CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S39274 (DEFORMADO E SOLUBILIZADO)

Arthur Costa Gonzaga

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.
Coorientador: André Rocha Pimenta, D.Sc.

Rio de Janeiro
Agosto de 2024

MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S39274 (DEFORMADO E SOLUBILIZADO)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais (PPEMM), do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Arthur Costa Gonzaga

Banca Examinadora:

Presidente, Professor Dr. Sérgio Souto Maior Tavares (CEFET/RJ) (Orientador)

Professor Dr. André Rocha Pimenta (IFRJ) (Coorientador)

Professor Dr. Hector Reynaldo Meneses Costa (CEFET/RJ)

Professor Dr. Humberto Nogueira Farneze (CEFET/RJ)

Professor Dr. Geronimo Perez (UFF)

Engenheiro Dr. Cássio Barbosa (INT)

Rio de Janeiro
Agosto de 2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

G642 Gonzaga, Arthur Costa
Microestrutura, propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável superduplex uns S39274 (deformado e solubilizado) / Arthur Costa Gonzaga. — 2024.
213f. + anexo : il. color. , enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2024.
Bibliografia: f. 199-213
Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares
Coorientador: André Rocha Pimenta

1. Aço inoxidável. 2. Aço - Tratamento térmico. 3. Aço – Corrosão. 4. Metais - Propriedades mecânicas. 5. Microestrutura. I. Tavares, Sérgio Souto Maior. (Orient.). II. Pimenta, André Rocha. (Coorient.) III. Título.

CDD 669.95142

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a ***Deus***, por nortear toda a minha vida; aos meus pais, ***Seu Gonzaga*** e ***Dona Janete***, meus faróis em meio aos mares tenebrosos da vida; à minha irmã, ***Nathalia***; aos meus sobrinhos queridos, ***João Pedro*** e ***José Francisco***; e, especialmente, à minha esposa, ***Tatiana***, por toda paciência, atenção, amor e compreensão em todos os momentos; e a ***todos que vivenciam comigo esta conquista****!!!*

AGRADECIMENTOS

À Santíssima Trindade, *Deus Pai*, *Deus Filho*, *Deus Espírito Santo*, pelo Dom da Vida, iluminado o meu caminho e me concedido força para realizar esta conquista.

Aos meus pais, *Gonzaga* e *Janete*, que nunca mediram esforços na concretização deste sonho, com exemplos e incentivos constantes aos caminhos da aprendizagem, celebrando cada vitória e chorando cada derrota, mas “em tudo dai graças a Deus...”. Agradeço o amor incondicional!

À minha amada esposa, *Tatiana*, por todo o companheirismo nessa caminhada, nem sempre de retas, muitas vezes repleto de barreiras, mas comigo ao meu lado a todo tempo... Continuemos sonhando e realizando juntos!

À minha irmã, *Nathalia*, pelo incentivo e orações.

Ao meu orientador, *Professor Sérgio Souto*, pelos ensinamentos e confiança. Ao térmico desta jornada, só tenho admiração por sua competência e conhecimento.

Ao meu coorientador, *Professor André Pimenta*, um grato presente que me surgiu no meio do caminho, obrigado por contribuir em mais uma etapa de minha vida acadêmica.

Aos membros da banca, pela disponibilidade em participar da avaliação desta tese.

À *UFF*, pela realização de atividades experimentais de metalografia, tratamentos térmicos, ensaios mecânicos e ensaios de corrosão em seus laboratórios.

Ao *INT*, por meio dos *LAH*$_2$*S*, *CENANO* e *LACPM*, pela realização de ensaios mecânicos e de corrosão, além de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal.

À *UEM*, por meio do seu *Departamento de Física*, na caracterização dos materiais por Difração de Raios-X.

À *Université Libre de Bruxelles*, por meio do *4MAT*, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À *Tecmetal*, pela realização de ensaios mecânicos e de análises químicas.

Àquelas pessoas pertencentes a cada uma dessas instituições, embora anônimos neste momento, mas que colaboraram na operação, nos ensinamentos, dedicando um pouco de seus recursos para que tudo concorresse para o sucesso.

A todos que contribuíram, nem que seja torcendo, com palavras de incentivo, para a conclusão desta tese, os meus sinceros agradecimentos!

Por fim, agradeço ao *CEFET-RJ*, responsável por fomentar esta pesquisa por meio de bolsa, e ter me concedido a oportunidade em cursar o Doutorado.

EPÍGRAFE

“Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
Caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace el camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
Caminante, no hay camino
sino estelas en la mar.”

(Antonio Machado Ruiz, Cantares)

RESUMO

Microestrutura, propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável superduplex UNS S39274 (deformado e solubilizado)

O UNS S39274 é um aço inoxidável superduplex (AISD) com adição de tungstênio (W) que tem sido utilizado em serviços críticos em Exploração & Produção (E & P) de Óleo & Gás, como tubulares em *oil country tubular goods* (OCTG). Em geral, os AISD's são aplicados onde a resistência à corrosão é o fator mais relevante. Entretanto, em OCTG, essas ligas podem ser susceptíveis às corrosões sob tensão por sulfetos (SSC) e por pites, em poços profundos, devido a ambientes com altos teores de H_2S, CO_2, cloretos (Cl^-), altas pressões e altas temperaturas, exigindo-se elevadas resistências mecânica e à corrosão. Essas resistências se devem à microestrutura bifásica de ferrita (δ) e austenita (γ) em proporções aproximadamente iguais. Visando maior resistência mecânica, tubos sem costura são trefilados a frio em operação dispendiosa. No entanto, a influência do encruamento na densidade de discordâncias em cada fase do AISD ainda não está clara. O tratamento térmico de solubilização desses aços encruados com resfriamento em água é normalmente indicado para promover equilíbrio das fases e evitar fases secundárias, tais como sigma (σ), chi (χ), e outras deletérias; contudo, mesmo resfriando-se rapidamente, nitretos de cromo (CrN/Cr_2N) podem precipitar intragranularmente na δ. O estudo desses nitretos e de seus efeitos nesses aços ainda é pouco explorado na literatura especializada, requisitando-se análises, ensaios e caracterizações mais aprofundadas. Neste trabalho, amostras deformadas a frio "como recebidas" (DEF-CR); e posteriormente solubilizadas (SOL) a 1050, 1100 e 1150 ^oC, seguidas de resfriamento com água, foram avaliadas por microscopias óptica (MO) e confocal, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV/MET), difração de raios-X (DRX); ensaios mecânicos (tração, tenacidade ao impacto a -46 ^oC, microdureza e dureza); e testes de corrosão (temperatura crítica de pite (CPT) por meio de polarização potenciostática; polarização potenciodinâmica cíclica em solução de NaCl a 3,5% a 80 e 90 ^oC; polarização eletroquímica por reativação cíclica (PERC); e ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em solução ácida salina (pH 3,5) na presença de H_2S e CO_2). A presença de nitretos na fase δ das condições solubilizadas em comparação à DEF-CR foi investigada e verificou-se que essas partículas precipitavam principalmente no interior dos grãos δ, mas também nos contornos δ/δ e δ/γ. Além disso, nas amostras DEF-CR e SOL-1150, caracterizadas por MET, dois tipos de nitretos de cromo (CrN/Cr_2N maiores e de CrN nanométricas) foram revelados. Os nitretos maiores também foram observados por MEV e MO, e os nanométricos só puderam ser estudados por MET, identificando-se três variantes de precipitados nanométricos, e percebendo-se a coerência deles com a matriz ferrítica ao respeitarem a Relação de Orientação (RO) de *Baker-Nutting* com a ferrita $(100)_{CrN} \parallel (100)_{\delta-Fe}$; $[110]_{CrN} \parallel [001]_{\delta-Fe}$. Esses precipitados finos fixaram discordâncias, causando algum endurecimento da fase δ. Curvas trativas foram obtidas e modeladas por modelos de encruamento (*Hollomon*, *Ludwik* e *Voce*), este último com coeficientes de correlação mais altos. O quantitativo de nitretos aumentou com a temperatura da solubilização, porém a microdureza de δ não foi afetada por essa elevação, embora algum efeito deletério sobre a a tenacidade ao impacto a -46 ^oC tenha sido percebido para SOL-1150. Por DRX, as densidades de discordâncias foram medidas com o modelo *Williamson & Smallman*, utilizando-se os parâmetros de entrada tamanho do cristalito e microdeformação da rede, aos quais foram obtidos mediante os modelos *Scherrer*, *Monshi-Scherrer* e *Williamson-Hall (W-H)*. O encruamento promoveu menor tamanho de cristalito e maior microdeformação da rede. A solubilização reduziu as densidades de discordâncias em comparação à deformação, porém o aumento dessa temperatura causou elevações de densidades de discordâncias. Devido à precipitação de nitretos, a fase δ foi mais susceptível à nucleação de pites e ao ataque do que a fase γ, de acordo com os testes de polarização e PERC. Analisando as superfícies de fratura e as trincas secundárias desenvolvidas no BTD, sob condições muito severas, os materiais testados foram frágeis e susceptíveis à SSC.

Palavras-chave: AISD; Trefilação a frio; Solubilização; Nitretos intragranulares; OCTG.

ABSTRACT

Microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of the UNS S39274 superduplex stainless steel (cold worked and solution heat treated)

UNS S39274 is a W-alloyed superduplex stainless steel (SDSS) that has been used in critical services in Oil & Gas Exploration & Production (E & P), such as tubulars in oil country tubular goods (OCTG). In general, SDSSs are applied where corrosion resistance is the most important factor. However, in OCTG, these alloys can be susceptible to sulfide stress cracking (SSC), and pitting corrosions, in deep wells, due to environments with high levels of H_2S, CO_2, chlorides (Cl^-), high pressures and high temperatures (HP/HT), requiring high mechanical and corrosion resistances. These resistances are due the biphasic microstructure formed by ferrite (δ) and austenite (γ) in approximatelly equal proportions. In order to increase mechanical strength, seamless tubes are cold drawn in a costly operation. However, the influence of cold working on the dislocation density in each phase of the SDSS phases is still unclear. The solution heat treatment of these hardened steels with water quenching is usually specified to promote phase balance, and avoid secondary phases, such as sigma (σ), chi (χ), and other deleterious phases; however, even with very fast cooling rates, chromium nitrides (CrN/Cr_2N) can precipitate intragranularly in δ. The study of these nitrides and their effects on these steels is still little explored in the specialized literature, and more in-depth analyses, tests and characterizations are required. In this work, samples in as-received cold worked condition (AR-CW); and susbsequently solution treated (ST) at 1050, 1100, and 1150 ^oC, followed by cooling with water, were evaluated by optical (LOM) and confocal microscopies, scanning and transmission electron microscopies (SEM/TEM), X-ray diffactrion (XRD)); mechanical tests (tensile, impact toughness at -46 ^oC, microhardness and hardness tests); and corrosion tests (critical pitting temperature (CPT) by potenciostatic polarization; cyclic potentiodynamic polarization tests in 3.5% NaCl solution at 80 ^oC; double loop electrochemical potentiodynamic (DL-EPR); and slow strain rate tensile tests (SSRTs) in a saline sour solution (pH 3.5) in the presence of H_2S and CO_2). The presence of nitrides inside the δ-phase of the solution heat treated conditions comparing with the AR-CW was investigated and it was found that these particles precipitated mainly inside the δ grains, but also on the δ/δ and δ/γ boundaries. In addition, in the AR-CW and ST-1150 samples, characterized by TEM, two types of chromium nitrides (larger CrN/Cr_2N and nanosized CrN particles) were revealed. The larger nitrides were also observed by SEM and LOM, and the nanometric ones could only be studied by TEM, identifying three variants of nanosized precipitates, and realizing their coherence with the ferritic matrix by respecting the *Baker–Nutting* Orientation Relationship (OR) with the ferrite $(100)_{CrN} \parallel (100)_{\delta-Fe}$; $[110]_{CrN} \parallel [001]_{\delta-Fe}$. These fine precipitates provoked pinning of dislocations, causing some hardening of the δ-phase. Tensile curves were obtained and modeled by strain hardening models (*Hollomon*, *Ludwik*, and *Voce*), the latter with the highest correlation coefficients. The nitrides amount increased with the solution temperature, but the δ microhardness was not affected by this increase, although some deleterioiseffect on impact toughness at -46 ^oC was noticed for ST-1150. By XRD, dislocation densities were measured with the *Williamson & Smallman* model, using the crystallite size and lattice microstrain as input parameters, which were obtained using the *Scherrer*, *Monshi-Scherrer*, and *Williamson-Hall (W-H)* models. The cold work led to smaller crystallite size and greater lattice microstrain. Solution heat treatment reduced the dislocation densities, but increasing this temperature caused dislocation densities to rise. Due to nitrides precipitation, δ-phase was more susceptible to pitting nucleation, and attack than γ-phase, according to polarization and DL-EPR tests. Analyzing the fracture surfaces and secondary cracks developed in the SSRT, under severe conditions, the tested materials were brittle and susceptible to SSC.

Keywords: SDSS; Cold drawn; Solution heat treatment; Intragranular nitrides; OCTG.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação pictorial de vários tipos de aços inoxidáveis considerando-se uma ampla faixa de teores de Cr e de Ni. 27
Figura 2 - Microestrutura típica de aços inoxidáveis “duplex” mostrando-se a matriz ferrítica (fase escura) e “ilhas” austeníticas (fase clara), a partir de imagem em microscópio óptico de uma amostra de AISD UNS S39274. 28
Figura 3 - Modificações de composições químicas a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades especiais, de modo a se obter uma vasta variedade de aços de diferentes classificações, dentre eles os aços inoxidáveis superduplex. 31
Figura 4 - Seção pseudo-binária através do diagrama Fe–Cr–Ni a 70% Fe (em peso)..... 35
Figura 5 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni a 60% Fe (em peso). 36
Figura 6 - Seções isotérmicas do sistema ternário Fe-Ni-Cr (% em peso) (a) a 1200 ^{o}C; e (b) a 1100 ^{o}C. 37
Figura 7 - Diagrama de *Schaeffler* ilustrativo das áreas de estabilidade das microestruturas das categorias de aços inoxidáveis. 38
Figura 8 - Diagrama esquemático dos efeitos da temperatura e da composição química sobre a fração volumétrica das fases de equilíbrio austenita e ferrita. 40
Figura 9 - Diagrama esquemático dos efeitos dos elementos de liga e impurezas sobre a curva de polarização anódica. 40
Figura 10 - Micrografias sob microscópio óptico com destaque para as alterações de microestruturas de um aço inoxidável a partir de ferrítico (à esquerda) para o duplex (ao centro) e para austenítico (à direita) promovidas com a adição de Ni. 41
Figura 11 - Desenvolvimento de aços inoxidáveis duplex e demais famílias e solubilidade do N considerando-se os teores de N e de Cr + Mo. 44
Figura 12 - Diagrama TTT esquemático típico de um aço inoxidável duplex com destaque para os efeitos dos elementos de liga sobre os precipitados de fases secundárias. 45
Figura 13 - Desenhos esquemáticos do (a) início da formação de células de emaranhados de discordâncias em metal deformado a 10%; e (b) tamanho de célula em equilíbrio com alta densidade de discordâncias nas paredes da célula em metal deformado a 50%. 49
Figura 14 - Modelo esquemático de uma falha de empilhamento. 51
Figura 15 - Desenhos esquemáticos de arranjos celulares de discordâncias distribuídas em grão encruado (a) de metal de alta E.F.E. de forma heterogênea; (b) de metal de baixa E.F.E. de forma homogênea. 53
Figura 16 - Hierarquia da microestrutura em metal policristalino que se deforma por deslizamento: (a) discordâncias; (b) contornos de discordâncias; (c) bandas de deformação e de transição no interior de um grão; (d) amostras e bandas de cisalhamento na escala do grão. 55
Figura 17 - Trefilação de tubos sem costura: (a) sem suporte interno (rebaixamento); (b) com bucha fixa; (c) com bucha flutuante; (d) com mandril passante. 56
Figura 18 - Desenho esquemático da trefilação a frio (*cold drawing*) de tubos sem costura. 57
Figura 19 - Diagrama esquemático da manufatura de tubos sem costura para o sistema OCTG com um primeiro bloco de processos siderúrgicos para produção de tarugos de aço inoxidável superduplex, e um segundo bloco de processos de conformação mecânica, com o acabamento utilizando-se trefilação a frio (*cold-drawing*). 58
Figura 20 - Desenho esquemático das etapas de tratamento térmico de solubilização. 59
Figura 21 - Região de temperatura elevada de diagrama de fases pseudobinário para composições de AID e AISD. A região sombreada indica a faixa usual de ligas comerciais. 60
Figura 22 - Tubo resfriado em água logo após o tratamento térmico de solubilização. 63
Figura 23 - Imagens microscópicas de precipitados de nitretos de cromo: (a) no interior dos grãos de ferrita de AISD solubilizado; (b) intragranulares na ferrita de AISD UNS S32750 solubilizado (1125 ^{o}C / 10 min / água), destacando-se as diferentes morfologias (redondos, salpicados e

aciculares); (c) aciculares no interior da ferrita (fase escura) de AISD solubilizado (1250 ^{o}C / 40 min / água)..... 65
Figura 24 - Solubilidade do N nas fases δ e γ. 65
Figura 25 - (a) Seção quase-binária através do diagrama de fases Fe-Cr-N a 26% Cr (em peso); (b) Equilíbrio de solubilidade de diferentes fases na δ em função da temperatura. 67
Figura 26 - (a) Diagrama de fases da liga 25Cr-7Ni-3Mo-Cu-0.26N, com representação esquemática das temperaturas de tratamento térmico; (b) Diagrama TTT esquemático do tratamento térmico de solubilização de componentes de paredes finas e espessas. 69
Figura 27 - Desenho esquemático das curvas tensão (σ_R) x deformação (ε_R) verdadeira (ou real) e tensão (σ_N) x deformação (ε_N) nominal dos ensaios de tração uniaxiais. 71
Figura 28 - Idealizações de curvas σ x ε uniaxiais: (a) perfeitamente plástica; (b) elastoplástica ideal; (c) elastoplástica ideal com encruamento linear; (d) encruamento parabólico. 72
Figura 29 - Desenho esquemático da formação de partícula, destacando-se o tamanho de cristalito. 76
Figura 30 - (a) Pico de difração, destacando-se a largura de pico caracterizada pelo parâmetro FWHM; (b) Larguras de um pico de difração de raios-X, com as diferentes contribuições microestruturais da amostra e instrumental (desenhos fora de escala). 77
Figura 31 - Desenhos esquemáticos da produção e do transporte de óleo e gás do fundo do poço (downhole) para a cabeça do poço (*well head*) (a) no leito marinho (*offshore*); (b) em terra (*onshore*). 80
Figura 32 - Desenho esquemático de poço de óleo (*oil well*) perfurado em que o sistema OCTG é aplicado. 81
Figura 33 - Desenhos esquemáticos (a) das localizações por onde os componentes do fundo de poço (*downhole*) de um poço de óleo são mais susceptíveis à corrosão; (b) do resultado da corrosão em tubos de produção, com destaque para a formação de pites de corrosão. 83
Figura 34 - Representações esquemáticas dos mecanismos de (a) corrosão sob tensão por sulfetos (*sulphide stress cracking*); e de (b) corrosão por CO_2 (*sweet corrosion*). 87
Figura 35 - Regimes de corrosão com raios críticos variáveis no ambiente CO_2/H_2S. 90
Figura 36 - (a) Aspectos de trincas de corrosão sob tensão; e (b) micrografia da trajetória de propagação de trinca transgranular resultante de corrosão sob tensão em AID UNS S32205 em meio corrosivo de concentração 45% $MgCl_2$. 91
Figura 37 - Diagrama de severidade da corrosão sob tensão por sulfetos (SSC). 92
Figura 38 - Micrografia da propagação de trinca ao longo de grãos ferríticos de AISD UNS S32760 com alto teor de nitretos intragranulares na δ que falhou por SSC sob condições da norma ISO 15156-3. 97
Figura 39 - Montagem esquemática de corpo de prova tracionado sob BTD em autoclave em alta pressão com solução aquecida de H_2O, NaCl, H_2S e CO_2, simulando um meio corrosivo. 98
Figura 40 - Representação esquemática de uma célula de corrosão por pites demonstrando-se as variações de pH e de concentração de cloretos (Cl^-). 103
Figura 41 - Ilustrações de corrosão por pites: (a) e (b) em tubo de aço inoxidável austenítico AISI 304 durante um teste hidrostático à T_{amb} com a água de teste contendo cloretos (Cl^-); (c) e (d) em tubos com a presença dos pites de corrosão aparentes à vista desarmada. 104
Figura 42 - Ilustrações esquemáticas do mecanismo e da força-motriz da corrosão por pites. A oxidação anódica ocorre em um pite, enquanto os processos de redução ocorrem sobre óxidos ou inclusões..... 105
Figura 43 - Curva típica de polarização potenciodinâmica cíclica de uma liga resistente à corrosão..... 107
Figura 44 - Fotografias do material de estudo na forma de tubo sem costura. 113
Figura 45 - Fluxograma da matriz de amostras e os ensaios realizados. 114
Figura 46 - Gráfico esquemático dos tratamentos térmicos de solubilização em três diferentes temperaturas (1050, 1100 e 1150 ^{o}C) durante 40 min cada, seguido de resfriamento rápido em água..... 115
Figura 47 - Representação esquemática da orientação e das seções relativas à geometria tubular utilizadas na extração de corpos de prova de análises e ensaios experimentais. 116

