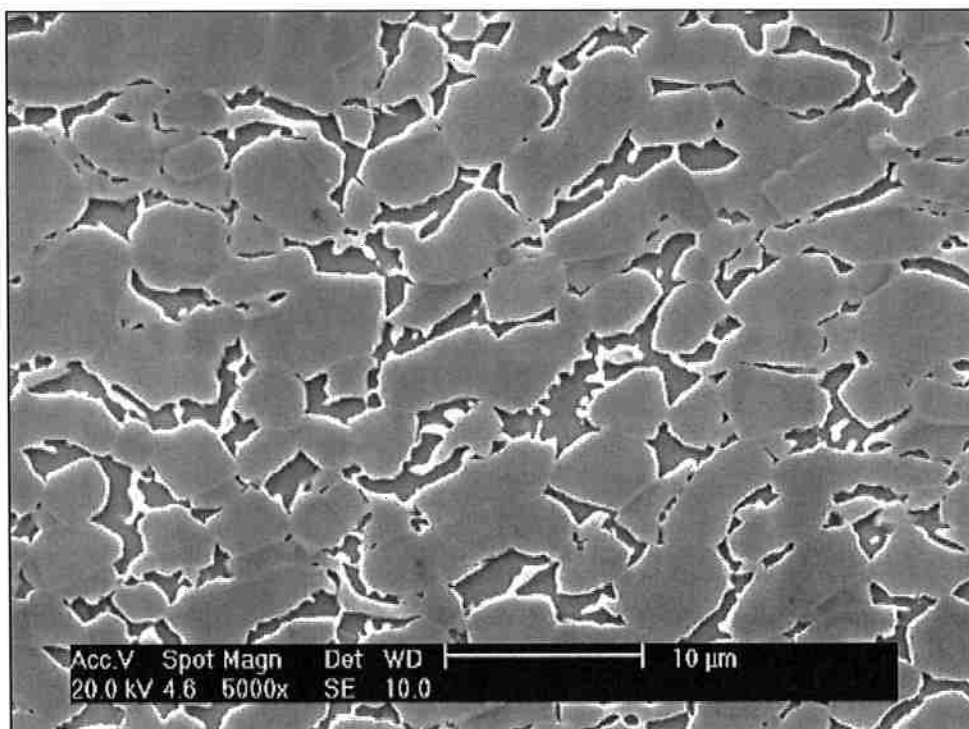




**Figura 5.9:** Metal de base do corpo de prova C2. Ataque em ácido oxálico, fotografia tirada no MEV, com elétrons secundários. Aumento 10.000x. Região circulada aponta fase intermetálica no contorno de grão. Setas indicam maclas na austenita.

A região circulada na figura 5.9 é um exemplo do citado anteriormente, e esta estrutura será melhor exibida mais adiante na zona fundida. O que é esperado encontrar no corpo de prova C2 não é fase sigma, pois com este tratamento o corpo de prova não atingiu a curva de formação de fase sigma dada pela figura 2.9, mas sim, nitretos que também interferem na integridade da microestrutura tanto em caráter químico quanto físico.

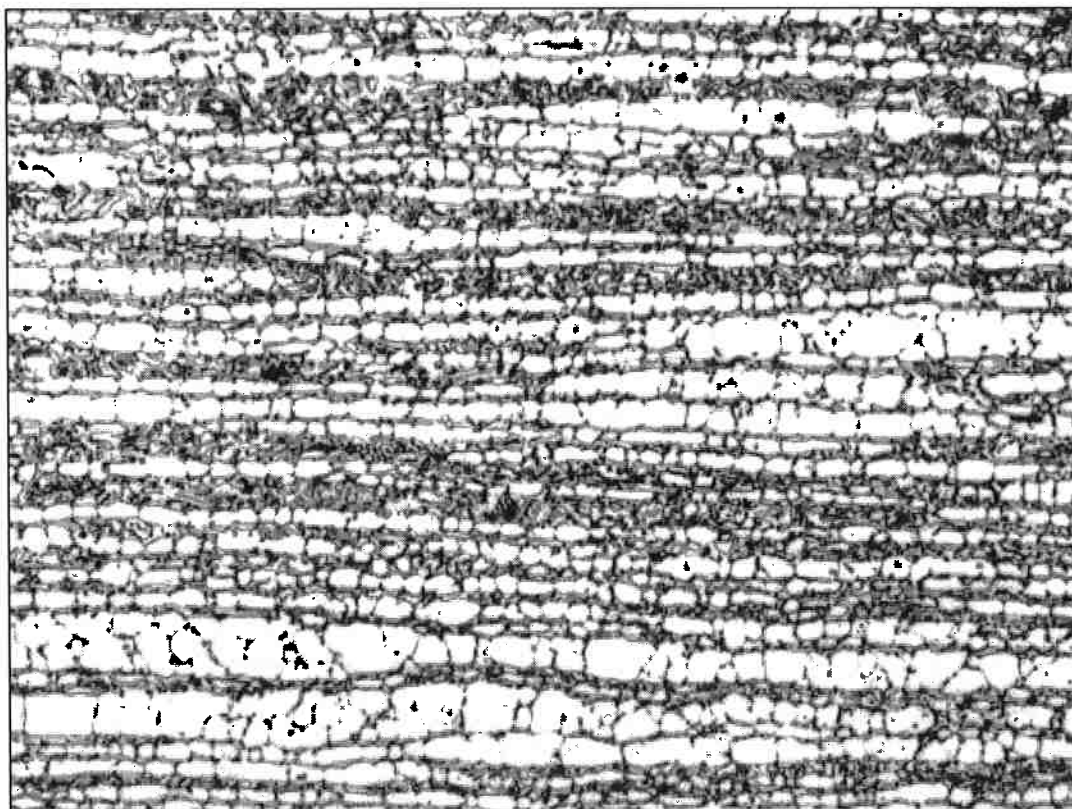
Com relação ao corpo de prova C3, ao se observar algumas fotos tiradas no MEV como a figura 5.10, percebe-se que o crescimento de uma fase se dá preferencialmente no contorno de grão da interface austenita/ferrita. Isso pode ser decorrente da diferença de concentração entre as fases, o que facilita sua formação.



**Figura 5.10: Metal de base do corpo de prova C3. Aumento 5.000x. Morfologia da fase intermetálica criada pelo tratamento térmico.**

O crescimento desta fase aparenta ter comportamento dendrítico, porém este crescimento continua ao se estender o tempo de tratamento térmico como mostrado no corpo de prova C4, e a estrutura obtém caráter lamelar. Esta estrutura lamelar não é encontrada no metal de base, mas é encontrada principalmente na zona fundida do cordão de solda.

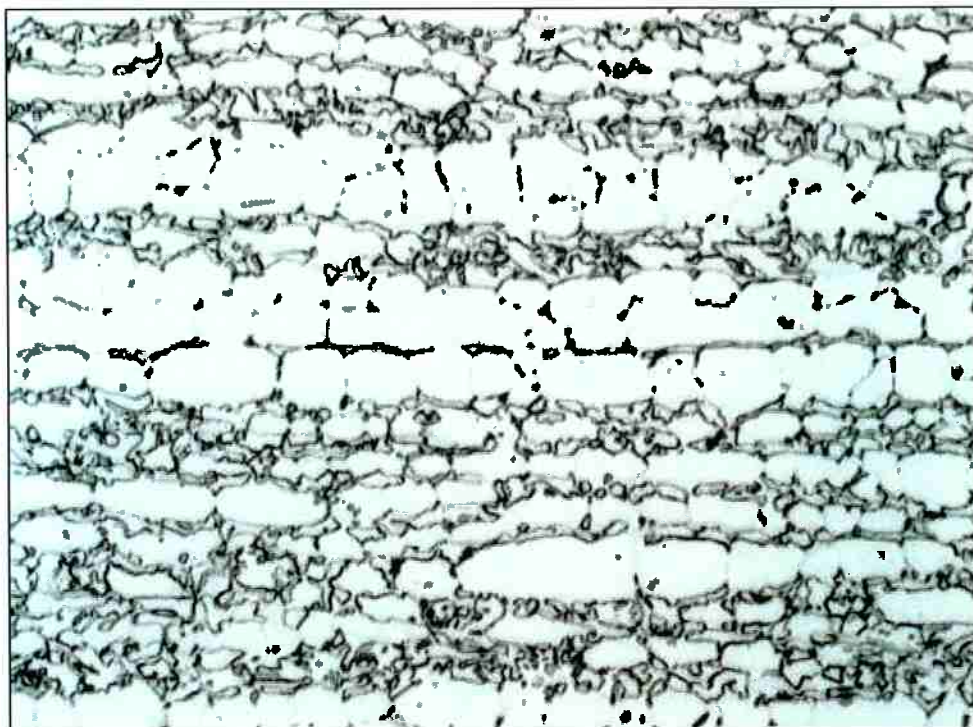
A figura 5.12 mostra uma visão ampliada da figura 5.11. A fase anteriormente identificada como ferrita mostra uma morfologia diferente das demais figuras, indicando a possível transformação de fases mostrada anteriormente na seção 2.5.3, mas para comprovar tal transformação, deve-se realizar uma análise química da região.