Figura 48 - Orientação e corpos de prova de tração convencional, de tração à baixa taxa de deformação (BTD) e de impacto Charpy com relação ao tubo. 117
Figura 49 - (a) Fotografia de corpo de prova Charpy antes do ensaio; e (b) desenho esquemático dimensional do corpo de prova em tamanho reduzido de ¾ do tamanho padrão, com entalhe em "V" centralizado. As dimensões encontram-se em mm, exceto onde indicado. 123
Figura 50 - (a) Fotografia do corpo de prova de tração de seção circular antes do ensaio; e (b) desenho esquemático dimensional do corpo de prova de tração de seção circular utilizado no trabalho. As dimensões encontram-se em mm. 124
Figura 51 - Desenho esquemático da montagem da célula eletroquímica. 126
Figura 52 - Componentes do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica: 1 - computador para registro e tratamento de dados, 2 - potenciostato *μAutolab® Type III*, 3 - *dummy cell*, 4 - célula eletroquímica em banho-maria. 127
Figura 53 - Eletrodo de trabalho antes da realização do ensaio. 128
Figura 54 - Desenho esquemático dos componentes do ensaio PERC. 131
Figura 55 - Montagem do ensaio PERC: 1 - microcomputador para registro e tratamento de dados, 2 - potenciostato *μAutolab® Type III*, 3 - *dummy cell*, 4 - célula eletroquímica. 131
Figura 56 - Orientação longitudinal dos corpos de prova do ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) a respeito do tubo sem costura. 133
Figura 57 - (a) Fotografia e (b) desenho esquemático dimensional do corpo de prova para o ensaio de tração a BTD não ensaiado. 134
Figura 58 - Montagem do ensaio de tração sob BTD ao ar atmosférico, destacando-se a disposição do corpo de prova no referido ensaio. 135
Figura 59 - Montagem do ensaio de tração sob BTD ao meio corrosivo, destacando-se a disposição do corpo de prova no interior de uma autoclave em *hastelloy* C-276, com sistema de aquecimento acoplado e acesso à solução de teste. 136
Figura 60 - Gráfico de pH do meio vs pressão parcial de H_2S (pH_2S) mostrando as regiões de severidade ambiental, com destaque para o ponto indicativo das condições adotadas na pesquisa como meio corrosivo (pH 3,5 e pH_2S de 20 kPa). 136
Figura 61 – Simulação termodinâmica com o *software JMatPro®* da fração de fases em função da temperatura para o material UNS S39274 entre 1000 e 1500 °C, com dois destaques: i) % fases até 70% entre 1000 e 1200 °C; ii) % fases até 0,10% entre 1000 e 1500 °C. 138
Figura 62 - (a) Curvas Tempo-Temperatura-Transformação (TTT); e (b) Curvas de Resfriamento Contínuo (CCT) do material UNS S39274 simuladas no *software JMATPro®*. 140
Figura 63 - Micrografias utilizadas na quantificação das fases de equilíbrio no plano transversal do eixo do tubo: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Ataque metalográfico: Beraha modificado. Microscopia óptica convencional. 141
Figura 64 - Gráfico comparativo de frações volumétricas das fases de equilíbrio em cada condição de solubilização a partir dos dados das Tabelas 9 e 10. 142
Figura 65 - Microestruturas das amostras na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s): (a) SOL-1050; (b) SOL-1100; (c) SOL-1150. Microscopia óptica convencional. 144
Figura 66 - Microestruturas da amostra SOL-1100 na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico em solução aquosa de 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 9,0 V: (a) 30 s; (b) 60 s; (c) 90 s. Microscopia óptica convencional. 144
Figura 67 - Microestruturas das amostras na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s): (a) SOL-1050; (b) SOL-1150. Microscopia óptica convencional. 145
Figura 68 - Microestruturas das amostras na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s): (a) SOL-1050; (b) SOL-1150. Microscopia confocal. 145
Figura 69 - Microestruturas da amostra SOL-1150 na seção tangencial ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s). Microscopia confocal. 146

Figura 70 - Microestruturas reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s) em superfícies do plano transversal das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. MEV com elétrons secundários. 146
Figura 71 - Teores de elementos de liga (Cr, Ni, Mo, W) (%peso) nas fases em função da temperatura de solubilização obtidos por simulação *Thermo-Calc*® (linha tracejada) e por técnicas experimentais (linha contínua): (a) δ; (b) γ. 147
Figura 72 - Coeficientes de partição dos elementos de liga i (Cr, Ni, Mo e W) entre as composições químicas nas fases δ e γ em função da temperatura de solubilização obtidos por simulação *Thermo-Calc*® (linha tracejada) e por técnicas experimentais (linha contínua). 148
Figura 73 - Microestruturas de contornos de grãos e interfases reveladas por ataque eletrolítico (50% HNO_3; 1,5 V; 120 s) na seção transversal ao eixo do tubo das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Microscopia óptica convencional. 150
Figura 74 - Microestruturas de contornos de grãos e interfases reveladas por ataque eletrolítico (50% HNO_3;1,5 V; 120 s) na seção radial ao eixo do tubo das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Microscopia óptica convencional. 151
Figura 75 - Microestruturas reveladas por ataque eletrolítico (40% HNO_3; 1,1 V; 60 s) na seção transversal ao eixo do tubo das amostras: (a) SOL-1050; (b) SOL-1100; (c) SOL-1150. MEV com elétrons secundários. 152
Figura 76 - Microestruturas reveladas por ataque eletrolítico (50% HNO_3; 1,5 V; 120 s) na seção transversal ao eixo do tubo da amostra SOL-1150. MEV com elétrons secundários. 153
Figura 77 - Imagens de MET em campo claro da amostra DEF-CR em grãos de: (a) e (b) δ; (c) e (d) γ. 154
Figura 78 - Imagens de MET em campo claro da amostra SOL-1150 no interior de grãos da fase δ em diferentes ampliações: (a) e (b) precipitados grosseiros e finos de nitretos, identificadas por setas e círculos, respectivamente; (c) e (d) precipitados grosseiros de nitretos em detalhes. 155
Figura 79 - (a) Imagem de MET em campo claro de precipitados CrN nanométricos observados no interior de grãos de δ da amostra SOL-1150; (b) padrão de difração eletrônica da mesma região (eixo de zona: ferrita [001]). 157
Figura 80 - Imagem de MET em campo claro de precipitados nanométricos CrN com o contraste "grão de café" no interior de grãos de δ da amostra SOL-1150. 158
Figura 81 - Padrões de difração de raios-X das amostras indicadas. 158
Figura 82 - Parâmetros de rede da célula unitária das fases: (a) γ; (b) δ; (c) CrN. 160
Figura 83 - Comparação dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalito das fases: (a) γ; e (b) δ. 162
Figura 84 - Microdeformações de rede de γ e δ obtidas por diferentes metodologias. 163
Figura 85 - Ajustes lineares das curvas de *Monshi-Scherrer* (*Scherrer* Modificado) para obtenção dos tamanhos de cristalito de: (a) γ; e (b) δ. 163
Figura 86 - Ajustes lineares das curvas de *Williamson-Hall (W-H)* Quadrático para obter tamanhos de cristalito e microdeformações de rede das fases: (a) γ; e (b) δ. 164
Figura 87 - Densidades de discordâncias das fases (a) γ; e (b) δ, por meio da metodologia *Williamson & Smallman*, obtidas a partir dos resultados da Equação de *Scherrer*, e dos métodos *Monshi-Scherrer* e *Willliamson-Hall (W-H)* Quadrático. 165
Figura 88 - Gráfico de correlação dos parâmetros de fração volumétrica (%) e de microdureza Vickers (HV0,025) das fases γ e δ, de dureza Vickers (HV10), de espaçamento entre austenitas e de energia absorvida Charpy a -46 ºC dos corpos de prova DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150. 169
Figura 89 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de impacto Charpy a -46 ºC: (a), (b) e (c) DEF-CR (A); (d), (e) e (f) SOL-1050 (A); (g), (h) e (i) SOL-1100 (B); e (j), (k) e (l) SOL-1150 (A). Imagens panorâmicas: (a), (d), (g) e (j); do centro do corpo de prova: (b), (e), (h) e (k); e da área cisalhada: (c), (f), (i) e (l). MEV com elétrons secundários. 171
Figura 90 - Curvas σ_N *vs* ε_N a partir de ensaios de tração em duplicata e curvas médias das condições: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. 172
Figura 91 - Curvas σ_R *vs* ε_R a partir de ensaios de tração em duplicata e curvas médias das condições: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. 173

Figura 92 - Curvas médias σ-ε a partir de ensaios de tração das condições DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100, SOL-1150: (a) σ_N *vs* ε_N; (b) σ_R *vs* ε_R. 173
Figura 93 - Curvas σ_R *vs* ε_R obtidas por ensaio de tração e as indicações das curvas dos modelos *Hollomon*, *Ludwik* e *Voce* das amostras: (a) DEF-CR (A); (b) SOL-1050 (A); (c) SOL-1100 (A); (d) SOL-1150 (A). 175
Figura 94 - Macrofractografias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração: (a) e (b) DEF-CR (A); (c) e (d) SOL-1050 (A); (e) e (f) SOL-1100 (A); (g) e (h) SOL-1150 (A). Vistas de topo: (a), (c), (e) e (g); vistas laterais: (b), (d), (f) e (h). Estereoscopia. 178
Figura 95 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração: (a), (b) e (c) DEF-CR (B); (d), (e) e (f) SOL-1050 (B); (g), (h) e (i) SOL-1100 (B); (j), (k) e (l) SOL-1150 (B). MEV com elétrons secundários. 179
Figura 96 - Gráficos Densidade de Corrente vs Temperatura para determinação da Temperatura Crítica de Pites em ensaios em triplicata em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150. 180
Figura 97 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa de 3,5% NaCl nas temperaturas indicadas em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. .. 181
Figura 98 - Microestruturas após os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa de 3,5% NaCl à temperatura de 80 ^oC, nas condições: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Ataque eletrolítico com solução aquosa de 15% KOH (3,0 V; 30 s). Microscopia óptica convencional. 183
Figura 99 - Curvas de ensaios PERC realizados na solução (i) (2,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 1,0 M NaCl) em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150. 185
Figura 100 - Curvas de ensaios PERC realizados na solução (ii) (3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl) em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. 185
Figura 101 - Microestruturas das superfícies após os ensaios PERC realizados com a solução (ii) (3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl) das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Microscopia óptica convencional. 186
Figura 102 - Curvas de ensaios PERC realizados com a solução (iii) (3,0 M HCl) nas amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150. 187
Figura 103 - Microestruturas das superfícies após os ensaios PERC realizados com a solução (iii) (3,0 M HCl) das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150. Microscopia óptica convencional. 187
Figura 104 - Curvas σ_N *vs* ε_N de tração sob BTD em duplicata e as respectivas curvas médias ao ar e ao meio corrosivo: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. 188
Figura 105 - Curvas σ_R *vs* ε_R de tração sob BTD em duplicata e as respectivas curvas médias ao ar e ao meio corrosivo: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. 189
Figura 106 - Curvas médias σ *vs* ε de tração sob BTD ao ar e ao meio corrosivo de DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150: (a) σ_N *vs* ε_N; (b) σ_R *vs* ε_R. 189
Figura 107 - Macrofractografias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração sob BTD ao ar e ao meio corrosivo: (a) e (b) DEF-CR-AR (A); (c) e (d) DEF-CR-MEIO (A); (e) e (f) SOL-1100-AR (A); (g) e (h) SOL-1100-MEIO (A). Vistas de topo: (a), (c), (e) e (g); vistas laterais: (b), (d), (f) e (h). Estereoscopia. 191
Figura 108 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração sob BTD ao ar: (a) DEF-CR-AR (A); (b) SOL-1050-AR (B); (c) SOL-1100-AR (B); (d) SOL-1150-AR (B). MEV com elétrons secundários. 192
Figura 109 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração sob BTD ao meio corrosivo: (a) DEF-CR-MEIO (A); (b) SOL-1050-MEIO (A); (c) SOL-1100-MEIO (A); (d) SOL-1150-MEIO (A). MEV com elétrons secundários. 193
Figura 110 - Micrografias das microtrincas secundárias dos corpos de prova após o ensaio de tração sob BTD ao meio corrosivo:(a) DEF-CR-MEIO (B); (b) SOL-1050-MEIO (A); (c) SOL-1100-MEIO (A); (d) SOL-1150-MEIO (A). Ataque metalográfico: Solução aquosa de 50% HNO_3. .. 194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das famílias de aços inoxidáveis duplex. 33
Tabela 2 - Principais elementos presentes nos aços inoxidáveis duplex e superduplex. 38
Tabela 3 - Composição química do AISD UNS S39274 (% em peso). 113
Tabela 4 - Identificação dos corpos de prova por condição de tratamento térmico. 116
Tabela 5 - Ataques metalográficos de análises microestruturais. 119
Tabela 6 - Requisitos de ensaios para a especificação de aços inoxidáveis superduplex utilizados em componentes tubulares de fundo de poço (downhole). 133
Tabela 7 - Parâmetros de teste empregados nos ensaios de tração sob BTD. 134
Tabela 8 - Frações (em peso) de fases entre 1000 e 1200 ^{o}C obtidas por simulação termodinâmica (*software JMatPro*®)..... 139
Tabela 9 - Percentuais de fases, teores de elementos (%peso) e valores de $PREN_W$ de fases entre 1000 e 1200 ^{o}C, utilizando-se simulação termodinâmica (*software Thermo-Calc*®). 139
Tabela 10 - Porcentagens das fases de equilíbrio por metalografia quantitativa no plano transversal do eixo do tubo. 141
Tabela 11 - Microanálises semiquantitativa de elementos químicos de pontos das fases γ e δ, obtidos por detector de raios-X de EDS acoplado ao MEV. 147
Tabela 12 - Valores médios de tamanho de grão ASTM G de γ e de espaçamentos entre austenitas a partir de metalografia quantitativa. 151
Tabela 13 - Parâmetros cristalográficos das fases a partir da função *Pseudo-Voigt* de forma do pico. 159
Tabela 14 - Dados de tamanho de cristalitos e microdeformação de rede obtidos por diferentes metodologias. 161
Tabela 15 - Densidades de discordâncias obtidas a partir de dados de tamanho de cristalitos e microdeformação de rede obtidos por diferentes metodologias. 161
Tabela 16 - Dureza Vickers (HV10) e Microdureza Vickers (HV0,025) das fases δ e γ no plano transversal ao eixo do tubo. 167
Tabela 17 - Resultados de ensaios de impacto Charpy em corpos de prova com entalhe em “V” a -46 ^{o}C. 168
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de tração realizados em duplicata por condição (valores médios também apresentados). 174
Tabela 19 - Parâmetros de ajuste do modelo de encruamento de *Hollomon* nas curvas de tração das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150. 175
Tabela 20 - Parâmetros de ajuste do modelo de encruamento de *Ludwik* nas curvas de tração das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150. 176
Tabela 21 - Parâmetros de ajuste do modelo de encruamento de *Voce* nas curvas de tração das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150. 176
Tabela 22 - Valores individualizados e médio de Temperatura Crítica de Pites (CPT). 180
Tabela 23 - Dados de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa de 3,5% NaCl nas temperaturas de ensaio indicadas. 182
Tabela 24 - Graus de Sensitização obtidos nas soluções de teste (i) (2,0 M H_2SO4 + 0,02 M KSCN + 1,0 M NaCl), (ii) (3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl) e (iii) (3,0 M HCl). 186
Tabela 25 - Resultados dos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) ao ar atmosférico (meio de controle) e ao meio corrosivo realizados em duplicata. 190

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4MAT	-	Engineering, Characterization, Synthesis and Recycling
AID	-	Aço Inoxidável Duplex
AISD	-	Aço Inoxidável Superduplex
AISI	-	American Iron and Steel Institute
AOD	-	Descarbonização com Oxigênio e Argônio
ARBL	-	Aços de Alta Resistência e Baixa Liga
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
B-N	-	Baker-Nutting
BTD	-	Ensaio de Tração sob Baixa Taxa de Deformação
CCC	-	Cúbico de Corpo Centrado
CCT	-	Curvas de Resfriamento Contínuo
CENANO	-	Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise
CFC	-	Cúbico de Face Centrada
CR	-	Como Recebido
CRA	-	Corrosion Resistant Alloy (ou Liga Resistente à Corrosão)
DEF	-	Deformado
DL	-	Direção de Laminação (Longitudinal)
DL-EPR	-	Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation Test
DN	-	Direção Normal (Radial)
DNV	-	Det Norske Veritas
DRX	-	Difração de Raios-X
DT	-	Direção Tangencial
EBSD	-	Electron Backscatter Diffracion (ou Difração de Elétrons Retro-Espalhados)
EDS	-	Espectroscopia por Dispersão de Energia
E.F.E	-	Energia de Falha de Empilhamento
E & P	-	Exploração & Produção de Óleo & Gás
ETD/SE	-	Everhart-Thornley detector for secondary electrons (ou detector de elétrons secundários para operação em alto vácuo)
EUA	-	Estados Unidos da América
FWHM	-	Full Width at Half Maximum
GPES	-	General Purpose Electrochemical System
HC	-	Hexagonal Compacto
HP/HT	-	High Pressure and Hight Temperature (ou Alta Pressão e Alta Temperatura)
ICDD	-	International Centre for Diffraction Data®
INT	-	Instituto Nacional de Tecnologia
ISO	-	International Organization for Standardization
K-S	-	Kurdjumov-Sachs
LABMETT	-	Laboratório de Metalografia e Tratamento Térmico
LAH_2S	-	Laboratório de Corrosão sob Tensão por H_2S, CO_2 e Corrosividade
MB	-	Metal de Base
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIC	-	Microbially Influenced Corrosion
N-W	-	Nishyiama-Wassermann
NACE	-	National Association of Corrosion Engineers
NORSOK	-	Norge Standards
OCP	-	Open Circuit Potential (ou Potencial de Circuito Aberto)

OCTG	-	Oil Country Tubular Goods
OR	-	Orientation Relationship
PERC	-	Ensaio de Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica
PH	-	Endurecível por Precipitação
PTFE	-	Politetrafluoretileno
PVC	-	Policloreto de Vinila
RA	-	Redução de Área, Relative Acuracy (ou Precisão Relativa)
RO	-	Relação de Orientação
SCC	-	Stress Corrosion Cracking (ou Corrosão sob Tensão)
SCE	-	Saturated Calomel Electrode (ou Eletrodo de Calomelano Saturado)
SD	-	Superduplex
SOL	-	Solubilizado
SRB	-	Sulfate Reducing Bacteria
SSC	-	Sulphide Stress Cracking (ou Corrosão sob Tensão por Sulfetos)
TRIP	-	Plasticidade Induzida por Transformação de Fase
TTT	-	Tempo-Temperatura-Transformação
TWIP	-	Plasticidade Induzida por Maclagem
UEM	-	Universidade Estadual de Maringá
UFF	-	Universidade Federal Fluminense
UNS	-	Unified Numbering System
VOD	-	Descarbonização do Oxigênio a Vácuo
WDS	-	Espectroscopia por dispersão em comprimento de onda
W-H	-	Williamson-Hall
ZTA	-	Zona Termicamente Afetada