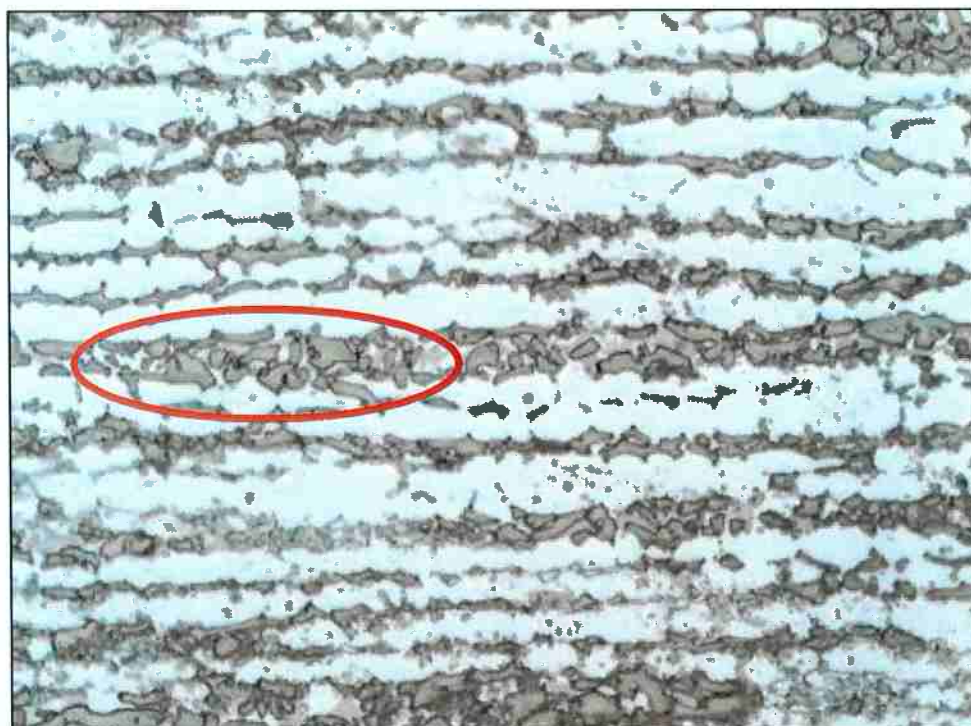
**Figura 5.11: Metal de base do corpo de prova C4. Aumento 200x. Ataque em ácido oxálico.**

A figura 5.13 mostra pelo ataque colorido, que a ferrita possui grande quantidade de uma fase que é marcada pela coloração marrom, indicativo de fase intermetálica. A coloração desta fase alterada já indica a possibilidade de ser uma fase intermetálica, visto que tem coloração escura (tendendo ao preto). Juntando-se ao fato que o tratamento térmico foi realizado a 800°C e 2h, com base no gráfico de formação de fases intermetálicas no metal analisado, a probabilidade de tal fase ser a fase sigma aumenta.





**Figura 5.12:** Metal de base do corpo de prova C4. Aumento 500x. Ataque em ácido oxálico. Morfologia da ferrita é diferente dos demais corpos de prova.



**Figura 5.13:** Metal de base do corpo de prova C4. Aumento 500x. Ataque em NaOH. Região circulada mostra a presença de ferrita, com grande presença de fase intermetálica.

Para se certificar que a fase intermetálica criada pelo tratamento térmico é a fase sigma, o levantamento da composição química foi realizado para se averiguar se sua composição bate com a exposta na seção 2.5.3.

**Tabela 5-3. Composição química da fase intermetálica encontrada no corpo de prova C4.**

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.55	1.09	0.0028	1.1209	0.4567	1.0028
MoL	6.92	4.04	0.0515	0.9055	0.8200	1.0029
CrK	30.52	32.87	0.3304	1.0029	0.9808	1.1007
MnK	0.52	0.53	0.0051	0.9857	0.9891	1.0040
FeK	57.25	57.41	0.5455	1.0052	0.9433	1.0049
NiK	4.25	4.06	0.0390	1.0229	0.8969	1.0000

No que concernem os elementos Cr, Ni e Mo, sua porcentagem em peso foi dentro do esperado para a fase sigma. Juntando-se aos fatos anteriormente expostos, conclui-se que a fase encontrada na ferrita é a fase sigma.

Nota-se que, apesar da existência de fases intermetálicas no metal de base, sua microestrutura permanece homogênea e sem a presença de ilhas de fase sigma, como será visto mais adiante. Não foi encontrada a presença de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  no metal de base.

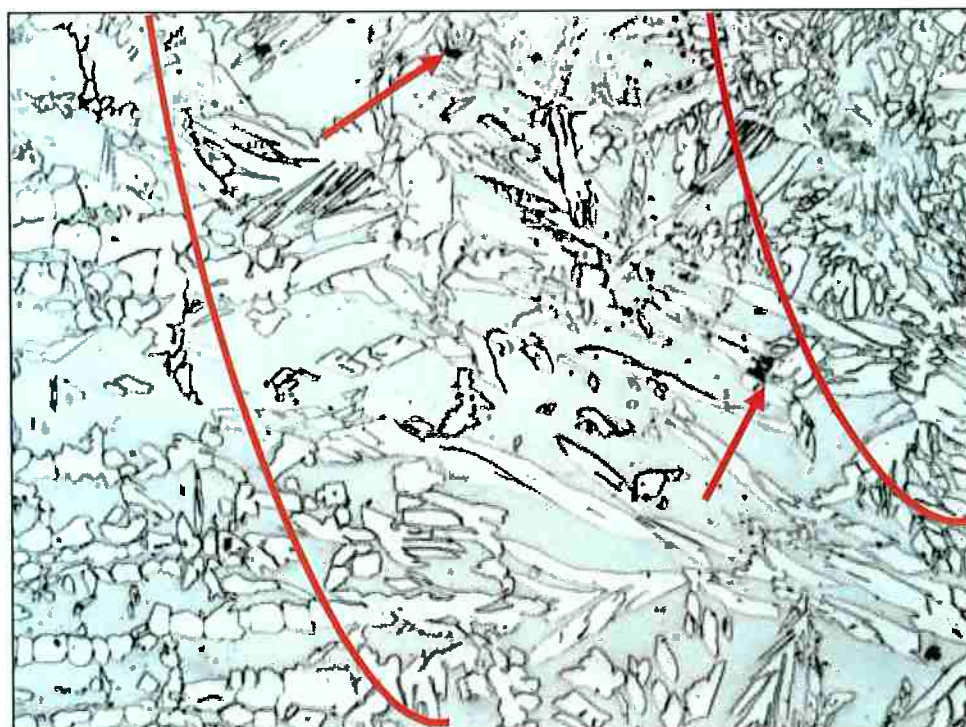
### **5.1.2 Zona afetada pelo calor**

Percebe-se uma grande mudança na morfologia das fases ao se aproximar da zona fundida em todas as amostras, porém, com a mudança do tratamento térmico, notam-se algumas variações.

No corpo de prova C1, onde não sofreu tratamento térmico, nota-se na figura 5.14 o aumento da fase ferrítica e o alongamento dos grãos de fase austenítica, comparado tanto com o metal de base quanto com a zona fundida. Como o metal de adição possui composição diferente do metal de base, tem-se a alteração da



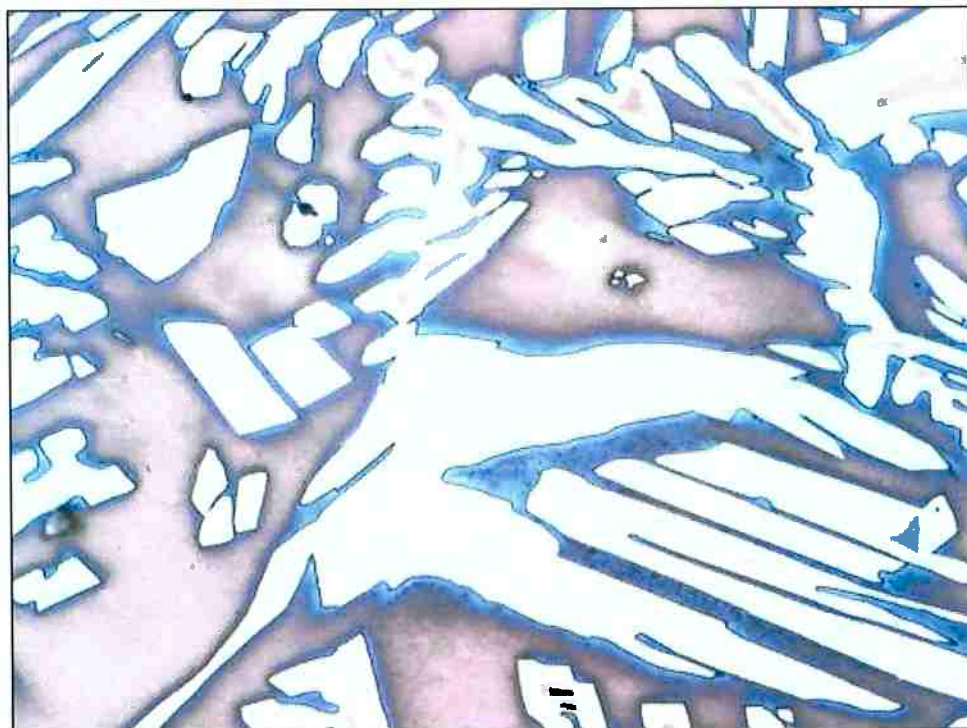
microestrutura. Novamente há presença de pontos escuros na micrografia causados pela má remoção do ácido oxálico da superfície.



**Figura 5.14: Zona afetada pelo calor do corpo de prova C1. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico. Pontos pretos indicados pelas setas apontam má remoção do ácido oxálico após ataque. Região delimitada pelos arcos dá o comprimento da ZAC.**

Com relação ao ataque com NaOH, a diferença de composição química e de microestrutura interferiram no ataque que as amostras sofreram. Apesar do metal de base ter colorido quase uniformemente a ferrita com coloração azul, a ZAC e a zona fundida continuaram com fases com coloração marrom tendendo ao violeta, conforme mostrada na figura 5.15.

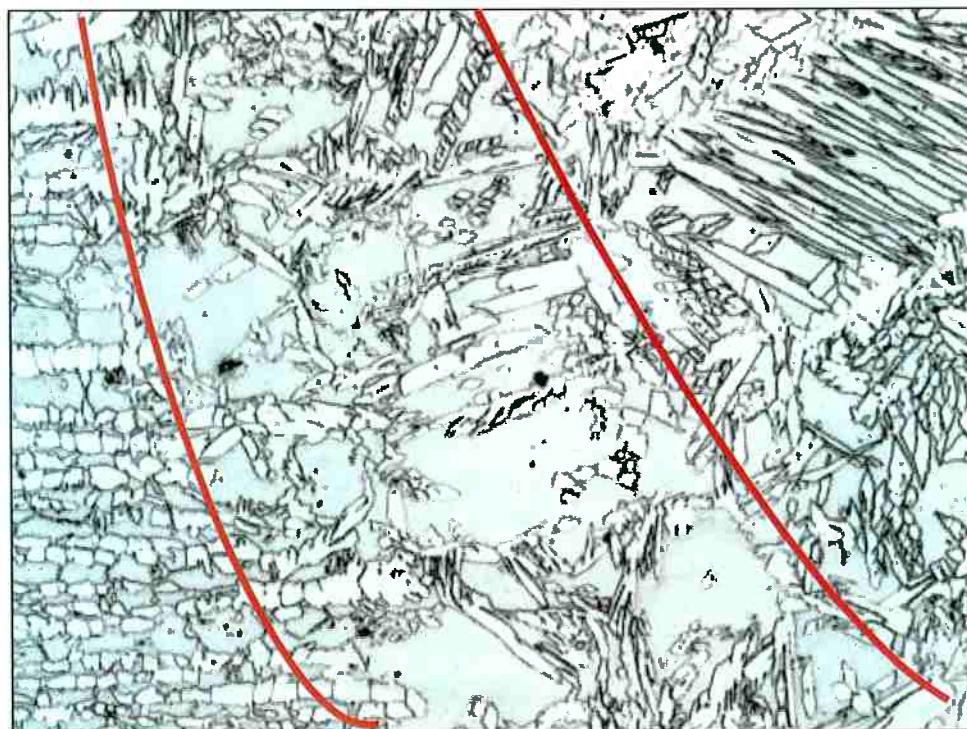
Nota-se que o alongamento da fase austenítica se dá preferencialmente no sentido da solidificação do metal ao terminar o processo de soldagem, ou seja, iniciando-se no metal de base e terminando na zona fundida. Como há diferença de composição no material pela presença de duas fases, pode haver diferença na velocidade de solidificação, alterando assim a direção do crescimento da fase austenítica.



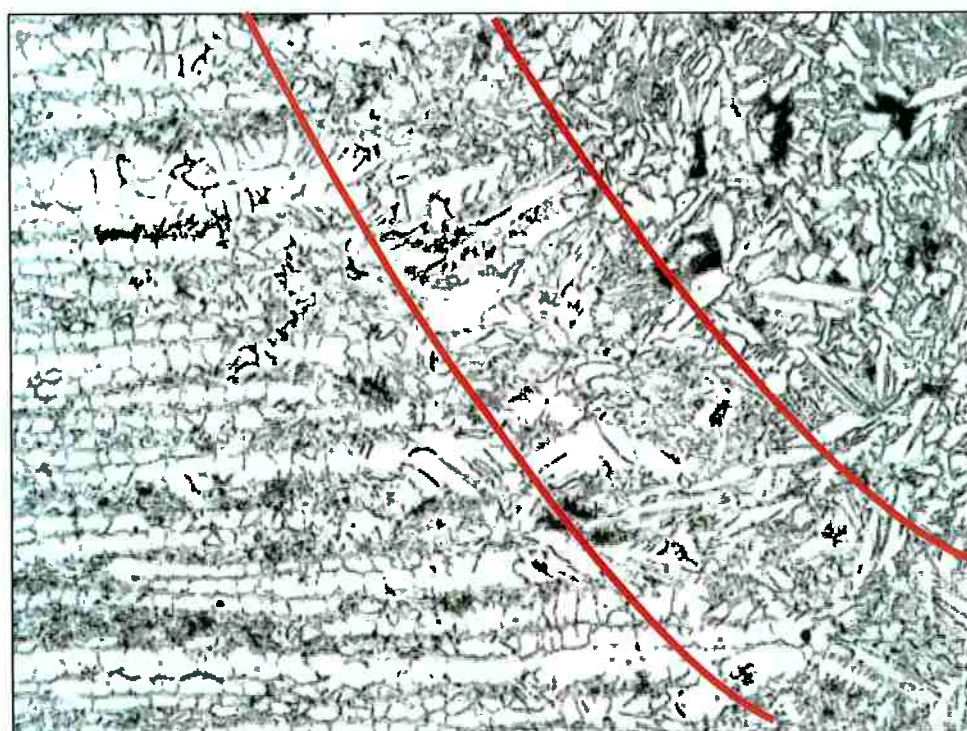
**Figura 5.15: Zona afetada pelo calor do corpo de prova C1. Aumento de 500x. Ataque com NaOH.**

Com a evolução do tratamento térmico, nota-se a diminuição da ZAC e a homogeneização da sua microestrutura, aumentando a presença da austenita, diminuindo a presença da ferrita e reduzindo o perfil alongado dos grãos da austenita. Nas figuras 5.14, 5.16 e 5.17 observa-se esta modificação.



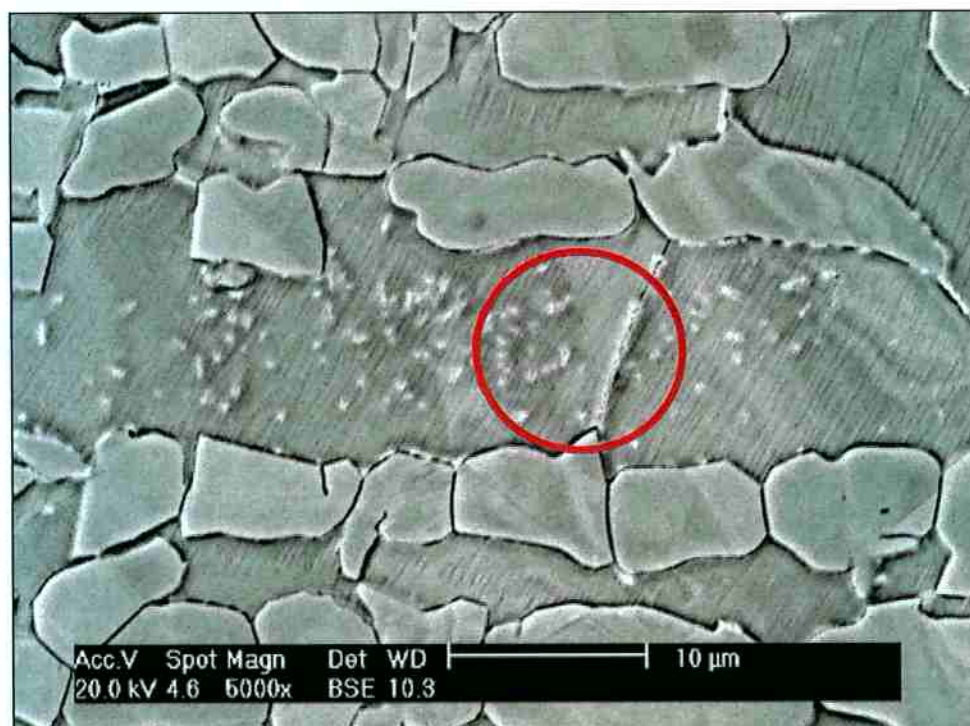


**Figura 5.16:** Zona afetada pelo calor do corpo de prova C2. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico. Região delimitada pelos arcos dá o comprimento da ZAC.