LISTA DE SÍMBOLOS

α	-	Fase Ferrita Alfa
α'	-	Fase Alfa Linha
$\beta_{amostra}$	-	FWHM da amostra
β_{instr}	-	FWHM instrumental
β_{obs}	-	FWHM experimental
γ	-	Fase Austenita
δ	-	Fase Ferrita Delta
ε	-	Deformação; Microdeformação de Rede
ε_{fase}	-	Microdeformação de Rede de determinada fase
ε_N	-	Deformação Nominal
ε_P	-	Deformação Plástica Total
ε_R	-	Deformação Real (ou Deformação Verdadeira)
ε_T	-	Alongamento Total
ε_u	-	Alongamento Uniforme
ε *(Cu)*	-	Fase Épsilon (Cobre)
θ	-	Ângulo de *Bragg*
λ	-	Comprimento de Onda dos Raios-X
π	-	Fase pi
ρ	-	Densidade de Discordâncias
$\rho_{amostra}^{fase}$	-	Densidade de Discordâncias de determinada fase em uma amostra
σ	-	Fase Sigma; Tensão
σ_o	-	Tensão Limite de Proporcionalidade
σ_{LE}	-	Tensão Limite de Escoamento
σ_{LR}	-	Tensão Limite de Resistência
σ_N	-	Tensão Nominal
σ_R	-	Tensão Real (ou Tensão Verdadeira, ou Deformação Logarítmica)
χ	-	Fase Chi
A	-	Austenita; Área da seção transversal após a deformação
A_o	-	Área da seção transversal antes da deformação
Al	-	Alumínio
AL	-	Alongamento
AlN	-	Nitreto de Alumínio
$a_{cél}$	-	Célula Unitária
ar	-	Ar Atmosférico
Área σ x ε	-	Área sob a curva σ x ε
$b_{cél}$	-	Vetor de *Burgers*
B	-	Boro
C	-	Carbono
CH_3COONa	-	Acetato de Sódio
Cl^-	-	Íons Cloreto
Co	-	Cobalto
CO_2	-	Dióxido de Carbono
CPT	-	Critical Pitting Temperature (ou Temperatura Crítica de Pites)
Cr	-	Cromo
Cr_{eq}	-	Cromo equivalente
CrN	-	Nitreto de Cromo

Cr_2N	-	Nitreto de Cromo
Cr_2O_3	-	Óxido de Cromo (III)
Cu	-	Cobre
d_{hkl}	-	Espaçamento Interplanar no plano (hkl)
D	-	Tamanho de Cristalitos
D_{fase}	-	Tamanho de Cristalitos de determinada fase
$D_{fase\ hkl}$	-	Tamanho de Cristalitos de determinada fase no plano (hkl)
E	-	Potencial, Módulo de Elasticidade (ou Módulo de *Young*)
E_{cor}	-	Potencial de Corrosão
E_p	-	Potencial de Pite
E_{rp}	-	Potencial de Repassivação
F	-	Ferrita, Flúor
Fe	-	Ferro
$FeCO_3$	-	Carbonato de Ferro
$Fe(HCO_3)_2$	-	Bicarbonato de Ferro
FeS	-	Sulfeto de Ferro
G	-	Distribuição *Gaussiana*, Fase G, tamanho de grão ASTM G
H_{abs}	-	Hidrogênio Absorvido
H_{ads}	-	Hidrogênio Adsorvido
H_{dif}	-	Hidrogênio Difundido
HCl	-	Ácido Clorídrico
$HClO_4$	-	Ácido Perclórico
HNO_3	-	Ácido Nítrico
HRC	-	Dureza Rockwell C
HV0,025	-	Microdureza Vickers com carga de 25 gf
HV10	-	Dureza Vickers com carga de 10 kgf
H_2	-	Hidrogênio
H_2CO_3	-	Ácido Carbônico
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	-	Ácido Oxálico
H_2O	-	Água
H_2S	-	Sulfeto de Hidrogênio
H_2SO_4	-	Ácido Sulfúrico
H^+	-	íon Hidrônio
$i_{máx}$	-	Densidade de Corrente Máxima
$I_{máx}$	-	Intensidade máxima do pico
i_{pass}	-	Densidade de Corrente Passiva
I_a	-	Pico da Densidade de Corrente de Ativação
I_r	-	Pico da Densidade de Corrente de Reativação
K	-	Coeficiente de Resistência; Fator de Forma
K_H	-	Coeficiente de Resistência (modelo de *Hollomon)*
$K_I^{\delta/\gamma}$	-	Coeficiente de Partição do elemento de liga *i* entre as fases ferrita (δ) e austenita (γ)
K_L	-	Coeficiente de Resistência (modelo de *Ludwik)*
KOH	-	Hidróxido de Potássio
K_S	-	Constante de *Scherrer*
KSCN	-	Tiocianato de Potássio
$K_2S_2O_5$	-	Metabissulfito de Potássio
k_{ws}	-	Constante do material

L	-	Distribuição *Lorentziana* (*Cauchy-Lorentz*); Comprimento após a deformação; Líquido
L_o	-	Comprimento antes da deformação
$\overline{l_\gamma}$	-	Comprimento de intercepto médio (ou intercepto linear médio)
M	-	Martensita
$meio$	-	Meio Corrosivo
Mg	-	Magnésio
$MgCl_2$	-	Cloreto de Magnésio
Mn	-	Manganês
MnS	-	Sulfeto de Manganês
Mo	-	Molibdênio
M_7C_3	-	Carbetos
$M_{23}C_6$	-	Carbetos
N	-	Nitrogênio
NaCl	-	Cloreto de Sódio
NaOH	-	Hidróxido de Sódio
Nb	-	Nióbio
n	-	Coeficiente de Encruamento
n_H	-	Coeficiente de Encruamento (modelo de *Hollomon*)
Ni	-	Níquel
Ni_{eq}	-	Níquel equivalente
n_L	-	Coeficiente de Encruamento (modelo de *Ludwik*)
O	-	Oxigênio
P	-	Pressão; Carga; Fósforo
pH	-	Potencial Hidrogeniônico
PREN	-	Pitting Resistance Equivalent Number (ou Número Equivalente de Resistência à Corrosão por Pites)
$PREN_W$	-	Pitting Resistance Equivalent Number (ou Número Equivalente de Resistência à Corrosão por Pites com o Tungstênio)
$p(H_2S)$	-	Pressão parcial de H_2S
$p(CO_2)$	-	Pressão parcial de CO_2
R	-	Fase R
S	-	Enxofre
S^0	-	Enxofre Elementar
Si	-	Silício
T_{amb}	-	Temperatura Ambiente
Ti	-	Titânio
T_{sol}	-	Temperatura de Solubilização
V	-	Vanádio
W	-	Tungstênio
WO_3	-	Trióxido de Tungstênio
WO_4^{2-}	-	Íons Tungstato
Z	-	Número Atômico
x_i^δ	-	Concetrações dos elementos de liga *i* presentes na ferrita (δ)
x_i^γ	-	Concetrações dos elementos de liga *i* presentes na austenita (γ)
(g)	-	Gasoso
(l)	-	Líquido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 22
2 OBJETIVOS 25
2.1 OBJETIVOS GERAIS 25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26
3.1 FUNDAMENTOS DA METALURGIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS E DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPERDUPLEX 26
3.1.1 Definição e Classificação dos Aços Inoxidáveis e dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex 26
3.1.2 Breve Histórico dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex 33
3.1.3 Metalurgia dos Aços Inoxidáveis Superduplex 35
3.1.4 Aço Inoxidável Superduplex da classe UNS S39274 46
3.2 PROCESSAMENTOS MECÂNICO E TÉRMICO 47
3.2.1 Encruamento e Trefilação a Frio (cold-drawing) de tubos sem costura 47
3.2.2 Tratamento Térmico de Solubilização 59
3.2.3 Precipitação de nitretos intragranulares (MN/M_2N) na fase ferrita 63
3.3 FUNDAMENTOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS 70
3.3.1 Modelos de Encruamento por Deformação Plástica 70
3.3.2 Medição de Densidade de Discordâncias por meio de Difração de Raios-X (DRX) 75
3.4 FUNDAMENTOS DE DANOS CORROSIVOS ASSOCIADOS AO AISD UNS S39274 EM SISTEMAS OCTG NO SEGMENTO DE ÓLEO & GÁS 80
3.4.1 Corrosão sob Tensão por Sulfetos (Sulphide Stress Cracking) em presença de H_2S, CO_2 e Cloretos (Cl^-) 84
3.4.2 Corrosão por Pites (Pitting Corrosion) em Eletrólitos com Cloretos (Cl^-) e os Efeitos da Solubilização e dos Nitretos de Cromo Intragranulares 101
4 MATERIAIS E MÉTODOS 113
4.1 MATERIAIS 113
4.2 METODOLOGIAS 114
4.2.1 Planejamento de Tratamentos Térmicos, Ensaios e Simulações Termodinâmicas . 114
4.2.2 Simulações Termodinâmicas Computacionais 115
4.2.3 Tratamentos Térmicos 115
4.2.4 Extração de corpos de prova para realização de análises e ensaios 116
4.2.5 Análises Macroscópicas e Microestruturais 117
4.2.5.1 Microscopias Óptica e Confocal 117
4.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 120
4.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 121
4.2.5.4 Difração de Raios-X (DRX) 121
4.2.6 Ensaios Mecânicos 122
4.2.6.1 Ensaios de Dureza e de Microdureza Vickers 122
4.2.6.2 Ensaio de Impacto Charpy 123
4.2.6.3 Ensaio de Tração Convencional 124
4.2.7 Ensaios de Corrosão 125
4.2.7.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica 126

4.2.7.2 Ensaio de Determinação da Temperatura Crítica de Pites (CPT) 128
4.2.7.3 Ensaio de Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC) 129
4.2.7.4 Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD) 132
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 138
5.1 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E ANÁLISES MICROESTRUTURAIS 138
5.1.1 Simulações Termodinâmicas 138
5.1.2 Análises Microestruturais 140
5.1.2.1 Microscopias Óptica, Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 140
5.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 153
5.1.2.3 Difração de Raios-X (DRX) 158
5.2 ENSAIOS MECÂNICOS 167
5.2.1 Ensaios de Dureza e Microdureza Vickers e Ensaios de Impacto Charpy 167
5.2.2 Ensaios de Tração 172
5.3 ENSAIOS DE CORROSÃO 180
5.3.1 Ensaios de determinação da Temperatura Crítica de Pites (CPT) 180
5.3.2 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Cíclica 181
5.3.3 Ensaios de Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC) 184
5.3.4 Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD) 187
6 CONCLUSÕES 195
PRODUÇÃO CIENTÍFICA 197
TRABALHOS FUTUROS 198
REFERÊNCIAS 199
ANEXO A – FICHAS PADRÕES CRISTALOGRÁFICAS 214
ANEXO B – FOLHA DE DADOS DO AISD UNS S39274 221
ANEXO C – LIMITES AMBIENTAIS E DE MATERIAIS PARA AISD'S APLICADOS EM SISTEMAS OCTG 223

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID's) e superduplex (AISD's) são ligas resistentes à corrosão (*corrosion resistent alloys (CRA's)*) austeno-ferrítica empregadas em serviços com exigência de combinação de propriedades mecânicas (altas resistência mecânica e tenacidade) e de resistência à corrosão, a custo competitivo, quando comparadas às ligas de níquel, por exemplo, especialmente na Exploração & Produção (*E & P*) de Óleo & Gás (Nilsson, 1992; Gunn, 1997; Yousefieh; Shamanian; Saatchi, 2011; Iversen, 2012; Knyazeva; Pohl, 2013a).

UNS S32750 e UNS S32760 são os graus mais tradicionais de AISD's, com cerca de 25% Cr, 7% Ni, 3-4% Mo (% em peso) e teores significativos de nitrogênio (N) (~0,25%), e a diferença entre eles são adições de cobre (Cu) (0,5-1,0%) e de tungstênio (W) (0,5-1,0%) no UNS S32760. Um grau recém-desenvolvido e menos popular, o UNS S39274, possui as mesmas composições básicas de cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N), porém com maior adição do W (1,5-2,5%), elemento estabilizador da ferrita (δ) que aumenta a resistência mecânica do material por endurecimento por solução sólida, além de melhorar a resistência à corrosão localizada (Park; Kwon, 2002; Ha; Lee; Kim, 2017; Haugan et al., 2017).

Uma das aplicações nobres do AISD UNS S39274 na indústria de Óleo & Gás é em tubos sem costura para revestimento de poços e tubulares, chamados de OCTG (*Oil Country Tubullar Goods*) (Gullberg, 2010). O cenário de recentes descobertas de reservas recuperáveis significativas de Óleo & Gás concentradas em locais desafiadores, ou seja, com aumento de profundidade dos poços para águas mais profundas ou em formações ultraprofundas *offshore,* acima de 6000 m, requisitando-se necessariamente lidar com poços de alta pressão e alta temperatura (*high pressure and high temperature (HP/HT)*), ou seja, com temperaturas e pressões no fundo do poço entre 149 e 177 ^{o}C, e acima de 10000 psi (69 MPa), respectivamente; além de ambientes mais agressivos (i.e., gases dissolvidos com altos teores de H_2S e/ou CO_2) potenciais causadores de corrosão generalizada (corrosão por perda de massa, principalmente decorrente ao CO_2, em condições dita "doces" (*sweet*)) e de corrosão localizada (por meio de corrosão por pites em meios com cloretos), e de trincas por corrosão sob tensão por sulfetos (*sulfide stress cracking (SSC)*) nos materiais utilizados em tubulações e equipamentos, tem motivado uma alta demanda de materiais que disponham de elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão (El-Yazgi; Hardie, 1998; Craig, 2008; Perez, 2013; Chail; Kangas, 2016; (Cao; He; Gao, 2017).

Os tubulares de fundo de poço (*downhole tubullars*) dos campos de petróleo costumam ser de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL). No entanto, sob condições de operação mais severas, tem sido necessário aumentar as espessuras de parede dessas tubulações, incrementando-se as tensões no material devido ao peso próprio; além da necessidade de mais

revestimentos para proteção anticorrosiva, ampliando-se, portanto, as possibilidades de falhas e rupturas por corrosão nesses materiais (Chail; Kangas, 2016).

Em condições mais adversas, em detrimento aos ARBL's, tem se considerado cada vez mais a seleção e a especificação de CRA's, especialmente de aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos, AID's e AISD's, além das ligas de níquel. Cada uma dessas CRA's possui limites de aplicação em fução das resistências à corrosão e aos trincamentos (*cracking*), dependentes da composição química e da microestrutura, e dos limites de temperatura e da natureza do meio corrosivo (Galakhova; Prattes; Mori, 2021).

Os aços inoxidáveis austeno-ferríticos possuem alta resistência à corrosão a um custo inferior ao das ligas de níquel, contudo a resistência mecânica no estado recozido é inferior aos dos aços supermartensíticos. O encruamento (trabalho a frio) costuma ser utilizado como mecanismo de endurecimento, de modo a se atingir valores elevados de tensão limite de escoamento, enquanto a solubilização em resfriamento rápido atinge valores inferiores. O trabalho de tubos sem costura é aplicado por estiramento ou trefilação a frio (*cold drawn*), processo dispendioso efetuado por número reduzido de fabricantes (Francis, 1993).

No grau UNS S39274, o W permite a redução dos teores de Mo, para a faixa de 2,5-3,5%. Para esse aço, o número equivalente de resistência à corrosão por pites deve ser obtido como $\mathrm{PREN_W} = \%\mathrm{Cr} + 3{,}3\big(\%\mathrm{Mo} + 0{,}5(\%\mathrm{W})\big) + 16(\%\mathrm{N})$, onde esses elementos de liga proporcionam benefícios de resistência à corrosão por pites, todavia esses efeitos benéficos podem ser reduzidos caso eles não estejam completamente dissolvidos em solução sólida nas fases principais, com possibilidades de formação de fases secundárias deletérias (sigma (σ), chi (χ), R, além de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr_2N)) na forma de precipitados (Haugan et al., 2017; Torres et al., 2020; Torres; Johnsen; Iannuzzi, 2021).

O estudo dessas fases secundárias e de suas consequências em aços inoxidáveis duplex e superduplex tem recebido bastante atenção dos pesquisadores, contudo ainda muito considerado em fases, tais como a σ, com inúmeros estudos que explicam os danos às propriedades dos aços inoxidáveis submetidos às condições de formação delas. A respeito dos precipitados de nitretos de cromo (Cr_2N e/ou CrN), que podem ser formados isotermicamente nos contornos de grãos; ou intragranularmente, ou seja, no interior dos grãos ferríticos quando o aço é aquecido a temperaturas elevadas e em seguida resfriado rapidamente (solubilizado), conhecidos como "nitretos de têmpera" (*quenched-in nitrides*); ainda carece de pesquisas mais elaboradas para melhor compreensão dos fenômenos e efeitos da presença desses precipitados sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e superduplex (Iversen, 2012; Byrne et al., 2013; Knyazeva; Pohl, 2013b; Bettini et al., 2014). Há relatos de empresas produtoras de Óleo & Gás sobre falhas em serviço de componentes, a exemplo de curvas de indução, flanges e tês forjados, em módulos submarinos, relacionados à

presença de precipitados de nitretos de cromo na fase δ de AISD's das classes UNS S32750 e S32760 (Iversen, 2012; Byrne et al., 2013).

Nesta pesquisa, a microestrutura, as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de um tubo sem costura em AISD UNS S39274 com alto teor de W, aplicável em sistemas OCTG, nas condições de deformado a frio (encruado) na classe 125 ksi (condição "como recebida"); e encruado seguido de tratamento térmico de solubilização em três diferentes temperaturas (1050, 1100 e 1150 ^{o}C) durante 40 min, resfriados rapidamente em água; foram investigadas, principalmente no que tange às influências da deformação a frio e da precipitação de nitretos intragranulares no interior da fase δ do referido material.

A respeito dos nitretos intragranulares, ao se correlacionar a solubilização em AISD UNS S39274 a temperaturas de 1050, 1100 e 1150 ^{o}C, o aumento dessas temperaturas de tratamento térmico tendeu a intensificar o quantitativo dos nitretos na forma de precipitados no interior dos grãos ferríticos desse aço, obtendo-se consequências tanto na resistência à corrosão quanto nas propriedades mecânicas da liga. Algo excepcional nesta pesquisa digno de nota foi a observação do tipo menos comum de nitreto (i.e., o CrN), embora em geral ele esteja associado à forma mais ordinária (ou seja, o Cr_2N), por meio de difração de raios-X (DRX) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET), na condição solubilizada a 1150 ^{o}C, sendo algo muito importante no estudo científico; e além disso para o grau de aço inoxidável superduplex UNS S39274, relativamente novo no mercado e muito menos investigado do que os demais graus de AISD (i.e., UNS S32750 e S32760), especialmente com precipitados de "nitretos de têmpera", diferentemente daqueles de σ, extensivamente estudados na literatura. Em particular, há falta de informações sobre tipo, tamanho e morfologia dos nitretos precipitados no UNS S39274.