**Figura 5.17:** Zona afetada pelo calor do corpo de prova C4. Aumento de 200x. Ataque com ácido oxálico. Região delimitada pelos arcos dá o comprimento da ZAC.

Ao se observar as regiões próximas da ZAC do corpo de prova C2, ainda no metal de base, encontram-se pontos claros dentro da fase ferrítica, porém não se apresentam da mesma maneira que a fase sigma tampouco como os nitretos. Para certificar-se que não são inclusões, nem ácido oxálico cristalizado na superfície, foram tiradas fotos com elétrons retroespalhados e secundários, mostrada pela figura 5.18.



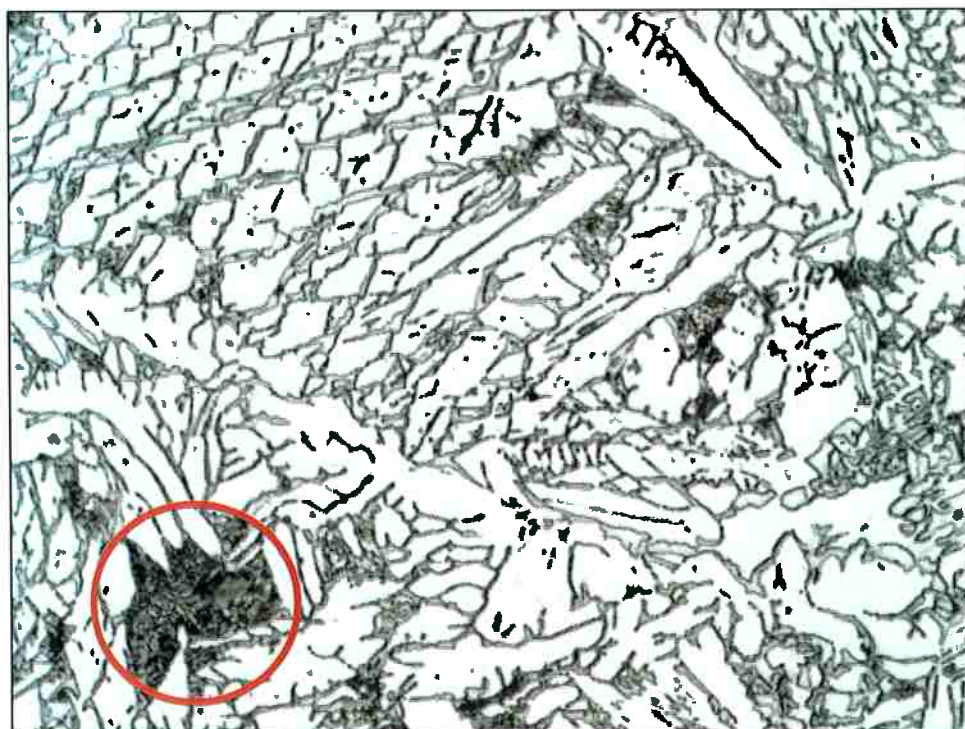
**Figura 5.18: Metal de base próximo à ZAC do corpo de prova C2. Aumento de 5.000x. Fotografia tirada com MEV e elétrons retroespalhados. Região circulada mostra fase com aspecto granulado na ferrita e nos contornos de grão.**

Nota-se na mesma figura, que algumas variações de coloração são apresentadas mesmo no MEV. Como as fases já foram identificadas, tal coloração é apenas interferência do ataque com ácido oxálico, e não uma outra fase. Observa-se isto principalmente na figura 5.18, mais especificamente do lado direito da região circulada. Este manchamento pode ser proveniente do secamento da superfície ou até mesmo da lavagem da amostra após o ataque.

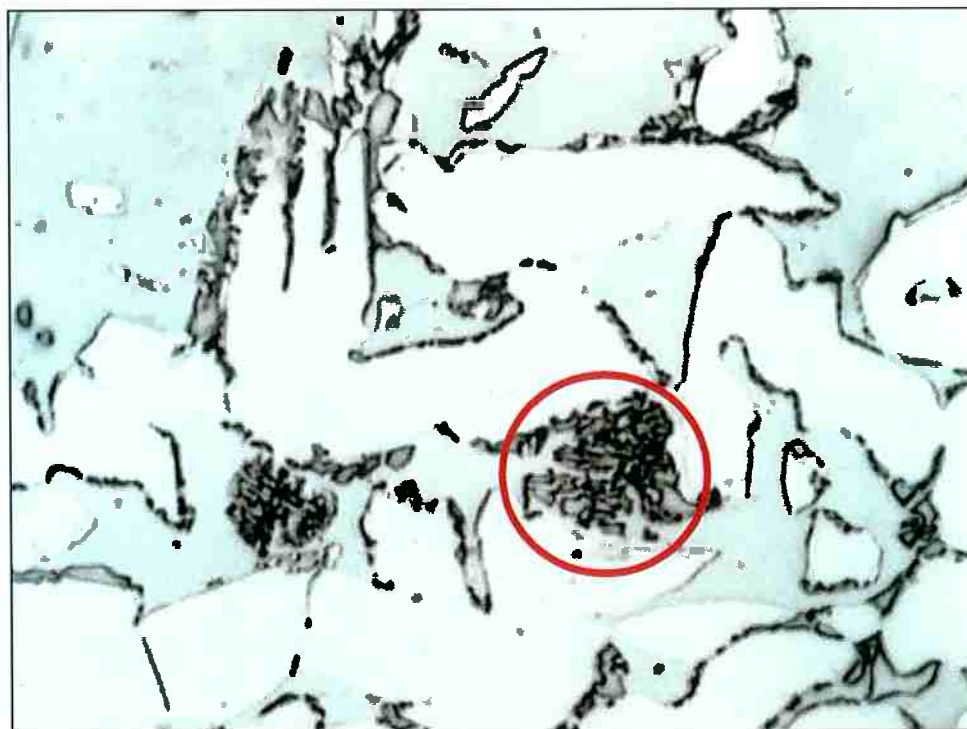


Na ZAC e na zona fundida, encontram-se os mesmos pontos na ferrita, agora com formas de agulha e com coloração mais branca que as formações vistas anteriormente. Com a superfície mais exposta, consegue-se fazer um levantamento de sua composição química, para se saber qual é a fase intermetálica que está se criando ao se aproximar da zona fundida.

Quando o tratamento térmico atinge a temperatura de 800°C, como é o caso dos corpos de prova C3 e C4, verifica-se a formação de fase intermetálica, identificada como sendo fase sigma. O início da sua formação ocorre nas interfaces ferrita-austenita conforme identificado na seção 5.1.1, porém com velocidade maior que a anterior, já apresentando o caráter lamelar esperado. As figuras 5.19 e 5.20 mostram este caráter lamelar.



**Figura 5.19:** Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento de 500x. Ataque com ácido oxálico. Região circulada indica grande presença de fase sigma.



**Figura 5.20:** Zona fundida do corpo de prova C3. Aumento de 1000x. Ataque com ácido oxálico. Região circulada mostra o formato lamelar da fase sigma.

### 5.1.3 Zona fundida

Na Zona Fundida (ZF), pode-se observar claramente que a morfologia da solda é bem diferente do metal de base, alterando assim a sua resistência mecânica e química.

No corpo de prova C1, com a solda sem ter sofrido nenhum tratamento térmico, percebe-se que a fase austenítica aparece em maior quantidade que no metal de base. Seu crescimento se dá de maneira competitiva, formando grãos pequenos, com formato losangular, seguindo o padrão da rede ferrítica. As figuras 5.21 a 5.23 mostram essa formação.

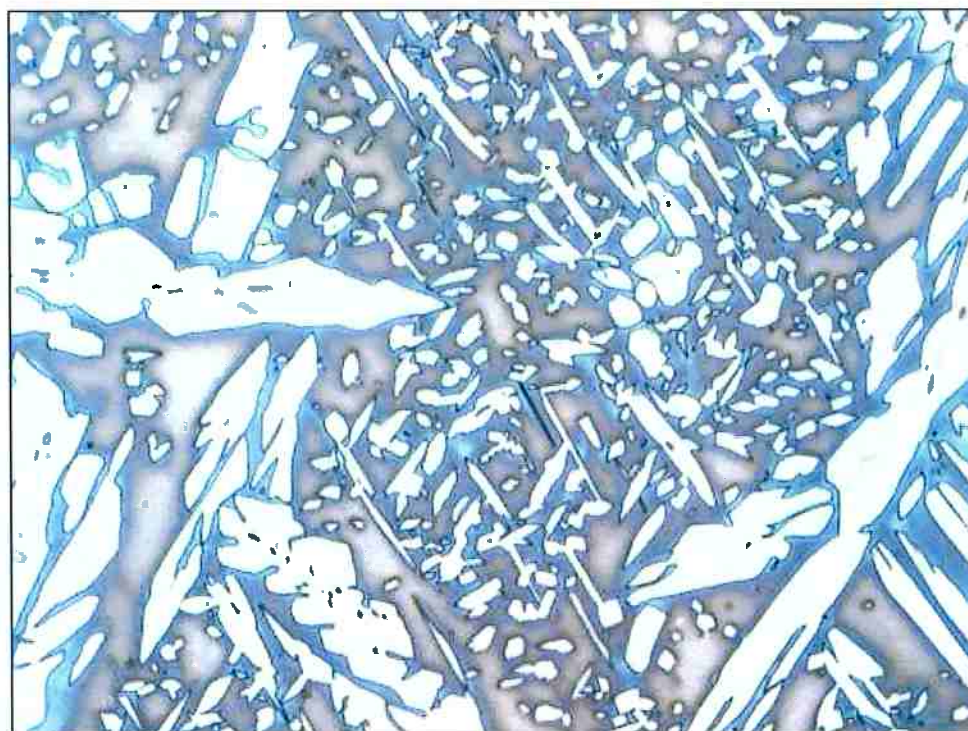




**Figura 5.21.** Zona fundida do corpo de prova C1. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico. As cruzes mostram o padrão de crescimento da austenita.



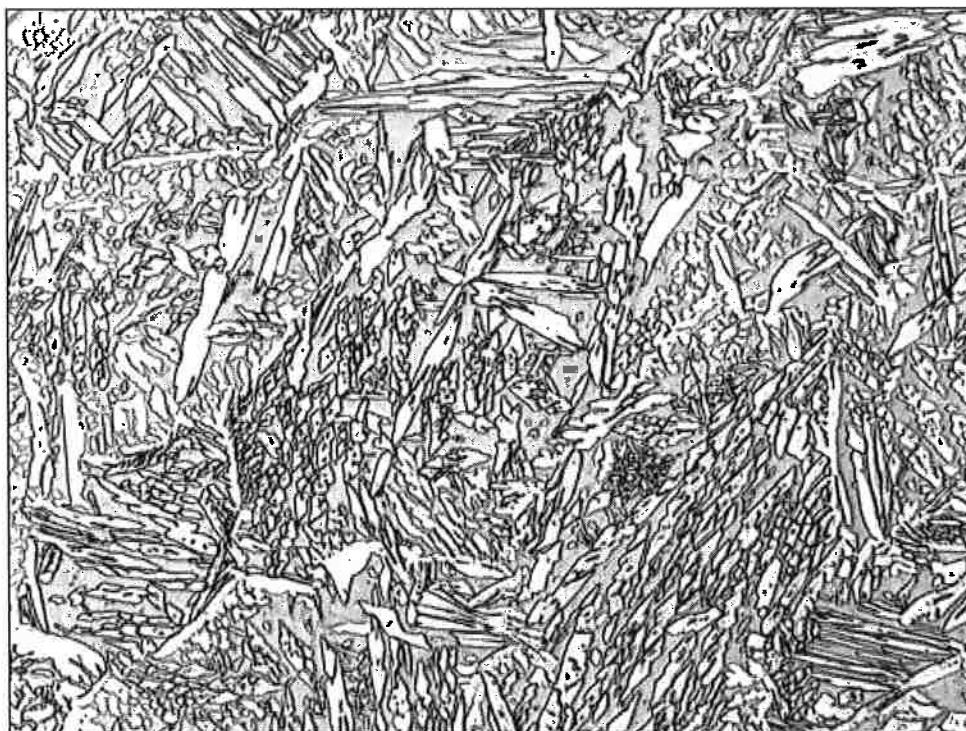
**Figura 5.22:** Zona fundida do corpo de prova C1. Aumento 500x. Ataque com ácido oxálico. Crescimento da austenita altera o formato da mesma, dando um formato losangular.



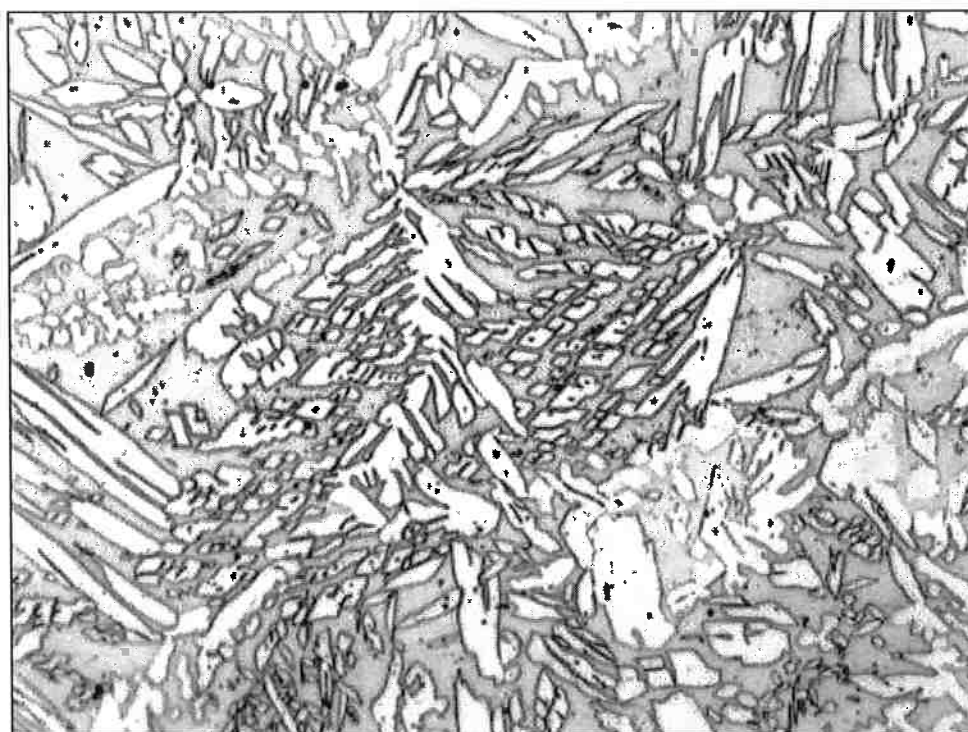
**Figura 5.23: Zona fundida do corpo de prova C1. Aumento 500x. Ataque com NaOH. Nota-se com clareza o padrão de crescimento da austenita na zona fundida.**

No corpo de prova C2, com o ataque em ácido oxálico não se consegue notar muita diferença morfológica do corpo de prova C1, conforme exposto nas figuras 5.24 a 5.26. Nota-se, porém, pontos pretos distribuídos na fase ferrítica. Analisados no MEV, estes pontos são iguais àqueles encontrados na ZAC, que seriam carbonetos.