As principais técnicas de caracterização adotadas neste trabalho foram as microscopias óptica e confocal; MEV e MET; DRX; além dos ensaios mecânicos de tração, impacto Charpy, e dureza e microdureza Vickers; e os ensaios de susceptibilidade à corrosão (estudo de corrosão por pites por polarização potenciodinâmica cíclica, determinação da temperatura crítica de pites por polarização potenciostática, polarização eletroquímica por reativação cíclica, além de ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em condições agressivas (*sour media*), simulando-se meio corrosivo com presença de gases ácidos (CO_2 e H_2S) e de alta salinidade).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Avaliar, dentre as condições de tratamento térmico de solubilização propostas, aquela mais adequada à indústria de Oléo & Gás em serviços OCTG, de modo a se manter a combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão deste aço inoxidável superduplex (AISD) UNS S39274.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos da solubilização nas temperaturas 1050, 1100 e 1150 ^{o}C e compará-los com a condição deformada “como recebida” (tubo trefilado a frio) na classe 125 ksi de Aço Inoxidável Superduplex UNS S39274) no que tange às microestruturas, propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, considerando-se a aplicação desses materiais em serviços OCTG;
- Efetuar simulações termodinâmicas, estabelecendo-se diagramas de fases e TTT, além de quantificações e composições químicas das fases de equilíbrio e precipitadas;
- Caracterizar microestruturalmente o material deformado a frio e os solubilizados a 1050, 1100 e 1150 ^{o}C, por meio de análises de imagens macro, micro e nanoscópicas (estereoscópicas; microscopias óptica e confocal; microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão) e difração de raios-X; visando identificar fases; determinar frações volumétricas das fases de equilíbrio (δ e γ); tamanhos de grão austeníticos e de espaçamentos entre austenitas; avaliar qualitativamente precipitados, em especial de nitretos intragranulares na δ; visualizar eventuais pites de corrosão e microtrincas causadas por condições adversas pelas quais os materiais foram submetidos; e avaliar o aumento de resistência mecânica mediante discordâncias;
- Avaliar as propriedades mecânicas do tubo trefilado a frio e comparar com os solubilizados a 1050, 1100 e 1150 ^{o}C, por meio de ensaios de tração, impacto Charpy, dureza e microdureza Vickers, correlacionando-as com as microestruturas;
- Estudar o comportamento de corrosão das condições de material deformado e solubilizados a 1050, 1100 e 1150 ^{o}C, por meio de ensaios de susceptibilidade à corrosão por pites (polarização potenciodinâmica cíclica; determinação da temperatura crítica de pites (CPT) por polarização potenciostática; e de polarização eletroquímica por reativação cíclica (PERC)); além do ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em condições extremamente agressivas (com presença de gases ácidos (CO_2 e H_2S) e de alta salinidade), simulando-se as adversidades pelas quais podem ser submetidos essas especificações de materiais nas aplicações em ambiente marinho do setor de *Óleo & Gás*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentos da Metalurgia dos Aços Inoxidáveis e de Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

3.1.1 Definição e Classificação dos Aços Inoxidáveis e dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Os aços inoxidáveis são ligas metálicas de engenharia com aplicações diversas, desde utensílios domésticos a componentes da indústria aeroespacial (Chan; Tjong, 2014). A indústria de *Exploração & Produção (E & P)* de *Óleo & Gás*, por exemplo, tem projetado equipamentos e instalações em aço carbono há décadas. Nos últimos anos, entretanto, com a descoberta de poços cada vez mais profundos, com meios fortemente ácidos (*sour media*), o uso de ligas resistentes à corrosão (CRA's), tais como os aços inoxidáveis, tem aumentado consideravelmente. Essas CRA's contêm elementos de liga, tais como cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N), de modo a se promover uma combinação favorável de maior resistência à corrosão e de aprimoramento de propriedades mecânicas (resistência mecânica e tenacidade), muitas vezes somente atingida por meio de processamentos mecânicos e/ou tratamentos térmicos específicos (Elhoud; Renton; Deans, 2009; Elhoud; Renton; Deans, 2010).

Os aços inoxidáveis são considerados ligas à base de ferro (Fe) com altos teores de Cr (pelo menos 10,5% em peso) e no máximo 1,2% em peso de carbono (C), de modo a designar um grupo de aços resistentes à corrosão, "inoxidáveis", ou "aços sem ferrugem". Quando o Cr supera a concentração mínima necessária forma-se na superfície do material uma película muito fina e estável de óxido de cromo autorregenerativa a qual previne a oxidação adicional do aço em ampla variedade de ambientes (Sedriks, 2003; Gullberg, 2010; Kangas; Chai, 2013; Lauritsen, 2016). Essa película pode ser formada a taxas elevadas e protege o aço da corrosão generalizada. A natureza protetora dos óxidos depende de fatores estruturais e cinéticos que não podem ser interpretados diretamente em termos de considerações termodinâmicas. As propriedades da película protetora dependem dos teores de Cr, Mo e N (Lauritsen, 2016).

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis se iniciou de forma independente, tanto na Alemanha, por meio do antigo conglomerado do setor siderúrgico conhecido por *Krupp*, como em Sheffield, na Grã-Bretanha, em 1910 (Gullberg, 2010). Estima-se mais de 150 tipos de aços inoxidáveis desenvolvidos em todo o mundo (Kangas; Chai, 2013).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos basicamente em cinco categorias: austeníticos, ferríticos, duplex, martensíticos, e os endurecidos por precipitação. Estas categorias são definidas com base nas suas estruturas cristalinas e nos elementos de liga, resultando-se em

uma gama de propriedades requeridas para várias aplicações. Os aços inoxidáveis austeníticos e os duplex são as duas categorias de aços inoxidáveis mais utilizadas em aplicações OCTG na indústria de *E & P* de *Óleo & Gás* (Gullberg, 2010; Kangas; Chai, 2013; Galakhova; Prattes; Mori, 2021). A Figura 1 mostra a representação pictorial das categoriasde aços inoxidáveis considerando-se uma ampla faixa de teores de Cr e de Ni (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA apud ISSDA, 2023).

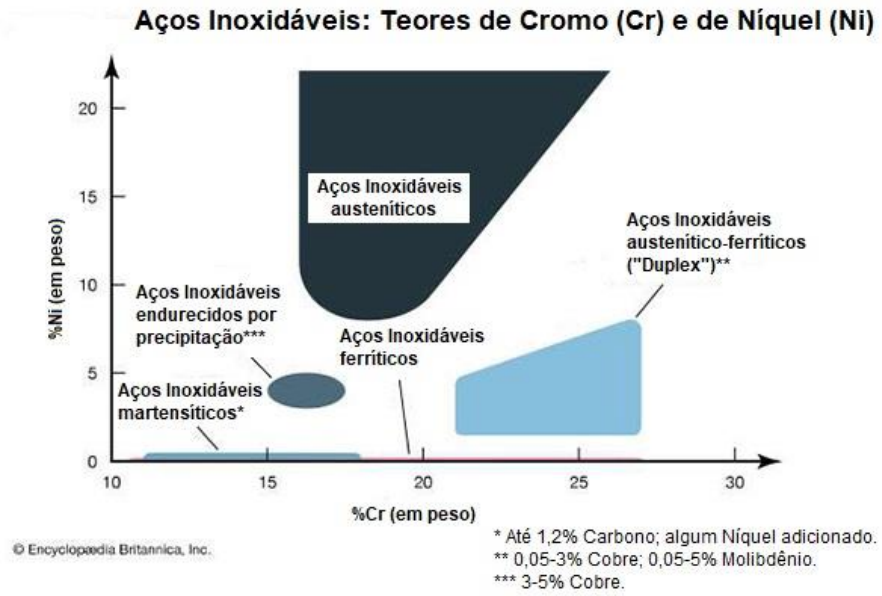


Figura 1 - Representação pictorial de vários tipos de aços inoxidáveis considerando-se uma ampla faixa de teores de Cr e de Ni.

Fonte: ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA apud ISSDA (2023) (adaptada).

O Cr favorece a formação de ferrita (δ), ou seja, atua como um estabilizador de δ (elemento ferritizante). O Ni, por sua vez, atua como formador de austenita (γ), ou seja, estabiliza a fase γ (elemento austenitizante) (Gunn, 1997). A partir desses elementos de liga e de suas respectivas estruturas cristalinas é possível distinguir, por exemplo, duas categorias importantes de aços inoxidáveis, a dos aços austeníticos e a dos ferríticos.

Os aços inoxidáveis austeníticos são, dentre todos os aços inoxidáveis, aqueles de maiores aplicação e produção, respondendo por mais de 70% da produção mundial dos aços inoxidáveis (Galakhova; Prattes; Mori, 2021). Eles são constituídos por uma única fase de equilíbrio, a fase austenítica, a qual dispõe de estrutura cristalina do tipo Cúbico de Face Centrada (CFC) entre átomos de Fe, Cr e Ni, conferindo-se aos materiais dessa categoria elevadas ductilidade e tenacidade, baixa tensão limite de escoamento, alta tensão limite de resistência, à temperatura ambiente; boa soldabilidade; boa conformabilidade em comparação a outros grupos de aços inoxidáveis; alta resistência à corrosão generalizada; e não são endurecíveis por tratamento térmico (Modenesi, 2001; Gullberg, 2010; Galakhova; Prattes; Mori, 2021). A composição básica dos aços austeníticos é de 16 a 26% Cr, entre 6 e 26% Ni e menos de 0,3% C, embora existam ligas em que parte ou todo o Ni foi susbtituído pelo Mn e N. Todos

esses elementos são importantes na passivação do aço inoxidável em ambientes agressivos (Modenesi, 2001; Galakhova; Prattes; Mori, 2021). Os graus Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mn-N de aços inoxidáveis são austeníticos e são popularmente conhecidos pelos números de série 300 e 200, respectivamente, do antigo *American Iron and Steel Institute* (AISI) (Sedriks, 2003).

Os aços inoxidáveis ferríticos correspondem a cerca de 25% de todos os aços inoxidáveis utilizados no mundo, tratando-se de ligas Fe-Cr predominantemente ferríticas em qualquer temperatura até a sua fusão, com composição básica entre 12 e 30% Cr e um baixo teor de C, em geral, bem inferior a 0,1%, dispondo-se de um arranjo cristalino dos átomos de Fe e de Cr do tipo Cúbico de Corpo Centrado (CCC). Essa diferença de estrutura cristalina aparentemente pequena afeta profundamente as propriedades destes aços. Por exemplo, os aços inoxidáveis austeníticos são não magnéticos, enquanto os aços inoxidáveis ferríticos são magnéticos; e como eles não podem ser completamente austenitizados, não podem ser endurecíveis por têmpera, e sua granulação só pode ser refinada por uma combinação adequada de trabalho mecânico e recozimento de recristalização. A soldabilidade desses aços é limitada, apresentando baixo coeficiente de expansão térmica, e boas resistências à corrosão e à oxidação, inclusive em altas temperaturas (Modenesi, 2001).

Os aços inoxidáveis duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N caracterizadas idealmente por uma microestrutura de quantidades equilibradas de fases δ e γ, ou seja, mantendo uma razão ideal de 50% δ/50% γ (1/1) (Yousefieh; Shamanian; Saatchi, 2011; Forgas Júnior; Otubo; Magnabosco, 2016; Haugan et al., 2017; Galakhova; Prattes; Mori, 2021). Embora os fabricantes procurem ajustar o equilíbrio das fases δ e γ perto do ideal, o teor de δ pode variar entre 35 e 55%, sendo mais comum encontrar uma faixa de 40 a 45% (Lauritsen, 2016; Bernås et al., 2017). Uma microestrutura típica de aços inoxidáveis duplex pode ser observada conforme a Figura 2:

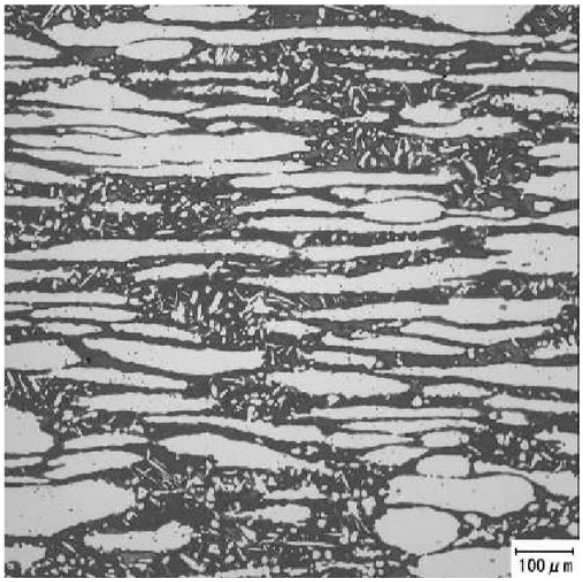


Figura 2 - Microestrutura típica de aços inoxidáveis “duplex” mostrando-se a matriz ferrítica (fase escura) e “ilhas” austeníticas (fase clara), a partir de imagem em microscópio óptico de uma amostra de AISD UNS S39274.

Fonte: Lauritsen (2016).

A categoria dos aços inoxidáveis duplex contém cerca de 18 a 30% Cr, 1,5 a 4,5% Mo como elementos formadores de δ, além de 3,5 a 8% Ni e de 0 a 0,35% N como elementos estabilizantes da γ (Modenesi, 2001). Em geral, esses aços são caracterizados por uma combinação de excelente resistência à corrosão e elevada resistência mecânica, quando comparados aos aços austeníticos e ferríticos. Eles também proporcionam melhor soldabilidade e maiores ductilidade e tenacidade ao impacto que essas demais categorias de aços (Modenesi, 2001; Paulraj; Garg, 2015; Chail; Kangas, 2016).

A maior resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex, especialmente em ambientes propensos a pites e às trincas por corrosão sob tensão, habilita-os serem aplicados como componentes de equipamentos expostos à água do mar, trocadores de calor, tubulações, bombas, vasos de pressão nas indústrias química, petroquímica, alimentícia, de papel e celulose, e de óleo & gás, especialmente quando dispõem de granulação fina; promovida principalmente pelos teores significativos de Cr, N e Mo, de modo a conferir a esses materiais um Número Equivalente de Resistência aos Pites (*Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)*) superior a 30 ou a 40, conforme a classificação de aço; bem como pela presença da microestrutura austenítica, especialmente devido ao Ni (Modenesi, 2001; Chan; Tjong, 2014; Forgas Júnior; Otubo; Magnabosco, 2016).

Um parâmetro importante para caracterizar e ranquear os aços inoxidáveis duplex e outras ligas resistentes à corrosão é o *Pitting Resistance Equivalent Number* (PREN). O PREN é uma expressão empírica que busca correlacionar o complexo efeito benéfico dos principais elementos de liga de uma CRA utilizando-se de um "Índice de *Pitting*" derivado da composição química (Haugan et al., 2017). Esse parâmetro mede o valor equivalente da resistência à corrosão por pite de uma liga metálica, ou seja, proporciona uma medida da resistência relativa intrínseca do material à corrosão por pite em um meio corrosivo na presença de halogênios, p.e. os cloretos, determinado a partir da composição química do material (% em peso) (Lasebikan; Akisanya; Deans, 2013; Haugan et al., 2017). Enquanto a norma NORSOK M-001 (2014) define o PREN baseado nos teores de Cr, Mo e N (Equação 1), as normas ISO 21457:2010, ISO 15156-3:2020 e ISO 13680:2020 incluem também o tungstênio (W) (Equação 2):

$$PREN = \%Cr + 3{,}3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (1)$$

$$PREN_W = \%Cr + 3{,}3\big(\%Mo + 0{,}5(\%W)\big) + 16(\%N) \quad (2)$$

Onde: *%Cr*, *%Mo*, *%N* e *%W* são, respectivamente, os percentuais em massa na composição química da liga metálica (ou de uma fase de liga metálica) dos elementos de liga Cr, Mo, N e W.

Como regra geral, quanto mais elevado o valor do PREN de uma liga metálica (ou de fase de uma liga metálica), maior a resistência à corrosão por pites dessa liga. Um valor alto desse parâmetro torna a categoria dos aços inoxidáveis duplex forte candidata a ser aplicada ambientes corrosivos diversos (Lasebikan; Akisanya; Deans, 2013; Chail; Kangas, 2016). Entretanto, uma das críticas ao uso “banalizado” do PREN para selecionar ligas resistentes à corrosão é que este parâmetro não leva em consideração aspectos da microestrutura dos materiais. Assim, um aço inoxidável superduplex, com PREN > 40, pode apresentar baixa resistência à corrosão por pites se contiver fases deletérias na microestrutura, conforme será comentado neste trabalho.

Considerando-se uma mesma condição de material, o aumento da fração volumétrica de δ na estrutura do aço inoxidável duplex tende a elevar as tensões limite de escoamento e de resistência à tração, e a dureza; ao mesmo tempo que reduz a resistência à corrosão, a ductilidade e a tenacidade do material (Szabracki et al., 2011).

A Figura 3 apresenta um fluxograma esquemático com a evolução de diferentes tipos e graus de aços inoxidáveis mediante modificações de composições químicas, partindo-se do aço inoxidável austenítico de grau 304.

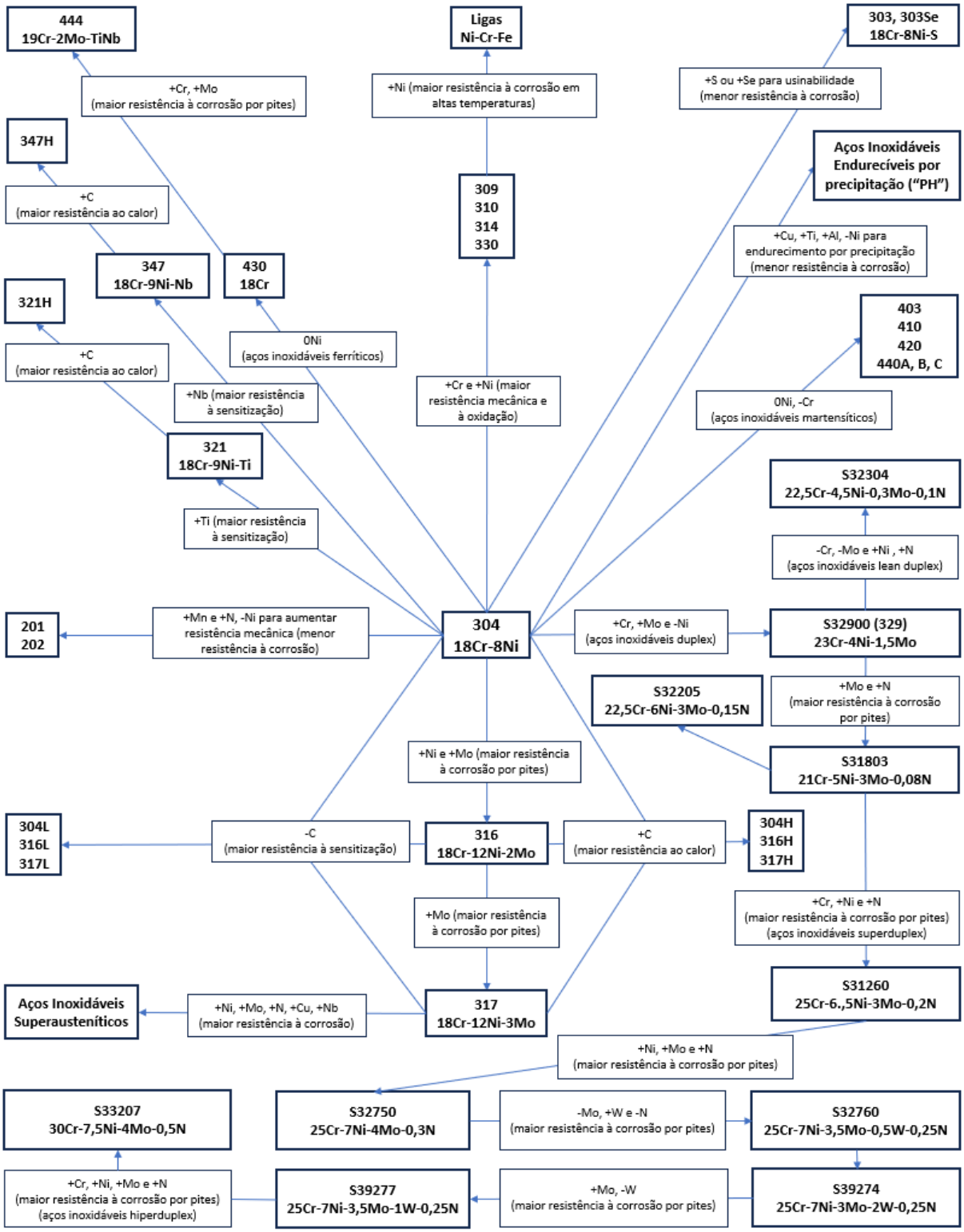


Figura 3 - Modificações de composições químicas a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades especiais, de modo a se obter uma vasta variedade de aços de diferentes classificações, dentre eles os aços inoxidáveis superduplex.

Fontes: Sedriks (2003); Padilha e Guedes (2004); Kangas e Chai (2013) (adaptada).