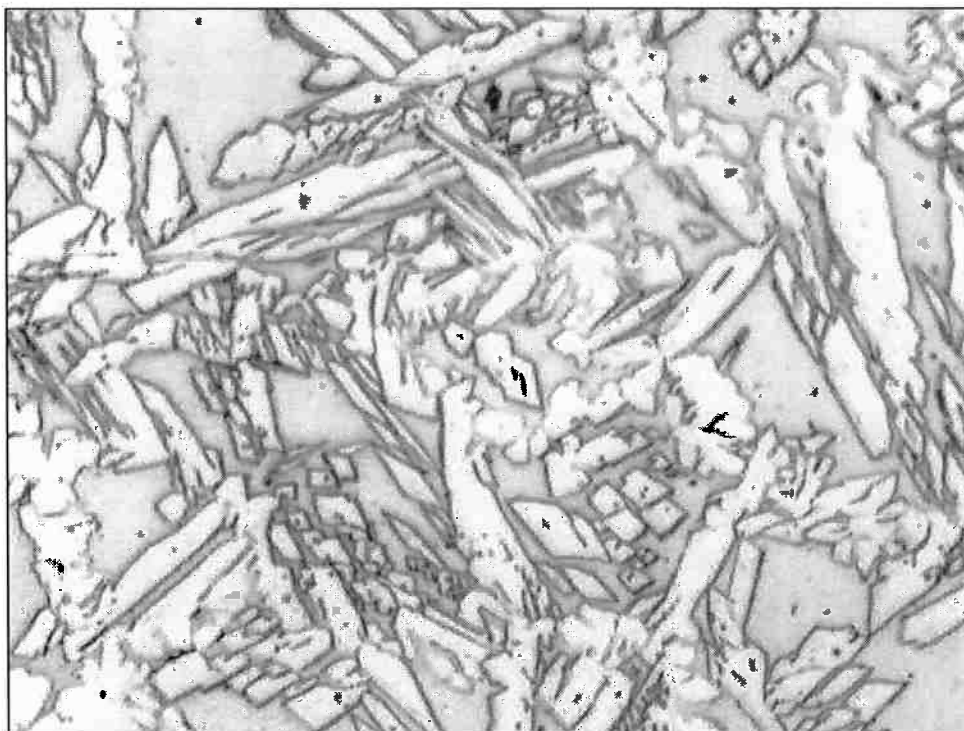




**Figura 5.24:** Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 100x. Ataque com ácido oxálico.



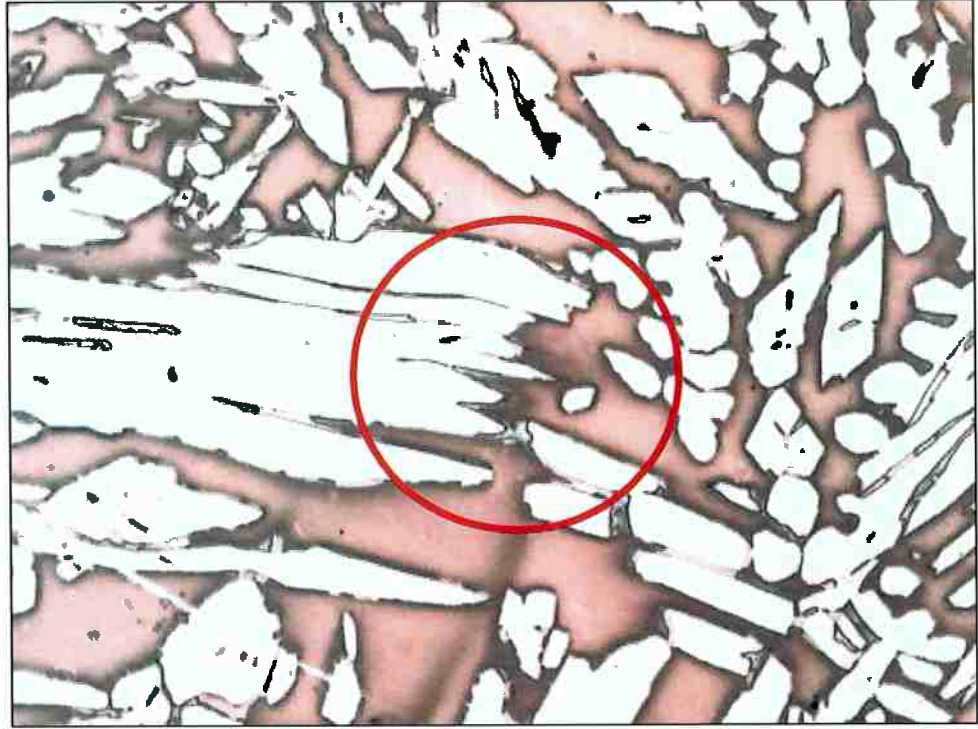
**Figura 5.25:** Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 200x. Ataque com ácido oxálico.



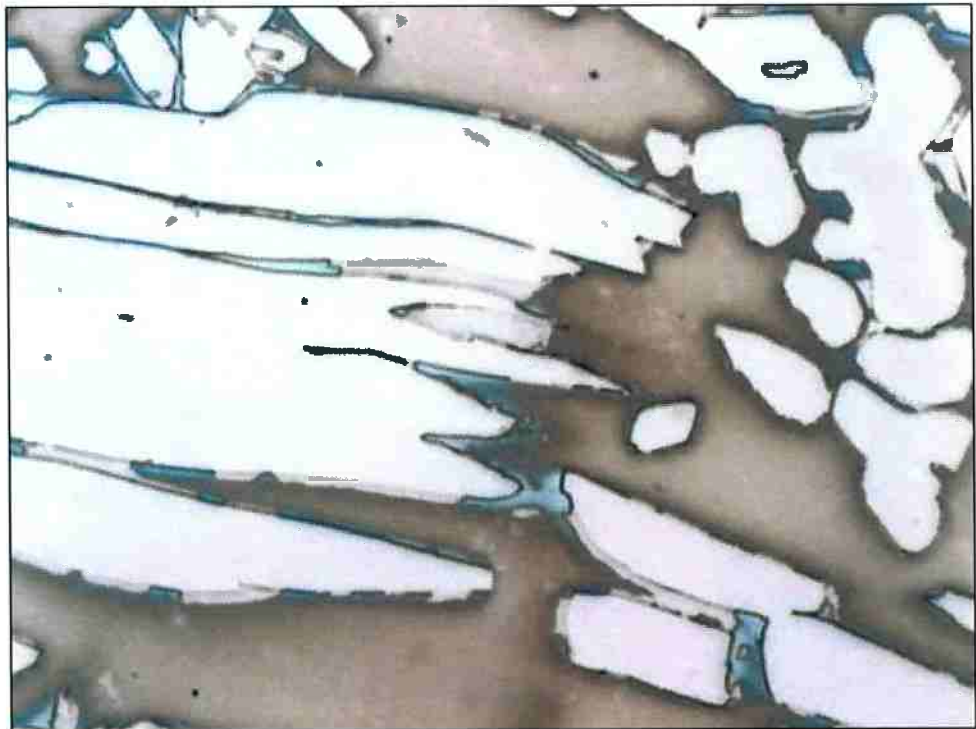
**Figura 5.26: Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 500x. Ataque com ácido oxálico.**

Com a figura 5.27, percebe-se que a interface do grão austenítico apresenta uma morfologia descontínua. Ao se aproximar mais de uma determinada região da figura, apresentada na figura 5.28, percebe-se uma fase com coloração preta nos contornos de grão, e pequenos grãos de uma fase desconhecida. Ao se fazer um levantamento da composição, novamente se identificou no metal de base como sendo nitretos de cromo, pela quantidade de elementos, nitretos do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Este tipo de nitreto é bastante comum na zona fundida devido ao fato do metal de adição possuir maior quantidade de nitrogênio, para garantir que o metal da zona fundida e o metal de base possuam teor de N equivalente. Assim, o metal de adição deve ter mais N, pois ao atingir o ponto de fusão do metal de adição, o N se desprende do metal líquido e vai para a superfície, onde haverá difusão para o meio.



**Figura 5.27:** Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 500x. Ataque com NaOH. Fase com coloração preta nos contornos de grão.



**Figura 5.28:** Zona fundida do corpo de prova C2. Aumento 1000x. Ataque com NaOH. Pequenos grãos de uma fase identificada como nitretos na interface.

Já no corpo de prova C3, nota-se a intensificação da presença da fase sigma na ferrita sem alterar a morfologia da austenita, e agora já apresentando um caráter lamelar, indicado na figura 5.29. Conforme as composições apresentadas na tabelas 5.5, percebe-se que ao se criar a fase sigma, o Ni pertencente anteriormente à ferrita da microestrutura, passa agora para a fase ferrítica, dando início à formação de austenita secundária. Esta transformação não pode ser observada no corpo de prova C3, devido seu curto período de tratamento térmico.

**Tabela 5-4: Composição química das fases presentes na zona fundida.**

**Austenita**

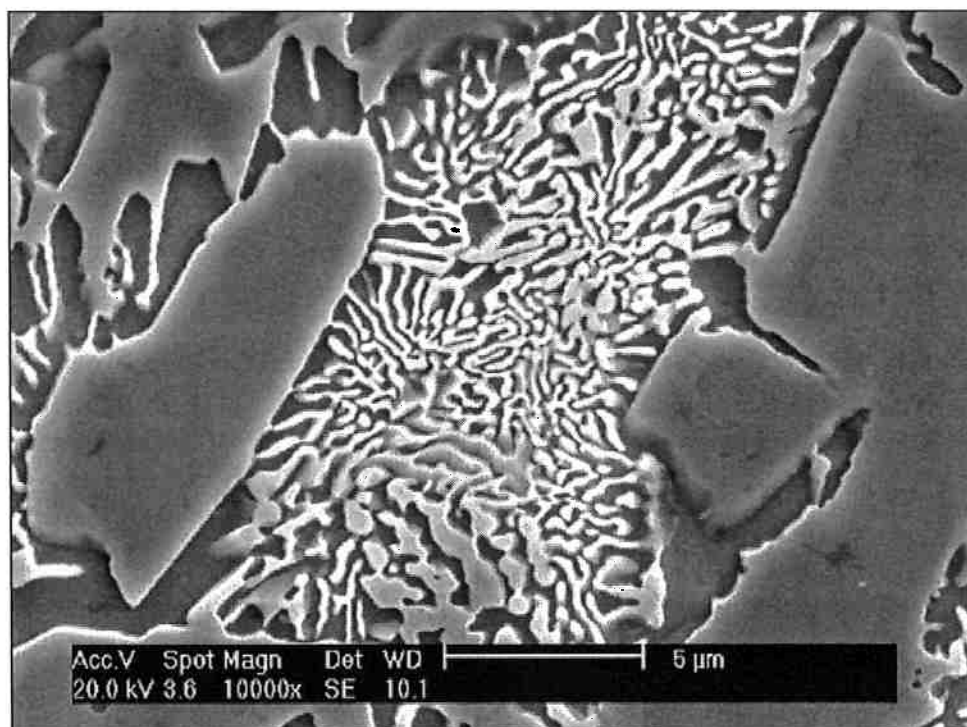
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.40	0.79	0.0020	1.1167	0.4410	1.0019
MoL	2.82	1.63	0.0205	0.9017	0.8035	1.0024
CrK	24.23	25.86	0.2694	0.9988	0.9860	1.1294
MnK	0.72	0.73	0.0071	0.9816	0.9932	1.0077
FeK	63.79	63.39	0.6168	1.0010	0.9568	1.0097
NiK	8.04	7.60	0.0735	1.0185	0.8971	1.0000