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex ao longo dos anos considerando-se carcaterísticas de composição química dos elementos de liga e de resistência à corrosão (PREN) propiciou a classificação deles em quatro famílias:

i) Lean Duplex: aços com teores de Ni (< 5,5%), N (< 0,26%) e de Mn (< 6,0%), sem adição deliberada de Mo (< 0,6%); e PREN entre 22 e 30, a exemplo do grau UNS S32304, ligeiramente superiores aos aços austeníticos do grau 316L. Essa família de aços é destinada a mercados emergentes, visando custos competitivos com altos volumes de produção (Charles, 2009);

ii) Duplex "Padrão": aços duplex propriamente ditos com teores de Cr (21-24%), Ni (4,5-6,5%), Mo (1,5-3,5%) e N (0,08%-0,2%); e PREN entre 33 e 38, tais como UNS S32205 e UNS S31803. Os valores de PREN dos graus duplex são superiores aos dos aços superausteníticos 904L e austeníticos AISI 316. Os aços duplex resistem à maioria das condições corrosivas (Charles, 2009; Chattoraj, 2013; Lauritsen, 2016; Haugan et al., 2017);

iii) Superduplex: aços com teores de Cr (24-26%), Ni (5,5-8,0%), Mo (3,0-5,0%) e N (0,2-0,35%); e com PREN entre 40 e 45, a exemplo dos graus UNS S32750, UNS S32760 (este com teor de W (0,5-1,0%)) e UNS S32520. Há outros graus, por exemplo, UNS S32906, com teores de Cr (28-30%), Ni (5,8-7,5%), Mo (1,5-2,6%) e N (0,3-0,4%), e PREN > 40. E há graus, tais como UNS S32550 e UNS S31260, que embora possuam PREN < 40, dispõem de teores de Cr (24-27% Cr), Ni (4,5-7,5%), Mo (2,5-3,9%) e N (0,1-0,3%). Além desses, há outros graus com altos teores de W (0,8-2,5%) e de N (0,23-0,33%), tais como os UNS S39274 e UNS S39277, com teores de Cr (24-26%), Ni (6,0-8,0%), Mo (2,5-4,0%) e PREN ≥ 40. Todos esses aços superduplex frequentemente são especificados em substituição aos aços superausteníticos (6Mo) em diversas aplicações (Charles, 2009; Kangas; Chai, 2013; Mishra et al., 2016; Gutiérrez-Vargas et al., 2017);

iv) Hiperduplex: aços de elevada resistência à corrosão por pites (PREN ≥ 50 e Temperatura Crítica de Pites (*Critical Pitting Temperature (CPT)*) elevada), além da mais alta resistência mecânica dentre os aços duplex modernos, e boas conformabilidade e soldabilidade. Os principais graus são os UNS S32707 e UNS S33207, com teores de Cr (26-33%), Ni (5,5-9,5%), Mo (3,0-5,0%), N (0,3-0,6%), bem como teores de Cu (< 1,0%) e de Co (0,5-2,0%). Estes aços foram desenvolvidos em substituição aos aços 6Mo para aplicações mais severas (Charles, 2009; Jeon et al., 2012).

A Tabela 1 classifica as famílias de aços inoxidáveis duplex, em termos de composição química e de $PREN_W$.

Tabela 1 - Classificação das famílias de aços inoxidáveis duplex.

UNS	Composição (% em peso)											$PREN_W$
	Cr	Ni	Mo	N	C	Si	Mn	P	S	Cu	Outros	
					máx.	máx.	máx.	máx.	máx.			
1ª geração de Aços Inoxidáveis Duplex												
S32900	23,0-28,0	2,50-5,00	1,00-2,00	-	0,080	0,75	1,00	0,040	0,030	-	-	26-35
S31500	18,0-19,0	4,20-5,20	2,50-3,00	0,05-0,10	0,030	2,00	2,00	0,030	0,030	-	-	27-31
S32404	20,5-22,5	5,50-8,50	2,00-3,00	0,20 máx.	0,040	1,00	2,00	0,030	0,010	1,00-2,00	W:0,03 máx.	27-36
2ª geração de Aços Inoxidáveis Duplex												
Lean Duplex												
S32001	19,5-21,5	1,00-3,00	0,60 máx.	0,05-0,17	0,030	1,00	6,00	0,040	0,030	1,00 máx.	-	22-26
S32101	21,0-22,0	1,35-1,70	0,10-0,80	0,20-0,25	0,040	1,00	6,00	0,040	0,030	0,10-0,80	-	25-28
S32202	21,5-24,0	1,00-2,80	0,45 máx.	0,18-0,26	0,030	1,00	2,00	0,040	0,010	-	-	26-30
S32304	21,5-24,5	3,00-5,50	0,05-0,60	0,05-0,20	0,030	1,00	2,50	0,040	0,040	0,05-0,60	-	22-30
S32003	19,5-22,5	3,00-4,00	1,50-2,00	0,14-0,20	0,030	1,00	2,00	0,030	0,020	-	-	27-32
Duplex "Padrão"												
S31803	21,0-23,0	4,50-6,50	2,50-3,50	0,08-0,20	0,030	1,00	2,00	0,030	0,020	-	-	31-38
S32205	22,0-23,0	4,50-6,50	3,00-3,50	0,14-0,20	0,030	1,00	2,00	0,030	0,020	-	-	34-38
S31200	24,0-26,0	5,50-6,50	1,20-2,00	0,14-0,20	0,030	1,00	2,00	0,045	0,030	-	-	30-36
Superduplex												
S31260	24,0-26,0	5,50-7,50	2,50-3,50	0,10-0,30	0,030	0,75	1,00	0,030	0,030	0,20-0,80	W: 0,10-0,50	34-43
S32506	24,0-26,0	5,50-7,20	3,00-3,50	0,08-0,20	0,030	0,90	1,00	0,040	0,015	-	W: 0,05-0,30	36-42
S32520	24,0-26,0	5,50-8,00	3,00-5,00	0,20-0,35	0,030	0,80	1,50	0,035	0,020	0,50-3,00	-	37-48
S32550	24,0-27,0	4,50-6,50	2,90-3,90	0,10-0,25	0,040	1,00	1,50	0,040	0,030	1,50-2,50	-	32-44
S32750	24,0-26,0	6,00-8,00	3,00-5,00	0,24-0,32	0,030	0,80	1,20	0,035	0,020	0,50 máx.	-	38-48
S32760	24,0-26,0	6,50-8,00	3,00-4,00	0,20-0,30	0,030	1,00	1,00	0,030	0,010	0,50-1,00	W: 0,50-1,00	38-46
S32906	28,0-30,0	5,80-7,50	1,50-2,60	0,30-0,40	0,030	0,80	1,50	0,030	0,030	0,80 máx.	-	38-45
S39274	24,0-26,0	6,00-8,00	2,50-3,50	0,24-0,32	0,030	0,80	1,00	0,030	0,020	0,20-0,80	W: 1,50-2,50	39-47
S39277	24,0-26,0	6,50-8,00	3,00-4,00	0,23-0,33	0,025	0,80	0,80	0,025	0,002	1,20-2,00	W: 0,80-1,20	39-46
Hiperduplex												
S32707	26,0-29,0	5,50-9,50	4,00-5,00	0,30-0,50	0,030	0,50	1,50	0,035	0,010	1,00 máx.	Co: 0,50-2,00	44-53
S33207	29,0-33,0	6,00-9,00	3,00-5,00	0,40-0,60	0,030	0,80	1,50	0,035	0,010	1,00 máx.	-	45-59

$PREN_W = \%Cr + 3.3 \cdot (\%Mo + 0.5 \cdot (\%W)) + 16 \cdot (\%N)$

Fontes: Gunn (1997); Sedriks (2003); Fritz (2003); IMOA (2014); ISO 15156-3:2020; ASTM A789/A789M-20 (2020); ASTM A790/A790M-20 (2020).

3.1.2 Breve Histórico dos Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Originalmente desenvolvidas como alternativa de baixo teor de Ni aos aços inoxidáveis austeníticos, as ligas de microestrutura austeno-ferrítica (duplex) foram introduzidas por *Bain* e *Griffiths* em 1927, contudo somente na década de 1930 elas se tornaram comercialmente disponíveis, com os primeiros aços inoxidáveis duplex conformados produzidos na Suécia destinados à utilização na indústria de papel e celulose (Iversen, 2012; Kangas; Chai, 2013; IMOA, 2014; Liang, 2018).

Os primeiros graus desses aços eram ligas de Cr, Ni e Mo, designadas por Avesta 453E (26% Cr, 4% Ni) e 453S (26% Cr, 5% Ni, 1,5% Mo), atualmente conhecidos como AISI 329 (UNS S32900) (Kangas; Chai, 2013). Esses graus foram desenvolvidos visando reduzir corrosão intergranular nos primeiros aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de C. Peças fundidas de duplex foram produzidas na Finlândia em 1930, e uma patente foi concedida na França em 1936

para o precursor do que viria a ser conhecido como Uranus 50 (UNS S32404). O AISI 329 foi amplamente utilizado para tubos de trocadores de calor em serviços com ácido nítrico após a Segunda Guerra Mundial (IMOA, 2014). Um dos primeiros graus duplex produzidos durante a década de 1960, especificamente para se obter maior resistência à corrosão sob tensão por cloreto (SCC), foi o 3RE60 (UNS S31500) (Kangas; Chai, 2013; IMOA, 2014).

Esses aços inoxidáveis duplex de primeira geração proporcionavam boas características de desempenho, mas ainda havia limitações na soldagem, com baixa tenacidade das soldas devido ao excesso de δ, tornando-se um impeditivo para aplicações mais amplas, requerendo-se mais desenvolvimento de outros graus mais adequados a serem soldados. Em 1968, a invenção do processo de refino de aços inoxidáveis, descarbonetação com argônio e oxigênio (AOD), abriu a possibilidade de um amplo espectro de novos aços inoxidáveis, levando à possibilidade de deliberar a adição de N como um elemento de liga e de controlar os teores de C, resultando em uma liga de baixo teor de C e rico em N, melhorando a soldabilidade (Kangas; Chai, 2013; IMOA, 2014; Liang, 2018).

Embora os aços duplex tenham sido desenvolvidos desde a década de 1930, a primeira geração desses aços foi aceita pela ASTM apenas no início da década de 1970 (Chattoraj, 2013). No entanto, logo em seguida houve uma vasta utilização deles com o ajuste fino do N como elemento de liga, resultando em graus melhores; e com o surgimento da segunda geração no fim da década de 1970, consolidou-se esse elemento de liga nesses aços com o desenvolvimento de campos de óleo e gás *offshore* no Mar do Norte e o aumento da demanda por CRA's com excelente resistência à corrosão, facilidade de processamento e alta resistência mecânica (Chattoraj, 2013; IMOA, 2014). O UNS S32205 foi desenvolvido e se tornou a base do desenvolvimento de uma moderna família de aços inoxidáveis duplex, amplamente utilizada em tubulações de linhas de coleta de gás e equipamentos de processo em plataformas offshore. A alta resistência mecânica desses aços permitiu a reduzir espessura da parede e do peso nas plataformas, com aumento considerável no seu uso (Kangas; Chai, 2013; IMOA, 2014). Posteriormente, outros aços inoxidáveis superduplex se destacaram, a exemplo dos graus UNS S32750, S32760 e S32520, desenvolvidos em meados da década de 1980 (Byrne et al., 2004; Kangas; Chai, 2013).

Nos anos 2000 novos graus de aços lean duplex foram projetados para substituir as ligas austeníticas AISI 304, ao se combinarem baixos teores de Ni e altos teores de N e de Mn, compreendendo-se ligas de custo competitivo considerando-se os elementos de liga. Os aços lean duplex contribuem com pouco mais de 10% da produção total da categoria dos aços inoxidáveis duplex (Charles, 2008).

Alguns outros graus de aços duplex foram desenvolvidos nos últimos anos para aplicações mais específicas, estabelecendo-se, por exemplo, os de superduplex UNS S39274 e UNS S39277; e de hiperduplex UNS S32707 e UNS S33207, com adições de Cr extra altas

combinadas com níveis de elementos de liga dedicados em Mo, W ou Cu, bem como teores de N extra altos, estabelecendo-se estudos mais avançados no progresso dos aços inoxidáveis duplex (Charles, 2009; Lauritsen, 2016; Gutiérrez-Vargas et al., 2017; Haugan et al., 2017).

3.1.3 Metalurgia dos Aços Inoxidáveis Superduplex

Em 1927, *Bain* e *Griffith* consideraram a existência de um campo bifásico de γ e de δ no sistema Fe-Cr-Ni, sendo provavelmente a primeira menção aos aços inoxidáveis “duplex”. A Figura 4 mostra um diagrama Fe-Cr-Ni básico dos aços inoxidáveis, com destaque para a seção pseudo-binária Cr-Ni a 70% Fe com a presença de três fases sólidas: austenita (γ), ferrita (α ou δ) e fase sigma (σ) (Padilha; Plaut, 2009).

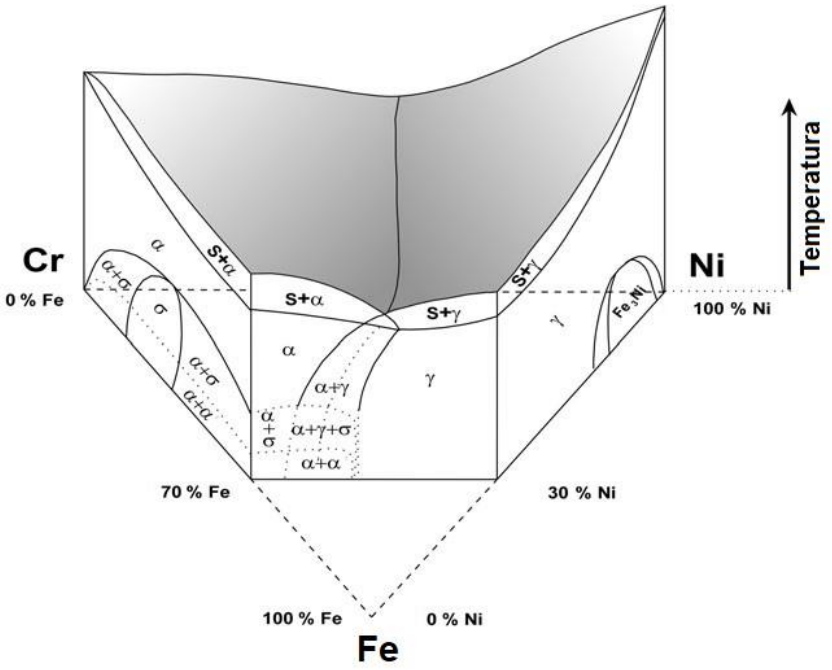


Figura 4 - Seção pseudo-binária através do diagrama Fe–Cr–Ni a 70% Fe (em peso).
Fontes: Padilha e Plaut (2009); Knyazeva e Pohl (2013a) (adaptada).

A seção do diagrama de fases ternária Fe-Cr-Ni que forma o diagrama pseudo-binário Cr-Ni a 60% Fe para os aços inoxidáveis superduplex está mostrada na Figura 5:

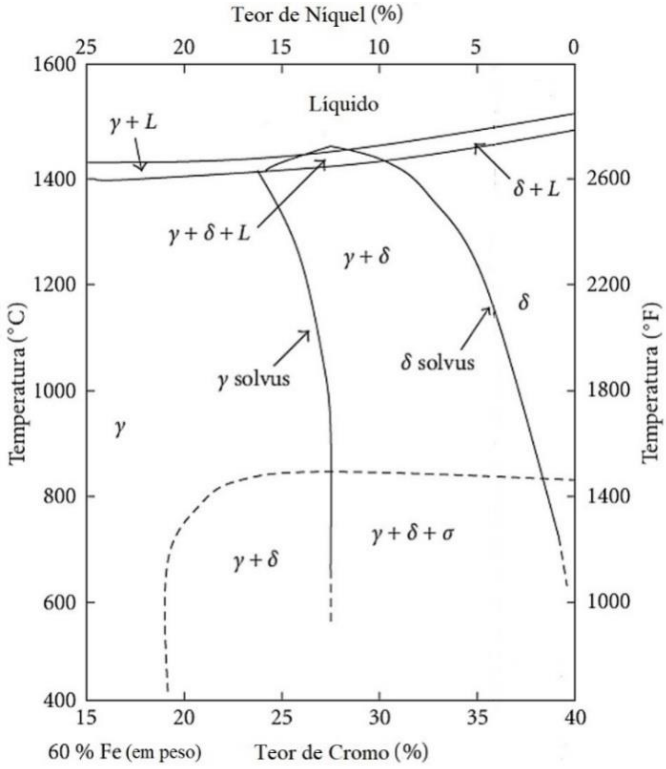


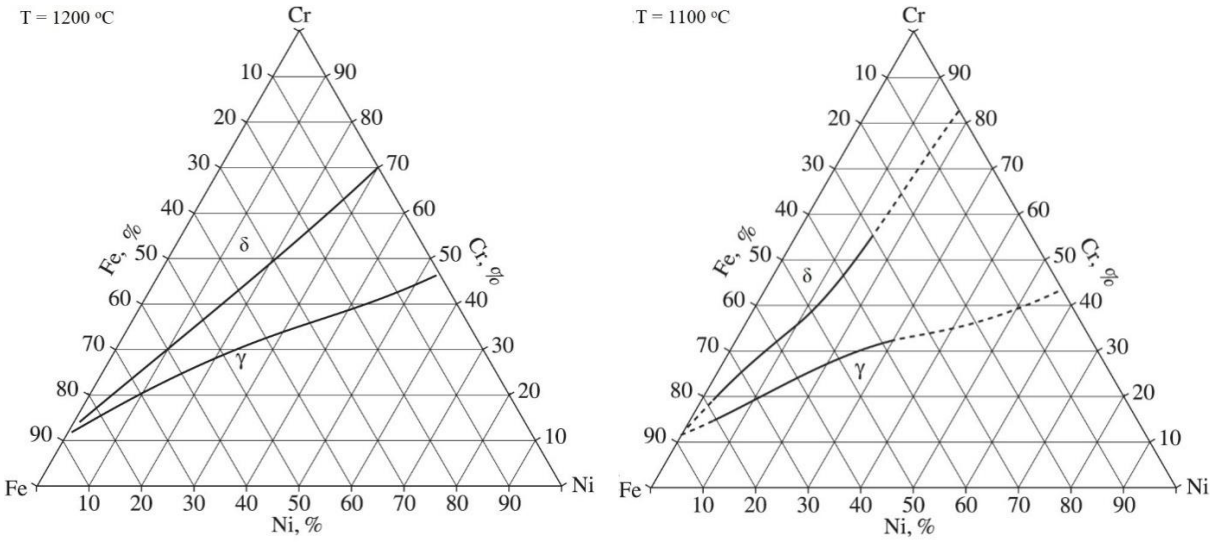
Figura 5 - Diagrama pseudo-binário Cr-Ni a 60% Fe (em peso).
Fonte: Lippold e Savage (1979); Lippold e Kotecki (2005); Knyazeva e Pohl (2013a) (adaptada).

A partir da Figura 5, essas ligas metálicas são solidificadas como δ a altas temperaturas, que depois se transformam parcialmente em γ à medida que cai a temperatura, convertida em estruturas “duplex”, conforme determina a composição química da liga (IMOA, 2014; Paulraj; Garg, 2015). As proporções das duas fases (δ e γ) e suas respectivas composições são indicadas para uma dada análise de liga e de temperatura de tratamento térmico, com a estabilidade a alta temperatura da estrutura duplex sendo influenciada provavelmente mais pelo teor de N, do que pelo Cr, ou do Mo em si (Gunn, 1997). O N, além do C, por exemplo, são elementos não-metálicos encontrados nos aços inoxidáveis duplex e superduplex em quantidades relativamente pequenas, contudo o efeito da presença deles pode ser extremamente importante, possibilitando-se a precipitação de numerosa quantidade de fases secundárias, bem como aumentar a temperatura de início da transformação da δ em γ, além de melhorar a estabilidade estrutural do grau de aço duplex (Charles, 1991; Pineau; Besson, 2009). Enquanto isso, o Cr e o Mo, além do Ni, aumentam a resistência à corrosão, e o N, atuando como soluto intersticial, exerce efeito mais favorável sobre a resistência mecânica (Colpaert, 2018).

Uma abordagem que tem sido considerada é a produção de seções ternárias isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni-(Mo-N) mediante a simulação termodinâmica com programas computacionais, a exemplo dos *Thermo-Calc*® e *JMatPro*®, aos quais executam o cálculo do equilíbrio das fases em determinadas temperaturas utilizando-se dados experimentais de

composição química (Gunn, 1997). Com uma liga de teor típico 25% Cr (em peso) nesse sistema, uma combinação de microestrutura de δ e de γ pode ser obtida quando a temperatura estiver abaixo de 1350 ºC. Uma combinação equilibrada de microestrutura, cerca de metade de cada uma dessas fases, se configura entre 1100 a 1250 ºC, faixa de temperatura mais usual para solubilização no tratamento térmico da maioria dos AISD's (Liang, 2018).

Os diagramas de fase ternário Fe-Cr-Ni da Figura 6 ilustram a importância da adição de Ni e do Cr na microestrutura dos aços inoxidáveis Fe-Cr-Ni. As seções obtidas a partir de cálculos termodinâmicos mostram a separação entre o domínio bifásico δ/γ e cada um dos domínios monofásicos (δ e γ) (Pineau; Besson, 2009).



(a) (b)

Figura 6 - Seções isotérmicas do sistema ternário Fe-Ni-Cr (% em peso) (a) a 1200 ºC; e (b) a 1100 ºC.
Fonte: Pineau e Besson (2009) (adaptada).

Os diagramas de fase preveem as fases presentes nos aços inoxidáveis duplex e superduplex. No entanto, eles têm limitações devido à complexidade dos cálculos termodinâmicos multicomponentes, aos quais normalmente possuem mais de cinco componentes relevantes, e os diagramas disponíveis raramente contêm mais de quatro componentes; sendo em alguns casos mais complexos insuficientes na previsão da microestrutura resultante após a solidificação. Como resultado, métodos "práticos" foram desenvolvidos. Dentre estes, o mais conhecido é o Diagrama de *Schaeffler* (Figura 7), nos quais os elementos são divididos em dois grupos: os estabilizadores de δ (ferritizantes ou alfagênios) e os estabilizadores de γ (austenitizantes ou gamagênios) (Padilha; Plaut, 2009; Pineau; Besson, 2009).

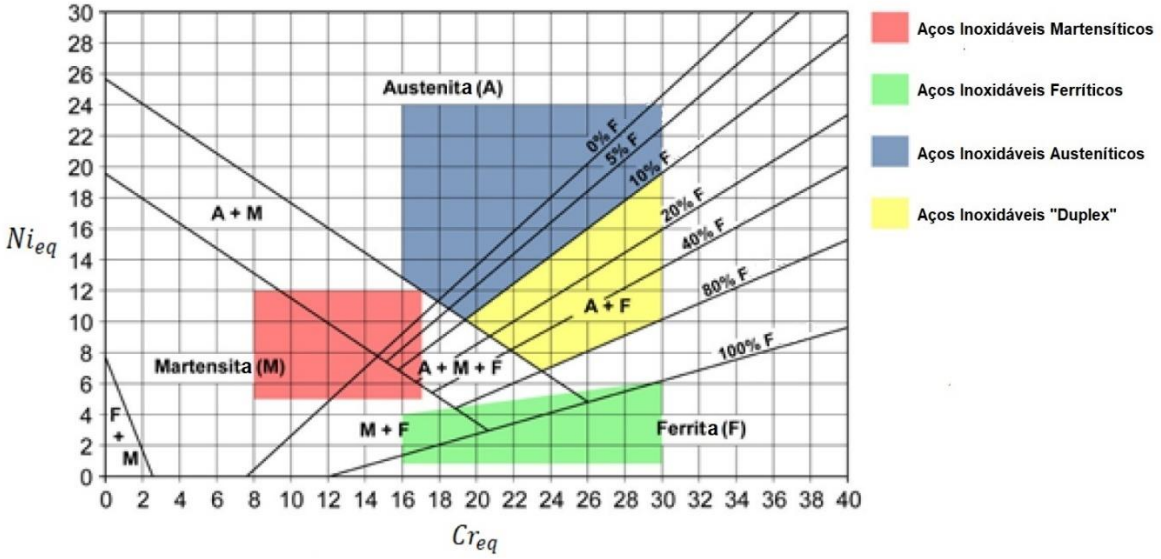


Figura 7 - Diagrama de *Schaeffler* ilustrativo das áreas de estabilidade das microestruturas das categorias de aços inoxidáveis.

Fonte: Boniardi e Casaroli (2014) (adaptada).

A Tabela 2 apresenta uma lista exemplificativa dos principais elementos ferritizantes e austenitizantes presentes nos aços inoxidáveis duplex e superduplex (Modenesi, 2001; Padilha; Guedes, 2004).

Tabela 2 - Principais elementos presentes nos aços inoxidáveis duplex e superduplex.

Ferritizantes:	**Austenitizantes:**
Cromo (Cr) (Principal)	Níquel (Ni) (Principal)
Molibdênio (Mo)	Nitrogênio (N)
Silício (Si)	Carbono (C)
Tungstênio (W)	Manganês (Mn)
Nióbio (Nb)	Cobre (Cu)
Alumínio (Al)	Cobalto (Co)

Fontes: Pineau; Besson, 2009; Weisbrodt-Reisch et al., 2006; Bettini et al., 2014; Lauritsen, 2016; Souza et al., 2017.

Embora o diagrama de *Schaeffler* seja adotado principalmente para estruturas soldadas, ele também é muito útil para ilustrar as regiões de estabilidade das diferentes microestruturas em função da composição do aço inoxidável. No entanto, esse diagrama não leva em consideração as influências das taxas de resfriamento e dos tratamentos térmicos de envelhecimento, por exemplo. Nesse diagrama, os elementos estabilizadores de δ podem ser expressos como Cromo equivalente (Cr_{eq}) e os estabilizadores de γ como Níquel equivalente (Ni_{eq}); bem como as microestruturas Austenita como “A”, Martensita como “M” e Ferrita como “F”. Esse diagrama já foi modificado por Delong e outros autores (Charles, 2008; Pineau; Besson, 2009).

Há muitas expressões empíricas propostas na literatura para efetuar os cálculos dos Ni_{eq} e de Cr_{eq}, e elas, de modo genérico, podem ser descritas por meio das Equações 3 e 4, respectivamente:

$$Ni_{eq} = \%Ni + A\ (\%Mn) + B(\%C) + C(\%N) + D(\%Cu) + E(\%Co) \quad (3)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F\ (\%Si) + G(\%Mo) + H(\%Al) + I(\%Nb) + J(\%Ti) + K(\%W) + L(\%V) \quad (4)$$

em que *A, B*, ... *L* são constantes (Padilha; Guedes, 2004).

Os valores das constantes de determinação de Ni_{eq} e Cr_{eq} nem sempre coincidem, atribuindo-se essas variações às diferentes técnicas de processamento, bem como às composições químicas empregadas dos diferentes aços inoxidáveis, considerando-se os efeitos relativos dos elementos (Padilha; Guedes, 2004). O equilíbrio de fases δ/γ nas microestruturas dos aços duplex pode ser previsto, por exemplo, por meio das Equações 5-7, respectivamente, para se obter Ni_{eq}, Cr_{eq} e *%Ferrita*:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35(\%C) + 20(\%N) + 0{,}25(\%Cu) \quad (5)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0{,}7(\%Nb) \quad (6)$$

$$\%Ferrita = -20{,}93 + 4{,}01Cr_{eq} - 5{,}6Ni_{eq} + 0{,}016(T_{sol}) \quad (7)$$

Onde T_{sol} é a temperatura de solubilização na faixa de 1050 a 1150 ºC e as composições elementares estão em % (em peso) (Gunn, 1997; IMOA, 2014).

Os elementos químicos e as impurezas presentes nos aços inoxidáveis possuem graus de importância distintos na qualificação dos referidos aços, por exemplo, quanto ao balanço de fases, em que as quantidades relativas de δ e de γ presentes num dado grau de aço duplex ou superduplex dependem da composição química e do histórico térmico do aço, visto que pequenas alterações de composição exercem efeitos significativos na fração volumétrica relativa dessas duas fases; ou quanto a resistência à corrosão localizada, especialmente àquela relacionada à corrosão por pites, em ambientes com forte presença de íons cloretos (Cl^-), com a possibilidade ou não de destruição da camada apassivadora característica desses materiais, tendo-se desenvolvido na literatura diferentes diagramas esquemáticos para correlacionar, por exemplo, as influências da temperatura e da composição química do aço na fração volumétrica, ou dos elementos químicos sobre a resistência à corrosão, representada em uma curva de polarização anódica, mostrados, respectivamente, nas Figuras 8 e 9 (Gunn, 1997; Gutierrez; Iza-Mendia, 2009; Knyazeva; Pohl, 2013a; IMOA, 2014).

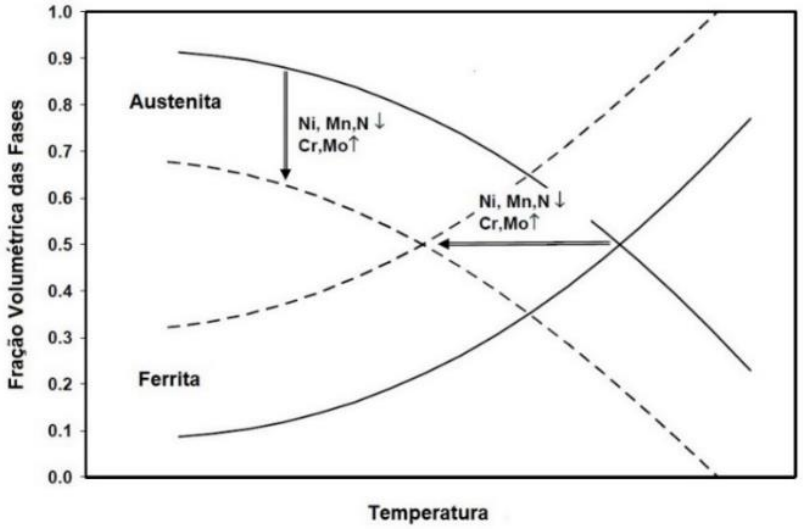


Figura 8 - Diagrama esquemático dos efeitos da temperatura e da composição química sobre a fração volumétrica das fases de equilíbrio austenita e ferrita.

Fonte: Gutierrez e Iza-Mendia (2009) (adaptada).

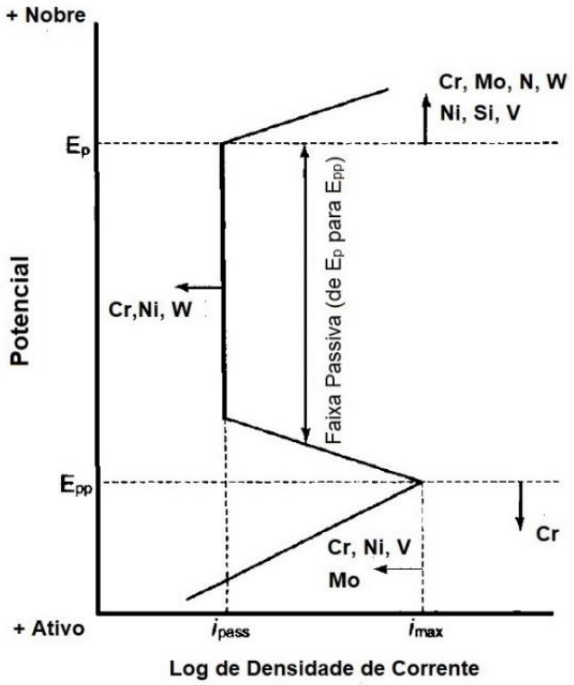


Figura 9 - Diagrama esquemático dos efeitos dos elementos de liga e impurezas sobre a curva de polarização anódica.

Fonte: Gunn (1997) (adaptada).

Apesar dos aços inoxidáveis serem conhecidos pela alta resistência à corrosão, na realidade, a principal propriedade deles é a capacidade de formarem rapidamente uma forte camada passiva na maioria das condições de oxidação úmida, em uma ampla faixa de potenciais e pH's. O filme aderente nanométrico, desenvolvido na superfície do aço, possui baixa permeabilidade iônica e, como resultado, a cinética da taxa de dissolução anódica cai para um nível tão baixo que as perdas de massa são aceitáveis para as inúmeras aplicações. Esse filme

passivo é danificado, por exemplo, por abrasão, sendo posteriormente espontaneamente restaurado no estágio passivo, ou seja, com capacidade de auto-reparação (Charles, 2009).

O Cr é o principal elemento de liga responsável pela formação da camada protetora, ou seja, a película passiva estabilizada de oxi-hidróxidos de cromo que melhora a resistência à corrosão localizada em aços inoxidáveis duplex e superduplex quando se aumenta o teor deste elemento (Gunn, 1997; Paulraj; Garg, 2015; Vicente et al., 2020). Eletroquimicamente, isto é conseguido mediante alargamento da faixa passiva e da redução da taxa de corrosão geralizada (i_{pass}) (Figura 9) (Gunn, 1997). Ele também é o mais importante estabilizador de δ, ou seja, a adição de Cr no aço promove a formação de estrutura CCC do Fe no AISD, e aumenta a solubilidade do N (Säfsten, 2009; IMOA, 2014; Paulraj; Garg, 2015; Vicente et al., 2020).

Os graus de aço duplex e superduplex possuem teores mínimos de 20% e de 25% Cr, respectivamente, ou seja, teores de Cr significativamente maiores do que a maioria dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos (Pohl; Storz; Glogowski, 2007; Charles, 2009). Com teores mais elevados de Cr, de modo a se assegurar um equilíbrio entre as fases γ e δ na formação da estrutura austenítica-ferrítica, torna-se necessário adicionar mais Ni (IMOA, 2014; Vicente et al., 2020). Entretanto, em altas concentrações, o Cr tende a precipitar fases secundárias intermetálicas deletérias, tais como σ, carbetos de cromo, nitretos de cromo, fase alfa linha (α') frágil etc., influenciando nas propriedades mecânicas, levando à redução de ductilidade e de tenacidade, e na resistência à corrosão (Gunn, 1997; Angelini; De Benedetti; Rosalbino; 2004; IMOA, 2014; Säfsten, 2009; Liang, 2018).

O Ni, por sua vez, é o principal elemento de liga estabilizador da γ, ou seja, ele promove uma mudança da estrutura cristalina de CCC (ferrítica) para CFC (austenítica) (Säfsten, 2009; IMOA, 2014; Paulraj; Garg, 2015; Vicente et al., 2020). A adição ou o aumento no teor de Ni promove a mudança da microestrutura ferrítica (com pouco ou nenhum Ni) para a microestrutura austenítca (com muito mais Ni, pelo menos 8%). A microestrutura duplex (austenítica-ferrítica) é intermediária em teor de Ni (entre 4 e 6% para os AID's, e entre 6 e 8% para os AISD's), com a presença de uma matriz ferrítica e "ilhas" austeníticas, idealmente, em frações volumétricas aproximadamente iguais de cada fase (Figura 10) (IMOA, 2014).

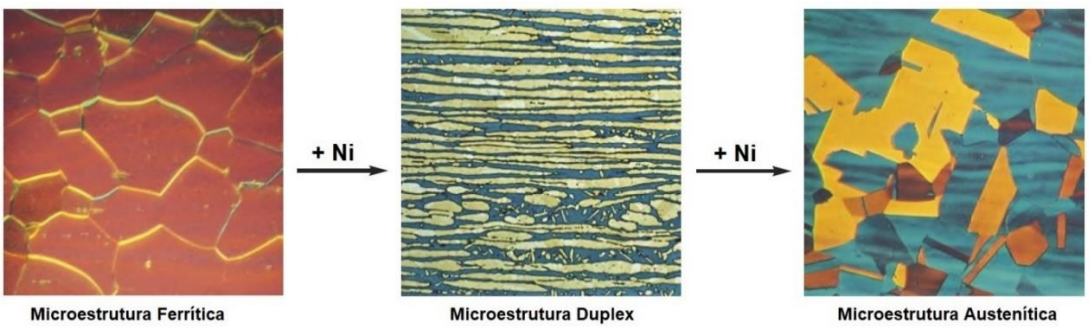


Figura 10 - Micrografias sob microscópio óptico com destaque para as alterações de microestruturas de um aço inoxidável a partir de ferrítico (à esquerda) para o duplex (ao centro) e para austenítico (à direita) promovidas com a adição de Ni.

Fonte: IMOA (2014) (adaptada).

A principal função do Ni como elemento de liga nos aços inoxidáveis duplex e superduplex é a de atuar no balanceamento das fases de equilíbrio e no particionamento de elementos, além de proporcionar melhores propriedades mecânicas (alta tenacidade, maior ductilidade em comparação aos aços inoxidáveis ferríticos) e de soldabilidade, bem como retardar a formação de fases intermetálicas, tornando o aço não magnético, em razão da estrutura cristalina CFC, e que associado ao Cr, favorecer a resistência à corrosão (Gunn, 1997; Paulraj; Garg, 2015; Vicente et al., 2020). De modo a manter esse equilibrio de fases, os elementos ferritizantes e austenitizantes necessitam ser adicionados em teores adequados no aço, que com o excesso de Ni, por exemplo, podem levar a um desequilíbrio de fases γ e δ, aumentando-se razoavelmente a fração volumétrica de γ e mantendo-se as concentrações de Cr e de Mo excessivas na fração volumétrica de δ restante, e todavia causar efeito contrário de aceleração da formação de fases deletérias, tais como α', quando expostos a faixas de temperatura adequadas à formação de cada uma dessas fases, levando à fragilização do material (Gunn, 1997; Säfsten, 2009; Vicente et al., 2020). Por outro lado, o alto teor de Ni no aço inoxidável duplex ou superduplex pode promover a resistência à corrosão em ambientes redutores, com algum efeito direto nas propriedades de corrosão, por exemplo, reduzindo os valores de densidade de corrente passiva (i_{pass}) e movendo-se o potencial (E) na direção mais nobre (Figura 9) (Gunn, 1997; Paulraj; Garg, 2015).

O Mo atua em conjunto com o Cr na formação da fase δ, e a sua adição se deve principalmente para aumentar a resistência à corrosão do aço inoxidável, com a sua presença no filme passivo exercendo um efeito sinergético com os óxidos e hidróxidos de cromo na estabilidade dessa camada passiva frente aos ataques corrosivos por pites e por frestas em meios corrosivos contendo cloretos, suprimindo-se os sítios ativos via formação de oxi-hidróxido imune, ou íon molibdato; bem como para aumentar a resistência mecânica do aço a altas temperaturas, em razão do endurecimento por solução sólida mesmo sendo considerado um átomo de elevado raio atômico; contudo devendo-se permancer em teores limitados a 4% em aços inoxidáveis duplex e superduplex, caso contrário, esse elemento de liga aumenta a tendência de precipitação de fases intermetálicas deletérias, a exemplo de σ e χ quando trabalhados a quente a temperaturas superiores a 800^{o}C (Gunn, 1997; Säfsten, 2009; IMOA, 2014; Chan; Tjong, 2014; Paulraj; Garg, 2015; Chail; Kangas, 2016; Vicente et al., 2020).

O N é um importante elemento de liga nos AISD's, com múltiplas funções, tais como de forte formador de γ; e também de efetivo elemento endurecedor que aumenta a resistência mecânica da γ por mecanismo de solução sólida intersticial, causando aumento da taxa de endurecimento por trabalho a frio, e consequentemente maior resistência mecânica desses aços; bem como promover a resistência à corrosão localizada, especialmente contra a corrosão por pites e por frestas, concentrando-se principalmente na interface metal-filme passivo,

obtendo-se uma influência semelhante a do Cr e a do Mo, ou seja, movendo o potencial E na direção mais nobre e ampliando a faixa de potencial passivo (Figura 9), com esse efeito reforçado na presença do Mo, sugerindo-se que ambos os elementos (N e Mo) exercem influência sinérgica nas características de corrosão (Gunn, 1997; Charles, 2009; IMOA, 2014; Chan; Tjong, 2014; Liang, 2018; Vicente et al., 2020). Ele também é, do ponto de vista econômico, adicionado aos aços inoxidáveis tendo em vista a redução de custos de produção, uma vez que a concentração de Ni é ajustada da estabilização da γ para atingir o equilíbrio de fases desejado (Chan; Tjong, 2014; Paulraj; Garg, 2015; Vicente et al., 2020).