**Sigma**

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.55	1.09	0.0028	1.1209	0.4567	1.0028
MoL	6.92	4.04	0.0515	0.9055	0.8200	1.0029
CrK	30.52	32.87	0.3304	1.0029	0.9808	1.1007
MnK	0.52	0.53	0.0051	0.9857	0.9891	1.0040
FeK	57.25	57.41	0.5455	1.0052	0.9433	1.0049
NiK	4.25	4.06	0.0390	1.0229	0.8969	1.0000

**Ferrita**

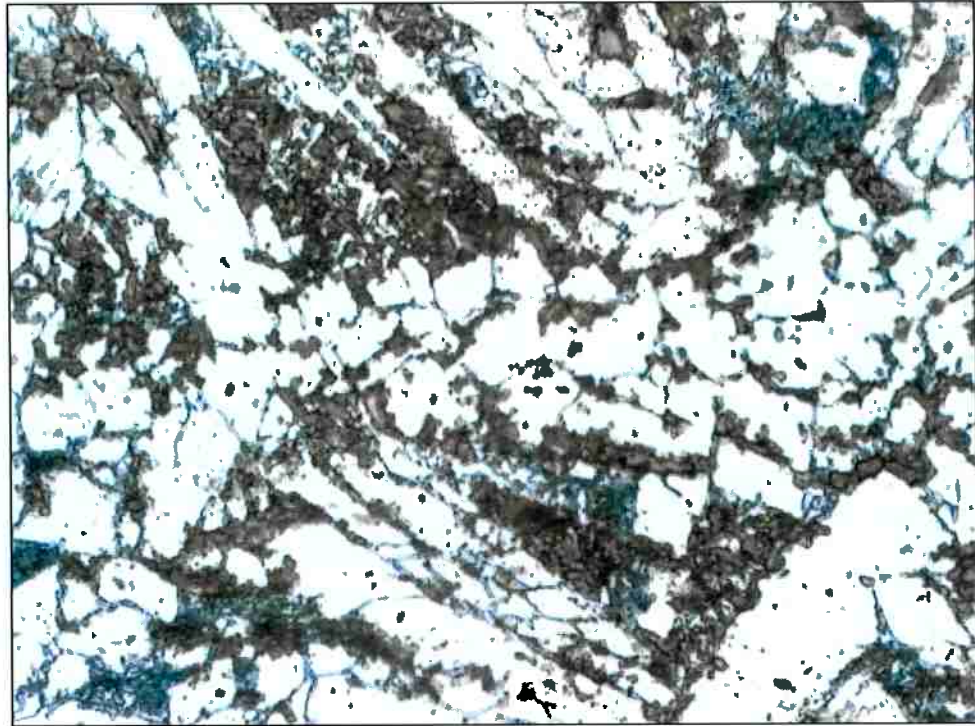
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	0.42	0.84	0.0021	1.1174	0.4433	1.0021
MoL	3.41	1.97	0.0249	0.9023	0.8065	1.0025
CrK	25.88	27.63	0.2862	0.9995	0.9853	1.1230
MnK	0.66	0.66	0.0064	0.9823	0.9927	1.0066
FeK	62.67	62.31	0.6036	1.0017	0.9535	1.0083
NiK	6.96	6.59	0.0636	1.0193	0.8963	1.0000



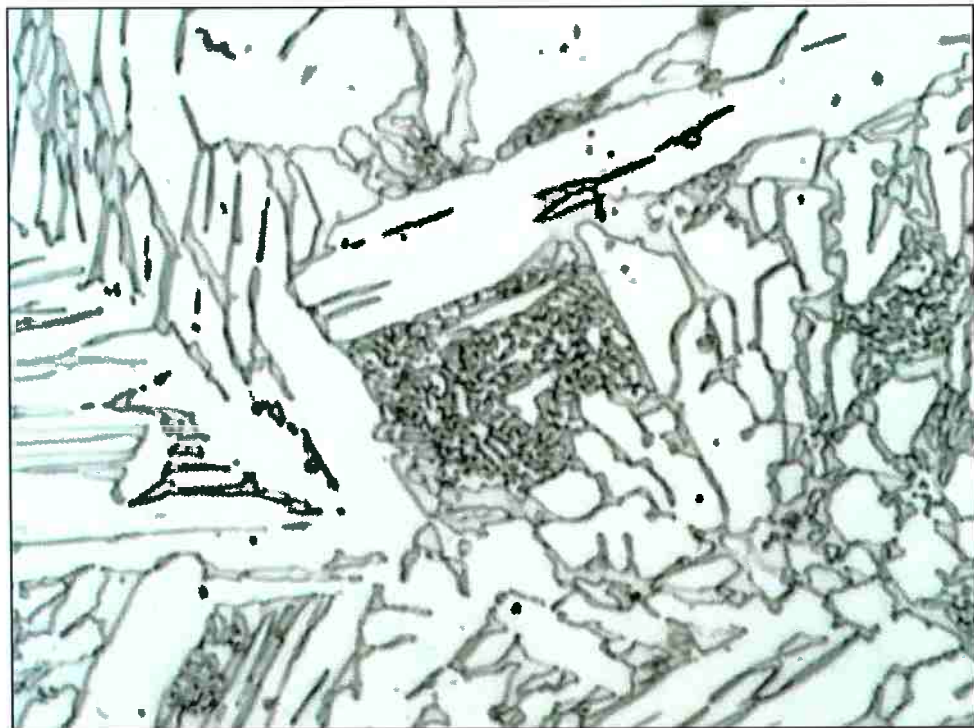
**Figura 5.29: Zona fundida do corpo de prova C3. Aumento 10.000x. Fotografias tiradas com MEV e elétrons secundários. Estrutura da fase sigma bem clara.**

No corpo de prova C4, a manifestação da fase sigma é abundante, chegando a quase inviabilizar o ataque com NaOH. Na figura 5.30 nota-se tal interferência, quase não conseguindo se distinguir a ferrita no metal. Na figura 5.31 e 5.32, onde o ataque com ácido oxálico não se alterou tanto, consegue-se observar a formação abundante da fase sigma, e a aparição de uma fase clara em meio a ela, sendo identificada pelos motivos citados anteriormente de austenita, só que secundária, por partir da transformação da ferrita.

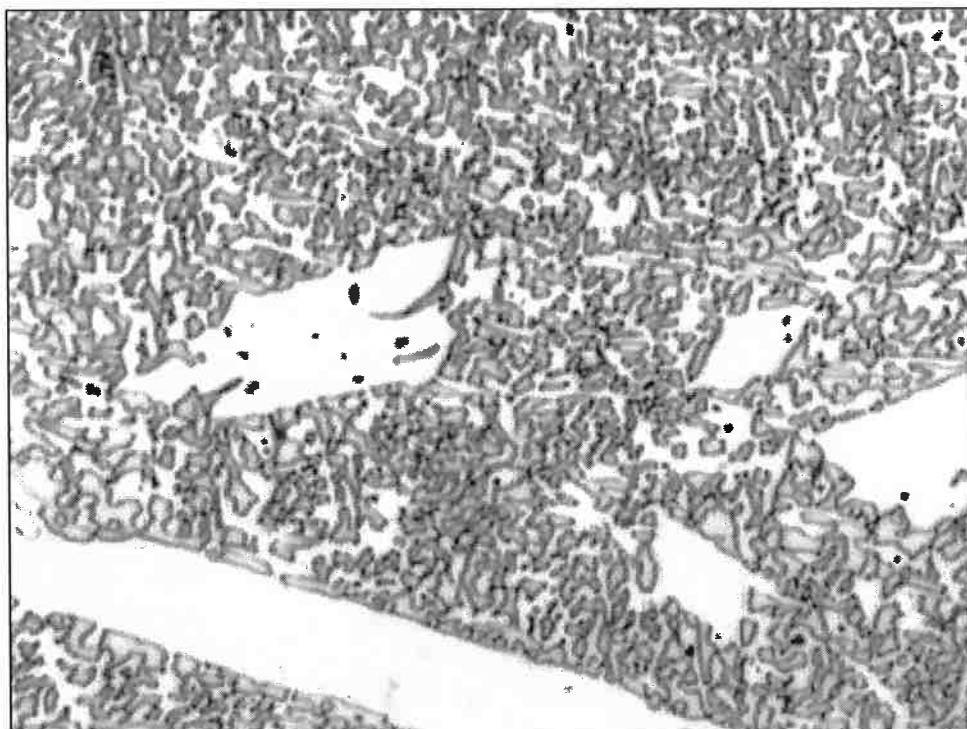




**Figura 5.30:** Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento 500x. Ataque com NaOH. Interferência da fase sigma no ataque.



**Figura 5.31:** Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento 1000x. Ataque com ácido oxálico. Fase sigma criada pelo tratamento térmico, com a criação de austenita secundária.