Um efeito da adição intencional de teor de N é a sua capacidade de estabilização dos aços duplex contra a precipitação de fases intermetálicas, tais como σ, χ e carbetos de cromo, aos quais são inibidos pela redução da partição de Cr, evitando-se assim empobrecimento acentuado desse elemento nas regiões intergranulares (Säfsten, 2009; Paulraj; Garg, 2015; Liang, 2018; Vicente et al., 2020). Contudo, caso o N esteja presente apenas como impureza, a partição preferencial de Cr e de Mo na δ leva a uma fase ferrítica mais resistente à corrosão, resultando em propagação de pite na fase austenítica. Se o aço contiver quantidades significativas de N, ele será particionado preferencialmente à γ, conferindo-se maior resistência à corrosão à fase austenítica do que à ferrítica, propagando-se pites na δ (Lauritsen, 2016). Ao mesmo tempo, elevados teores de N parecem causar favorecimento de precipitados de nitretos de cromo (CrN ou Cr_2N), embora ainda tenha sido relatado na literatura que o aumento do teor desse elemento poderia reduzir o risco de formação de nitretos, decorrente da redução da concentração de δ como consequência do fato de o teor de γ aumentar, e assim reduzindo-se a distância entre as ilhas de γ (Gunn, 1997; Säfsten, 2009; Paulraj; Garg, 2015; Liang, 2018; Vicente et al., 2020). O maior teor de γ resulta da sua solubilidade em N, que é superior à da δ (Säfsten, 2009). As contribuições deste elemento de liga corroboram que os teores de N nos aços duplex tenham aumentado continuamente até níveis próximos aos limites de solubilidade de cada grau de aço (Charles, 2009). A Figura 11 ilustra um gráfico esquemático do desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex e suas variantes em termos da soma dos teores de Cr e Mo *vs* teor de N, mostrando-se diferentes graus desses aços duplex. A solubilidade do N nos aços austeno-ferríticos pode ser melhorada com teores mais elevados de Cr e de Mo, de modo a possibilitar ainda mais o aumento de teor de N, bem como aperfeiçoar o comportamento de resistência à corrosão localizada dos diversos graus de aços duplex (Charles, 2009; Knyazeva; Pohl, 2013b).

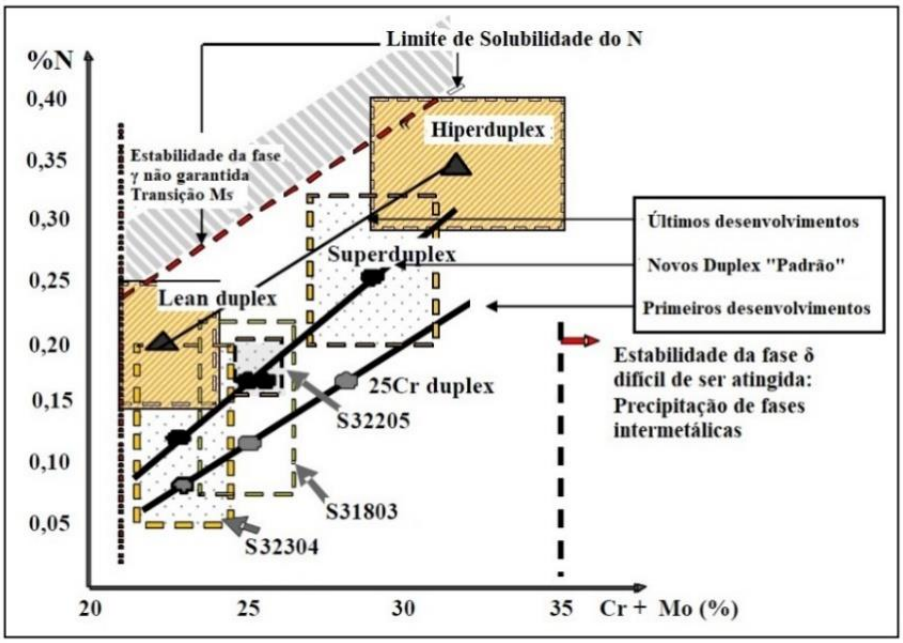


Figura 11 - Desenvolvimento de aços inoxidáveis duplex e demais famílias e solubilidade do N considerando-se os teores de N e de Cr + Mo.

Fonte: Charles (2009) (adaptada).

O elemento de liga C nos aços inoxidáveis é um grande formador de γ, e o seu teor na maioria dos aços inoxidáveis duplex e superduplex é limitado entre 0,02% e 0,04%, de modo a suprimir a precipitação de carbetos ricos em Cr, aos quais podem atuar como sítios de iniciação de corrosão por pites e de sensitização (corrosão intergranular) (Gunn, 1997; Modenesi, 2001; Charles, 2009). Sabe-se que os carbetos de cromo e, em certa medida, os nitretos, também reduzem a resistência à corrosão do material, principalmente devido à formação de zonas empobrecidas de Cr em torno dos precipitados, que ocorrem sobretudo nos contornos de grão, sendo os aços austeno-ferríticos menos sensíveis a esse fenômeno do que, por exemplo, os aços austeníticos (Charles, 2009). A adição de C e de N em aços de microestrutura duplex tende a causar endurecimento tanto da δ quanto da γ, dissolvendo-se em locais intertíciais na solução sólida, contudo o C requer mais cuidados, sendo atualmente mais bem controlado por meio de processos siderúrgicos mais modernos em aços inoxidáveis, tais como Descarbonização com Oxigênio e Argônio (AOD) ou Descarbonização do Oxigênio a Vácuo (VOD) (Gunn, 1997).

É bem conhecido que a combinação de propriedades dos AID's e AISD's, de modo a permitirem elevadas resistência à corrosão com propriedades mecânicas favoráveis, depende essencialmente da microestrutura bifásica equlibrada das fases primárias γ e δ, porém há a possibilidade de precipitação de fases secundárias deletérias, tais como σ, χ, carbetos ($M_{23}C_6$), nitretos de cromo, π, dentre outras, principalmente decorrentes do histórico térmico desses materiais (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Mishra et al., 2016; Magalhães et al., 2017; Cojocaru et al., 2017).

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex possuem comportamentos de precipitação muito complexos devido à elevada quantidade de elementos de liga que eles contêm. Termodinamicamente, isto leva à formação de muitas fases, conforme representandas em um diagrama TTT esquemático típico, com destaque para os efeitos dos elementos de liga sobre a precipitação das fases deletérias (Figura 12) (Knyazeva; Pohl, 2013b).

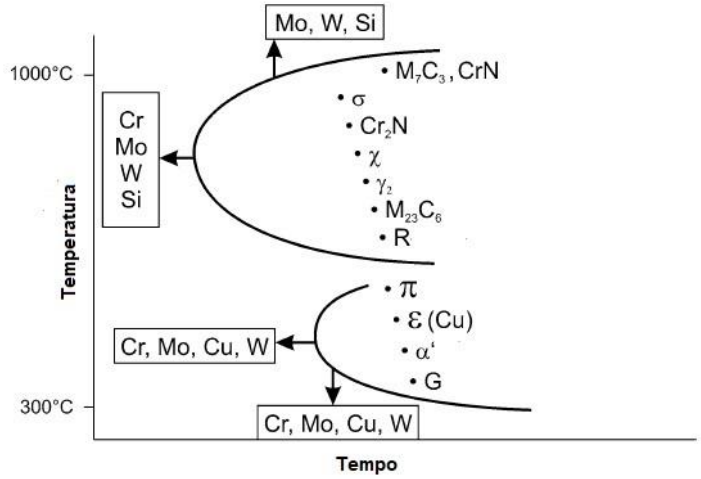


Figura 12 - Diagrama TTT esquemático típico de um aço inoxidável duplex com destaque para os efeitos dos elementos de liga sobre os precipitados de fases secundárias.
Fonte: Charles (2008) (adaptada).

Essas diversas fases precipitadas secundárias podem ser induzidas durante as manufaturas e processamentos, tais como procedimentos de soldagem, e subsequentes resfriamentos, ou passes de reaquecimento; exposições prolongadas a altas temperaturas; bem como envelhecimento e outros tratamentos térmicos, em geral, prejudicando-se as propriedades úteis de um determinado aço inoxidável duplex ou superduplex, a exemplo de reduções de ductilidade e de tenacidade, e deteriorações de propriedades de corrosão (Paulraj; Garg, 2015; De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015; Mishra et al., 2016; Hengsbach et al., 2017; Magalhães et al., 2017).

As fases precipitadas também podem ser distinguidas quanto à sua cinética de formação, dependente principalmente da solubilidade ou da difusão dos elementos (Knyazeva; Pohl, 2013b). As taxas de difusão para elementos de liga intersticiais na δ são aproximadamente 100 vezes mais rápidas do que aquelas correspondentes na γ, devido à rede cristalina CCC menos compacta, além disso, a δ é mais enriquecida em Cr e Mo, que são conhecidos por promoverem a precipitação de fases intermetálicas; e as solubilidades dos elementos, tais como N, C, W, Cu, na δ, são 100 vezes inferiores às da γ, caindo acentuadamente com a redução da temperatura, e consequentemente aiumentando-se a probabilidade de precipitados de carbetos, nitretos e outras fases intermetálicas durante o tratamento térmico apenas na fase ferrítica, não podendo serem evitadas nem com taxas de resfriamentos altas (Angelini; De Benedetti; Rosalbino; 2004; Knyazeva; Pohl, 2013b). Por outro lado, a formação de fases dependentes do tempo, em

especial σ, χ e fragilização a 475 ºC com a fase α', associadas ao tempo de tratamento prolongado a temperaturas críticas, em geral, podem ser suprimidas por uma taxa de resfriamento suficientemente elevada (Iversen, 2012; Knyazeva; Pohl, 2013b).

As solubilidades do C e do N nos aços duplex são limitadas e tornam-se mais baixas com a diminuição da temperatura. Ambos os elementos preferem concentrar-se na fase γ, em razão da maior solubilidade dos elementos intersticiais e a um maior número de sítios tetraédricos nessa fase. Entretanto, a δ pode dissolver quantidades muito pequenas desses elementos em sítios octaédricos e, assim, as formações de carbetos e nitretos ocorrem exclusivamente na fase ferrítica e nos contornos de fase δ/γ (Knyazeva; Pohl, 2013b).

3.1.4 Aço Inoxidável Superduplex da classe UNS S39274

O grau de UNS S39274 pertence a uma classe relativamente nova de AISD's, de composição básica 25Cr-7Ni-3,2Mo-2W-N, ou seja, comparando-os aos demais graus mais comuns (UNS S32750 e UNS S32760), ele dispõe do W como um dos principais elementos de liga, com teores variando-se entre 1,5 e 2,5%, conforme preconiza as normas ASTM A790/A790M-20 (2020) e ISO13680:2020.

O W é um elemento estabilizador de δ, o qual promove o endurecimento por solução sólida e o refino de grãos em ligas ferrosas (Ha; Lee; Kim, 2017). Este elemento tem sido adicionado à composição de aços inoxidáveis superduplex com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão localizada, incluindo-se a corrosão por pites em meios com íons cloretos (Cl^-) e a corrosão sob tensão por sulfetos (H_2S); muito embora os efeitos da adição dele carecem de esclarecimentos na literatura, com os mecanismos de aumento da resistência à corrosão localizada ainda muito questionáveis, contudo pesquisas apontam para um forte efeito na cinética de repassivação, em que há teorias que consideram que o W seria enriquecido no filme passivo como um óxido de tungstênio, ou se ânions dele dissolvidos inibiriam o eletrólito no interior dos pites e das frestas (Haugan et al., 2017).

Embora os efeitos do W na resistência à corrosão localizada não tenham estudos na mesma extensão de outros elementos de liga, a exemplo do Cr, do Mo e do N, pesquisadores concordam que há uma concentração ideal desse elemento de liga, até aproximadamente 3% em peso; e que fora desse intervalo, ele seria ineficaz ou prejudicial (Haugan et al., 2017). Ha, Lee e Kim (2017) observaram que aços inoxidáveis superduplex de diferentes teores de W entre 2,13 e 5,27% em peso eram susceptíveis à corrosão sob tensão em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) de concentração molar 4,0 M a 80 ºC sob um potencial anódico aplicado, por meio de ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD), embora os testes de polarização potenciodinâmica cíclica revelassem que um aumento do teor de W teria sido eficaz para elevar os potenciais de pite (E_p) e de repassivação (E_{rp}) das respectivas ligas. Todavia, o ligeiro

aumento na resistência à corrosão sob tensão da liga metálica com a adição do elemento foi correlacionado a um processo acelerado de corrosão galvânica entre as duas fases (γ e δ) resultante do particionamento do W na δ, o que poderia estimular uma propagação de pites.

Na maioria dos AISD's não há a presença de W, ou quando há presença, possui teores inferiores aos dos demais elementos de liga importantes, a exemplo do Cr, Ni e Mo, havendo consenso nos estudos da existência de efeito sinergético entre ele e alguns desses elementos. Tais como com o Mo, ou alternativamente, com o Cu, ou ainda com o Cr, os quais são conhecidos por serem benéficos em aumentarem a resistência à corrosão dos aços na maioria das condições de serviço (Charles, 2009; Liang, 2018). Szklarska-Smialowska (2005) mencionou uma razão particular W/Mo em que um forte efeito sinergético levaria a um desempenho máximo de resistência à corrosão. Kim e Kwon (1999) mostraram que a razão W/Mo = 2,0 (em peso) proporcionaria essa melhor resistência à corrosão localizada. Ogawa et al. (1996) também revelaram que adições de W de até 2,0% (em peso), mas com razão W/Mo = 0,72, aumentariam consideravelmente a resistência à corrosão por pites no metal de base (MB) e zona termicamente afetada (ZTA) em juntas soldadas de AISD, em linha com a especificação do AISD UNS S39274; e que acima de desse teor de W houve uma redução da tenacidade ao impacto e da resistência à corrosão localizada.

Independentemente do efeito do W em solução sólida nos AISD's, há controvérsias nas pesquisas sobre o retardo ou a aceleração da cinética de precipitação de fases intermetálicas deletérias durante, por exemplo, operações de soldagem (Lauritsen, 2016; Haugan et al., 2017). De acordo com Charles (2008), adições desse elemento de liga nos AISD's são conhecidas por estabilizar a fase σ em altas temperaturas, e os graus contendo W exigem temperaturas de tratamentos de solubilização mais altas, com precipitados de fases significativamente de natureza intragranular. Jeon et al. (2012) também relataram que a substituição parcial de Mo por W reduziu a fração volumétrica total de fases secundárias, resultando em retardamento acentuado da precipitação de sítios de nucleação da fase σ, porém com favorecimento da precipitação de fases χ e de nitretos de cromo Cr_2N em contornos de grão.

O AISD UNS S39274 tem sido de particular interesse em aplicações OCTG em fundo de poço (*downhole*), principalmente quando trabalhado a frio como tubo sem costura (Elhoud; Renton; Deans, 2009; Torres et al., 2020; Torres; Johnsen; Iannuzzi, 2021).

3.2 Processamentos Mecânico e Térmico

3.2.1 Encruamento e Trefilação a Frio (*cold-drawing*) de tubos sem costura

O encruamento ou trabalho a frio é um importante processo de aumento da resistência mecânica de ligas metálicas ou metais não sensíveis a tratamentos térmicos, o qual pode ser

atribuído à interação de discordâncias com outras discordâncias e com outras barreiras que as impedem de se movimentarem através da rede cristalina. Toda vez que o deslizamento de planos cristalinos ocorre em apenas um único grupo de planos paralelos, tais como nos monocristais ou em metais do sistema Hexagonal Compacto (HC), há somente uma pequena quantidade de encruamento. Entretanto, mesmo em monocristais, o deslizamento fácil extensivo é incomum, e em policristalinos esse não é observado. Decorrente da interferência mútua de grãos adjacentes em material policristalino, o deslizamento múltiplo ocorre de modo preferencial, e há encruamento apreciável nesses materiais. A deformação plástica realizada em uma faixa de temperaturas, e sobre um intervalo de tempo tal que o encruamento não é aliviado, é chamada de trabalho a frio (deformação plástica a frio) (Dieter, 1988).

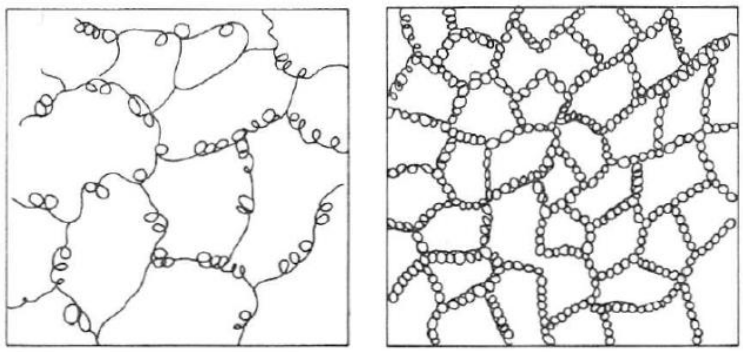
De acordo com a norma ISO 13680:2020, o endurecimento a frio é o estado do material em que as propriedades mecânicas são obtidas por trabalho a frio não seguido de tratamento térmico. Esse trabalho a frio é uma deformação plástica do material a uma temperatura inferior à temperatura de recristalização, de modo que ocorre um endurecimento por deformação permanente. O percentual de endurecimento depende do nível de resistência especificado para cada classe de material, para o estado endurecido a frio. Nessa mesma norma, os aços inoxidáveis superduplex podem ser fornecidos trabalhados a frio em três classes distintas, de maneira que se atinja uma tensão limite de escoamento mínimo (σ_{LE}) de aproximadamente 758 MPa (110 ksi), 862 MPa (125 ksi) e 965 MPa (140 ksi), como forma de elevar a resistência mecânica desses materiais, bem como manter a condição de resistência à corrosão em razão de serem ligas resistentes à corrosão (ISO 13680:2020; Gullberg, 2010; Kangas; Chai, 2013; Galakhova; Prattes; Mori, 2021).

O estado de trabalhado a frio é uma condição de maior energia interna do que o material não-deformado, resultado no aumento nas tensões limites de resistência mecânica (σ_{LR}) e de escoamento (σ_{LE}), bem como redução da ductilidade. Esse processo pode ser seguido de alívio de tensões para promoção da redução de tensões residuais geradas pela deformação plástica não-uniforme resultante da operação de fabricação, bem como restaurar a ductilidade de um metal severamente deformado (Dieter, 1988; Lasebikan; Akisanya; Deans, 2013).

A deformação, além do ponto de escoamento ocorre por cisalhamento, ou por deslizamento de um plano cristalino sobre o outro, como resultado do movimento de defeitos microscópicos, tais como discordâncias através do cristal, ocorrendo aniquilação e criação de novas ligações com outros átomos através do plano de deslizamento (Nutor; Adomako; Fang, 2017). As discordâncias são defeitos lineares no interior da estrutura cristalina de metais relacionados com os fenômenos de escorregamento de planos cristalinos, e a sua movimentação através da rede cristalina é a principal fonte de deformação plástica à temperatura ambiente (Padilha; Ambrozio Filho, 2004; Barra et al., 2015; Liang, 2018). A deformação plástica de um cristal perfeito pode ocorrer por deslizamento de plano de átomos

com relação ao outro e isto exige o movimento cooperativo de todos os átomos do plano de uma posição de equilíbrio para outra equivalente (Padilha; Ambrozio Filho, 2004). As discordâncias se propagam normalmente na direção do cristal mais favorável do ponto de vista energético. Os planos por onde as discordâncias se movem são designados por planos de deslizamento (em geral, os planos mais densos). Em um metal (ou fase) de sistema cristalino CFC, a exemplo da fase γ, o plano mais denso é um plano {111} e a direção mais densa nesse plano é uma direção <110>, formando o sistema de deslizamento <110> {111} (Gullberg, 2010).

O fenômeno de endurecimento por deformação pode ser explicado com base nas interações do campo de deformação da discordância-discordância (Nutor; Adomako; Fang, 2017). Os primeiros estágios de deformação plástica se caracterizam pelo deslizamento essencialmente nos planos primários de escorregamento e as discordâncias em arranjos coplanares. Com o decorrer da deformação a frio, começa a ocorrer o deslizamento cruzado e os processos de multiplicação de discordâncias começam a ser ativados (Dieter, 1988). O número de discordâncias (também conhecido por densidade de discordâncias) em um metal aumenta com a deformação plástica, decorrente à multiplicação de discordâncias ou à formação de novas discordâncias, e em razão das suas interações entre si, elas provocam no material um estado de tensões internas elevadas (Dieter, 1988; Nutor; Adomako; Fang, 2017). Consequentemente, a distância média de separação entre as discordâncias diminui, e elas são posicionadas muito próximas entre si, resultando em uma estrutura trabalhada a frio composta de uma rede de emaranhados, ou seja, com regiões de alta densidade de discordâncias, formando-se uma estrutura celular com as paredes das células formandas por esses emaranhados de discordâncias (Figura 13) (Dieter, 1988).



(a) (b)

Figura 13 - Desenhos esquemáticos do (a) início da formação de células de emaranhados de discordâncias em metal deformado a 10%; e (b) tamanho de célula em equilíbrio com alta densidade de discordâncias nas paredes da célula em metal deformado a 50%.