**Figura 5.32: Zona fundida do corpo de prova C4. Aumento 1000x. Ataque com ácido oxálico. Visualização da austenita secundária à partir da sigma.**

## 6. Conclusões

A partir dos ensaios realizados com as amostras, percebe-se que o material como recebido apresenta propriedades mecânicas e químicas superiores, devido a sua microestrutura e sua composição homogêneas.

Porém, este material não deve ser utilizado em aplicações onde a temperatura de funcionamento seja elevada, pois com o aumento da temperatura, a formação de fases intermetálicas se inicia, gerando diversos tipos de fases nocivas às aplicações usuais deste material.

No material analisado, era esperado perceber a presença de fases intermetálicas na região soldada, porém, não foi encontrada nenhuma, concluindo-se então que a soldagem do material foi feita dentro dos padrões usuais.

Com o tratamento térmico de menor temperatura (650°C), esperava-se encontrar em sua maioria nitretos, porém, foram encontrados carbonetos de cromo, o que fragiliza ainda mais o material. Imagina-se que houve a formação de nitretos na interface, porém, estes foram solubilizados com tal tratamento térmico.

Conforme exposto anteriormente, a fase sigma é uma das mais nocivas a este material, pois compromete sua tenacidade e sua resistência à corrosão. Com a exposição deste material, mesmo que por poucos minutos à alta temperatura (800°C), já se identifica tal fase, principalmente na região da zona fundida do cordão de solda, onde a microestrutura é mais segmentada que as demais regiões.

A norma ASTM A923 –*“Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in wrought duplex austenitic/ferritic stainless steels”* mostrou-se aplicável tanto no metal de base como no cordão de solda, para detectar a presença de fase sigma.

Com relação à sua soldagem, conclui-se que o material perde muita aplicação por causa do material utilizado como metal de adição, pois este é mais susceptível a transformações que o próprio metal de base. Prefere-se que nas regiões onde se



realize a soldagem sejam menos expostas a altas temperaturas, pois assim previne-se que tais regiões sofram desgaste excessivo e leve à possível falha do material.

## **7. Sugestões de trabalhos futuros**

- Relação entre a energia de soldagem, taxa de resfriamento e formação de fases em materiais super duplex;
- Comparativo entre a formação de fases intermetálicas em diversos materiais duplex;
- Levantamento e análise de curvas de polarização das diversas regiões do material duplex;
- Estudo da soldabilidade de aços hiper duplex;

## 8. Referências Bibliográficas

- [1] SEDRIKS, A., J., *Corrosion of stainless steel*, 2ª Ed., pag 47-53, 1996.
- [2] BRANDI, S. D., *Soldagem dos aços inoxidáveis*, Acesita, 1997.
- [3] GIRALDO, C. P. S., *Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex*, EPUSP, 2001.
- [4] BRANDI, S. D., *Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex Din W. Nr. 1,4462 (UNS S31803)*, Tese de Doutorado, EPUSP, 1992.
- [5] DAVIS, J. R., *ASM Specialty Handbook – Stainless Steels*, ASM International, 2º ed, 1996.
- [6] SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., *Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L*, Revista escola de minas, 2006.
- [7] SANDVIK STEEL, *Corrosion Handbook Stainless Steels*, Sandviken, Mar 1999.
- [8] PENHALBER, C.A.L., *Influência dos parâmetros térmicos durante a solidificação na formação da microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 304*, Itatiba, Universidade São Francisco, 2006.
- [9] PADILHA, A.F., GUEDES, L.C., *Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutural e propriedades*, São Paulo, Hemus, 1994.
- [10] MARTINS, M., CASTELETTI, L.C., *Caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex ASTM A890 grau 6A*, 12º CONAF – Congresso de fundição, São Paulo, 2005.
- [11] RAMÍREZ LONDOÑO, A. J., *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*, Tese de Mestrado, EPUSP, 1997.

- [12] OTÁROLA, T., HOLLNER, S., BONNEFOIS, B., ANGLADA, M., COUDREUSE, L., MATEO, A., *Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550-700 °C*, Engineering failure analysis 12, 2005.
- [13] MAGNABOSCO, R., *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF2205)*, EPUSP, 2001.
- [14] NILSSON, J. O., KANGAS, P., KARLSSON, T., WILSON, A., *Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of sigma-phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel*, Metallurgical and materials transactions, vol.31A, Jan 2000.
- [15] MCENERNEY, J. W., *Experience manufacturing alloy 19D (UNS S32001) seam welded lean duplex stainless steel tubing for subsea umbilical applications*, Stainless steel world, 2001.
- [16] OLSSON, J. O., GROTH, H.L., *Evaporators made of duplex stainless steel: a new approach to reduced costs*, Avesta Sheffield AB R&D, Avesta, Sweden, 1995.
- [17] MARTINS, M., CASTELETTI, L.C., TAKAHAMA HARA, P.L., *Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super duplex ASTM A890 gr 6A*, 59º Congresso anual da ABM, São Paulo, 2004.
- [18] GREGORI, A., NILSSON, J. O., *Decomposition of ferrite in commercial superduplex stainless steel weld metals; microstructural transformations above 700 °C*, Metallurgical and materials transactions, vol.33A, Abril 2002.
- [19] NORSOK STANDARD, *Subsea production control umbilical*, Norsok, 1998.
- [20] STEEGE, *Subsea umbilicals and Power cables*, STEEGE Lecture 44, 2008.
- [21] FINZETTO, L., *Relatório técnico Sandvik SAF 2507 x UNS S32760*, Sandvik, 2003.

- [22] TAVARES, S.S.M., NORONHA, R.F.. de, SILVA, M.R. da *et al.*, *475 °C Embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803*. Materials Research, Oct. 2001, vol.4, n°4, p.237-240.
- [23] PARK, Y. H., LEE, Z., H., *The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr-7Ni-1.5Mo-3W-xN duplex*, Mater Sci Eng, 2001.
- [24] JETTE, E.R., FOOTE, F., *The Fe-Cr alloy system – the brittle, non-magnetic phase*, Metals and Alloys, V. 7, p. 207-210, 1936.
- [25] PADILHA, A. F., PLAUT, R. L., ESCRIBA, D. M., MATERNA-MORRIS, E., *Efeito do molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis*, 17° CBECIMat, 2006.
- [26] ARRUDA, M. H. V., *Caracterização de tubos de aço inoxidável duplex (UNS S32507) para aplicação de cabos umbilicais para plataforma de petróleo*, EPUSP, 2006.
- [27] WAINER, E., BRANDI, S.D., MELLO, F.D. - *Soldagem: Processos e Metalurgia*, São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 1995.
- [28] IMOA, *Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels*, International Molybdenum Association, 2001.
- [29] BRANDI, S. D., *Considerações sobre a metalurgia da soldagem de aços inoxidáveis duplex e super duplex*, Metalurgia & Materiais São Paulo, v. 53, n. 463, p. 141-146, mar. 1997.
- [30] MARQUES, P.V., MODENESI, P.J., BRACARENSE, A.Q. - *Soldagem: Fundamentos e Tecnologia*, Belo Horizonte, Ed. UFMG, 2005.
- [31] ASM Metals Handbook Vol. 06 - *Welding, Brazing, and Soldering*, 10<sup>th</sup> Ed., ASM, 1993.
- [32] Welding Handbook Vol. 02 – *Welding Processes*, 8<sup>th</sup> Ed., AWS, 1992.

- [33] LIMA, E.G., FERREIRA, F.J., SILVA REIS, L.P. et al., *Estudo da influência dos parâmetros de soldagem do processo eletrodo tubular na dureza da ZTA de um aço CrMo, Unileste – MG, Revista online vol. 2, artigo 11.*
- [34] BRANDI, S.D., PADILHA, A.F., *Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex*, 2º Seminário Brasileiro Inox 90, ABM, novembro de 1990.
- [35] KOTECHI, D.J., *Phase transformations and weldability of duplex stainless steel*, Proceedings from the first united states – japan symposium on advances in welding metallurgy: AWS, JWS e JWES, San Francisco, EUA, pg 382-406, junho de 1990.
- [36] RECHEMBERG, H.R., BRANDI, S.D., PADILHA, A.F., *Aplicação de espectroscopia Mossbauer no estudo da formação da fase  $\alpha'$  nos aços inoxidáveis duplex*, Anais do seminário de ciências dos materiais, ABM, pg 477-486, Julho de 1983.
- [37] RAMIREZ, A.J., LIPPOLD, J.C., BRANDI, S.D., *The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels*, Metallurgical and materials transactions, pg 1575-1597, 2003.
- [38] WRIGHT, R.N., *Toughness of ferritic stainless steels*, ASTM STP 706, ASTM, pg 2-33, 1980.
- [39] TAVARES, S.S.M., PARDAL, J.M., LIMA, L.D., BASTOS, I.N., NASCIMENTO, A.M., SOUZA, J.A., *Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750*, Materials characterization 58, 2007.
- [40] GIRONÈS, A., LLANES, L., ANGLADA, M., MATEO, A., *Influence of artificial seawater on the cyclic response of superduplex stainless steels*, International journal of fatigue 27, 2005.
- [41] ASTM A923, *Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in wrought duplex austenitic/ferritic stainless steels*, ASTM, 2008.