Fonte: Dieter (1988).

Em média, as interações do campo de deformação da discordância-discordância são repulsivas (Nutor; Adomako; Fang, 2017). Com uma maior densidade de discordâncias nos metais, a dificuldade de movimento delas ocorre devido a esse efeito de emaranhamento das discordâncias e, assim, resultar em um endurecimento do material (aumento de resistência

mecânica), designado por endurecimento por discordâncias, ou endurecimento por trabalho a frio (Liang, 2018). Assim, a tensão imposta necessária para deformar um metal aumenta com o aumento do trabalho a frio (Nutor; Adomako; Fang, 2017). Em geral, quanto mais deformado plasticamente o metal, mais encruado ele se torna (Souza, 1982). O encruamento em trabalho a frio de um metal (ou fase) pode ser detectado por meio de difração de raios-X (DRX) ou microscopia eletrônica de transmissão (MET), com as metodologias de determinação da densidade de discordâncias apropriadas.

A deformação plástica de agregados policristalinos ocorre sem que cristais ou grãos vizinhos sejam separados. Para se tornarem dúcteis, os policristais necessitam apresentar ao menos cinco sistemas independentes de escorregamento, requisito esse que não é crítico para metais de sistema cristalino cúbico (CCC ou CFC), com alta simetria e numerosos sistemas de deslizamento. Por outro lado, em metais do sistema HC quando deformados em baixas temperaturas, em razão da baixa simetria, essa restrição é mais crítica. Durante a deformação plástica de um policristal, alguns dos seguintes eventos podem acontecer:

i) mudança no formato dos grãos, tornando-os mais alongados no sentido da deformação;

ii) alteração na orientação dos grãos, adquirindo orientação preferencial (textura cristalográfica) no sentido da deformação;

iii) aumento da quantidade (área) dos contornos de grão por unidade de volume; e

iv) aumento de várias ordens de grandeza no quantitativo de defeitos puntiformes e de discordâncias por unidade de volume (Padilha; Siciliano Junior, 2005).

A densidade e a distribuição das discordânicas introduzidas pela deformação plástica dependem de vários fatores, tais como: estrutura cristalina do metal; temperatura; quantidade e taxa de deformação; pureza do metal e “energia de falha de empilhamento” (E.F.E) (Padilha; Ambrozio Filho, 2004; Padilha; Siciliano Junior, 2005).

A respeito da falha de empilhamento (ou defeito de empilhamento), trata-se de um tipo de defeito superficial mais comum em metais (ou fases) CFC ou HC, causado por uma sequência de empilhamento inadequada dos planos supercompactos da família {111}. Em condições normais, há uma sequência de empilhamento “*ABCABCABC*…” em um cristal CFC perfeito. Porém, pode acontecer, por exemplo, que um plano do tipo A ocupe um lugar que seria normalmente de um plano do tipo C, mostrado em “*ABCABABCABC*…”, estabelecendo uma pequena região com sequência de empilhamento de cristal do sistema HC (*ABAB*), em vez de uma sequência de empilhamento CFC (Askeland; Wright, 2016).

As falhas de empilhamento são irregularidades na sequência de planos cristalinos, em que uma falha de empilhamento em um metal CFC pode ser considerada como sendo uma discordância dissociada, consistindo em pequena região hexagonal limitada por discordâncias parciais (Figura 14). As discordâncias aproximadamente paralelas tendem a se repelir uma à

outra, porém este efeito é contrabalanceado pela tensão superficial da falha de empilhamento que tende a aproximá-las (Dieter, 1988). Por conseguinte, uma falha de empilhamento na estrutura do estado fundamental de um cristal está associada a um excesso de energia, em que nessa região “alterada” ocorre a introdução de uma energia livre de HC superior à da estrutura CFC, designado por E.F.E, causando interferências no processo de deslizamento de planos cristalinos (Dieter, 1988; Askeland; Wright, 2016; Shih et al., 2021).

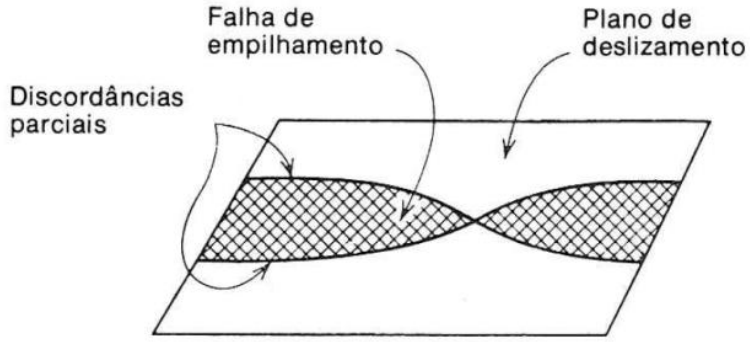


Figura 14 - Modelo esquemático de uma falha de empilhamento.
Fonte: Dieter (1988) (adaptada).

A E.F.E é definida como a energia por área de falha através da dissociação de uma discordância perfeita em discordâncias parciais *Shockley* e considerada como uma tensão superficial que puxa as parciais, a qual é inversamente proporcional à distância de equilíbrio entre as duas parciais (Woo et al., 2020). Quanto menor essa energia, maior é a separação entre as discordâncias parciais e mais larga a falha de empilhamento (Dieter, 1988). Esse parâmetro também mede o custo da energia de cisalhamento de um plano atômico em relação a outro, e como tal, está diretamente relacionada à resposta dos cristais à deformação. As falhas de empilhamento são criadas durante a dissociação das discordâncias da rede em discordâncias parciais para reduzir a energia elástica de acordo com a regra de *Frank*. O tamanho da região da falha de empilhamento (distância entre as discordâncias parciais) é determinado por um equilíbrio entre a interação elástica repulsiva entre as discordâncias parciais e a energia para formar a falha de empilhamento entre eles (Shih et al., 2021).

A E.F.E é fortemente dependente da composição do metal (ou fase) e da temperatura de processamento dos metais e desempenha um papel importante como parâmetro responsável na determinação dos esquemas de deformação e de mudanças microstruturais de aços inoxidáveis austeníticos, bem como de aços contendo γ, tal como ocorre nos aços inoxidáveis superduplex (Lu et al., 2016; Woo et al., 2020). Nos cristais CFC, sabe-se que a E.F.E e, consequentemente, a largura de discordâncias dissociadas afeta a mobilidade das discordâncias, a capacidade de deslizamento cruzado (*cross-slip*) e da formação de maclas (*twins*), que regem o comportamento mecânico do material (Shih et al., 2021).

A resposta à deformação plástica pode, no caso de aços de fase simples, como os aços inoxidáveis austeníticos, originar alterações microestruturais, a exemplo do deslizamento de

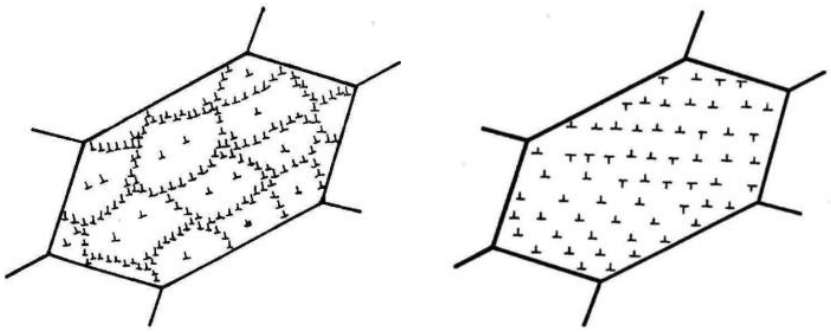
planos (*slip planes*), a maclagem (*twinning*), e/ou transformações de fase, conforme os valores determinados de E.F.E (Lu et al., 2016). Valores baixos desse parâmetro (< 20 mJ/m^2) favorecem a transformação de fases martensítica (martensita ε e/ou martensita α') a partir da austenita ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$' ou $\gamma \rightarrow \alpha$') e conduz à plasticidade induzida por transformação de fase (TRIP); valores intermediários de E.F.E (20 – 45 mJ/m^2) resultam no mecanismo de deformação por maclagem mecânica, levando à plasticidade induzida por maclagem (TWIP); e finalmente, em altos valores de E.F.E (> 45 mJ/m^2), as discordâncias raramente se dissociam, e assim o processo de deformação é controlado principalmente pelo deslizamento de discordâncias, e nesse caso, o deslizamento de discordâncias perfeitas e parciais pode acumular-se em uma banda de deslizamento (Lu et al., 2016; Kumar et al., 2017; Guo et al., 2018; Woo et al., 2020). Independentemente da intensidade da E.F.E, a discordância desloca-se ao longo dos planos de deslizamento para acomodar a deformação plástica, e existe uma interação complexa entre os diferentes tipos de respostas microestruturais (Lu et al., 2016).

Em comparação aos aços monofásicos, a resposta mecânica dos aços inoxidáveis superduplex é mais complexa durante a deformação plástica decorrente da coexistência de dois microconstituintes (Guo et al., 2018). O desempenho de conformação mecânica desses aços é afetado pelos diferentes comportamentos de deformação das fases constituintes, ou seja, da δ e da γ. O deslizamento e a maclação são os dois mecanismos importantes da deformação plástica, cuja essência é o movimento de discordâncias; o deslizamento é completado pelo movimento da discordância, enquanto a maclação é completada pelo movimento da discordância parcial (Gao; Li; Wang, 2019).

A fase ferrítica, que possui estrutura cristalina CCC e 48 sistemas de deslizamento, deforma-se predominantemente pelo mecanismo de deformação de deslizamento de discordâncias durante o processo de encruamento, em razão da presença de numerosos sistemas de deslizamento, bem como de dispor de uma alta E.F.E, dificultando a formação de falhas de empilhamento (Guo et al., 2018; Gao; Li; Wang, 2019; Zhou et al., 2019). Por conseguinte, a δ, com alta E.F.E, apresenta discordâncias dissociadas em parciais próximas umas das outras, de modo a facilitar o escorregamento com desvio (*cross-slip*) e a escalagem de discordâncias (*dislocation climb*), acarretando discordâncias de alta mobilidade, que tendem a se localizar em planos cristalinos de baixos índices de *Müller* (Padilha; Siciliano Junior, 2005). Além disso, com o aumento da deformação do material ocorrem multiplicações de discordâncias e formam-se, em sequência, emaranhadas e células de discordâncias (ou células de deformação) de baixa energia, além da possibilidade de subgrãos, que podem posteriormente serem transformados em grãos nanométricos com a intensificação da deformação (Padilha; Siciliano Junior, 2005; Gao; Li; Wang, 2019; Zhou et al., 2019). Devido a esses fatores, os metais de alta E.F.E apresentam distribuição heterogênea de discordâncias, representado esquematicamente na Figura 15 (a), onde se tem o interior de um grão cristalino com células de

deformação com densidade de discordâncias mais baixa em comparação com as paredes da célula. Para um dado grau de deformação, um metal (ou fase) de alta E.F.E apresenta menor densidade de discordâncias que um metal (ou fase) de baixa E.F.E, em razão de que na condição de alta E.F.E, além da maior mobilidade de discordâncias, ocorre aniquilação e rearranjo de discordâncias com maior freqüência (Padilha; Ambrozio Filho, 2004; Padilha; Siciliano Junior, 2005).

Por outro lado, a fase austenítica, de estrutura cristalina CFC e que conta com apenas 12 sistemas de deslizamento potenciais, possui menor E.F.E do que a fase ferrítica, implicando baixa mobilidade de discordâncias, decorrente ao fato das discordâncias parciais estarem muito afastadas entre si e terem que se contrair de maneira a causar a mudança dos planos de deslizamento, a ocorrência de discordâncias com desvio e a escalada de discordâncias torna-se mais difícil (Padilha; Ambrozio Filho, 2004; Padilha; Siciliano Junior, 2005; Meyers; Chawla, 2009; Zhou et al., 2019; Gao; Li; Wang, 2019). Quando a quantidade de deformação é menor, o principal mecanismo é o deslizamento (Gao; Li; Wang, 2019). À medida que se aumenta em intensidade a deformação, os metais de baixa E.F.E tendem a apresentar subestrutura de deformação caracterizada por bandas de deformação, com arranjos lineares das discordâncias em bandas paralelas, para coordenar a deformação plástica (Meyers; Chawla, 2009; Zhou et al., 2019). Quando as bandas de deformação se acumulam até certo ponto, com a concentração de tensões atingindo a tensão de cisalhamento crítica de maclagem, formam-se maclas mecânicas na γ (Gao; Li; Wang, 2019; Zhou et al., 2019). Durante a deformação dessa fase, o mecanismo de aumento de resistência muda para o deslizamento de discordâncias, seguido de maclagem mecânica, e por fim a transformação martensítica, à medida que a se diminui a E.F.E (Guo et al., 2018). Em linhas gerais, as consequências da menor E.F.E na γ, quando comparado com a situação de maior E.F.E da δ, é a maior densidade de discordâncias; uma distribuição mais homogênea de discordâncias na microestrutura, mostrado esquematicamente na Figura 15 (b); maiores energia armazenada na deformação; taxa de encruamento; incidência de maclas de deformação; resistência à fluência; e susceptibilidade à corrosão sob tensão (Padilha; Ambrozio Filho, 2004; Padilha; Siciliano Junior, 2005).



(a) (b)

Figura 15 - Desenhos esquemáticos de arranjos celulares de discordâncias distribuídas em grão encruado (a) de metal de alta E.F.E. de forma heterogênea; (b) de metal de baixa E.F.E. de forma homogênea.

Fonte: Padilha e Siciliano Junior (2005).

A determinação do parâmetro E.F.E de um material monofásico ou de uma fase CFC em material de fases distintas, como ocorre nos casos de aços inoxidáveis duplex ou superduplex laminados a frio, se dá de diferentes maneiras, dentre as quais se destacam uma forma “indireta” via DRX, por meio de análise de perfis de picos de difração associados aos planos cristalográficos (111) e (200) da fase γ, estabelecendo-se um estudo comparativo entre materiais deformado e solubilidado, e posteriormente efetuar-se uma série de cálculos segundo os estudos de Schramm e Reed (1975); ou por meio de observação “direta” da distância entre as discordâncias parciais dissociadas ou por nós de discordância após a deformação plástica, envolvendo MET em conjunção com *softwares* de análise de imagem (Campos et al., 2008; Breda et al., 2015; Kumar et al., 2017). Além dessas, uma outra possibilidade de cálculo de E.F.E se dá baseada nos resultados de composição química da fase em observação, por exemplo, por meio de diferentes fórmulas empíricas estabelecidas na literatura por diferentes pesquisadores baseadas em alguns pressupostos relacionados com as composições químicas, particionamento de elementos de liga e condições termodinâmicas, utilizando-se, por exemplo, da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) em análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) como um indutor dos dados utilizados nas equações (Tseng; Tsai; Liou, 2003; Lo; Shek; Lai, 2009; Kumar, 2016).

Uma característica comum a todos os tipos de aços inoxidáveis austeno-ferríticos é a complexidade do comportamento de deformação, em decorrência da composição bifásica e a formação de uma morfologia tipo banda $\delta - \gamma$ durante o processamento. Cabe informar que a maior parte dos produtos em aços duplex é submetida a conformação plástica a quente e/ou a frio (Ryś; Cempura, 2017).

Além das bandas de deformação decorrentes da subdivisão dos grãos em regiões de diferentes orientações cristalográficas, consequência da tensão heterogênea transmitida por grãos vizinhos ou da instabilidade intrínseca dos grãos durante a deformação plástica; as bandas de cisalhamento são heterogeneidades de natureza não cristalográfica, não se limitando a determinado grão, mas sim atravessando vários grãos, resultantes da instabilidade plástica e podendo serem comparadas ao "estrangulamento" que ocorre em um ensaio de tração (Padilha; Siciliano Junior, 2005; Cruz Fabiano, 2013).

Essas bandas de cisalhamento não são paralelas a nenhum plano de deslizamento específico, sendo formadas no material como um todo, especialmente em metais altamente deformados, independentemente da estrutura de grãos e sua ocorrência depende principalmente da quantidade, do modo e da velocidade de deformação. Elas já foram identificadas em monocristais, policristais, materiais monofásicos e polifásicos, de estruturas cristalinas CFC, CCC ou HC, deformados por diversos processos (laminação, forjamento, tensão, compressão e carregamento cíclico, ...) (Padilha; Siciliano Junior, 2005). Quando

materiais policristalinos, com textura cristalográfica aleatória, se deformam plasticamente, a deformação é essencialmente heterogênea, consequência da interação entre grãos vizinhos que leva à formação de microestruturas complexas (Cruz Fabiano, 2013).

A Figura 16 resume as principais características do estado deformado de acordo com a sua escala de comprimento. Durante a deformação do material, a sua microestrutura altera-se de diversas formas, com o aparecimento de uma estrutura interna dentro dos grãos, ocorrendo um aumento da área total dos contornos de grão, resultado da acumulação de discordâncias durante a deformação plástica (Cruz Fabiano, 2013).

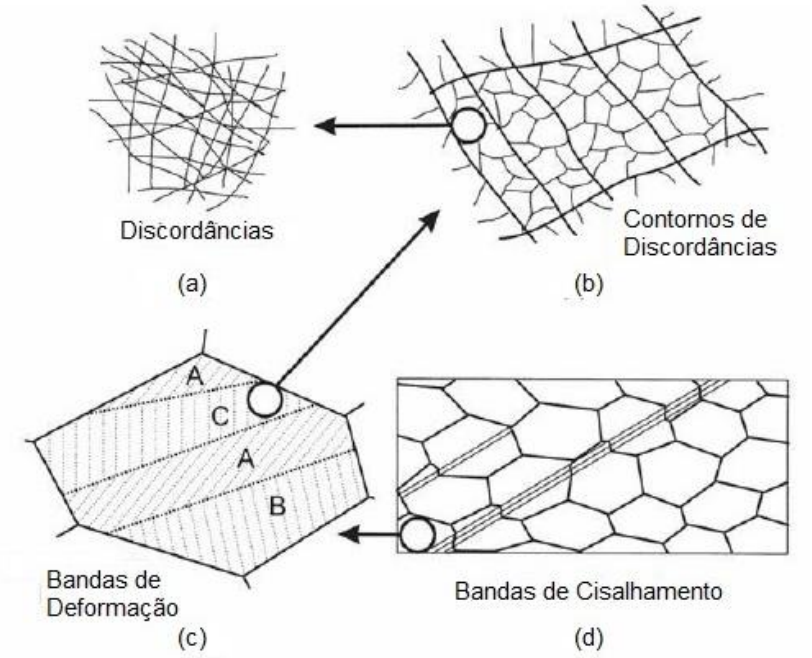


Figura 16 - Hierarquia da microestrutura em metal policristalino que se deforma por deslizamento: (a) discordâncias; (b) contornos de discordâncias; (c) bandas de deformação e de transição no interior de um grão; (d) amostras e bandas de cisalhamento na escala do grão.

Fonte: Cruz Fabiano (2013) (adaptada).

A evolução de *E&P* de reservas de petróleo e gás natural tem exigido cada vez mais a perfuração de poços mais profundos e maior complexidade nas condições operacionais, resultando em uma demanda crescente na fabricação de tubulações de processo que excedam os requisitos padrões das normas (Semerikov, 2007).

Há um grande interesse em tubos com requisitos de alta resistência mecânica e de utilização em ambientes altamente corrosivos, para revestimento de fundo de poço e para tubos de produção ou tubos OCTG, de modo a possibilitar a extração e o transporte de produtos de corrosão agressiva encontrados em poços de natureza acida com altos teores de H_2S, CO_2 e de outros compostos químicos nocivos (Semerikov, 2007; Gullberg, 2010; Kangas; Chai, 2013). Apenas os aços inoxidáveis com excepcionais resistências mecânica e de corrosão são adequados para aplicações OCTG. Decorrente aos requisitos de resistência mecânica, o trabalho a frio torna-se necessário na manufatura de tubos, tonando-se, por exemplo, os aços

inoxidáveis duplex e superduplex alternativas adequadas devido às suas boas propriedades quando conformados a frio (Gullberg, 2010).

Um dos processamentos adotados para se atingir os requisitos de resistência mecânica necessários a esses aços submetidos às operações adversas de OCTG envolve os métodos de conformação mecânica, a exemplo da trefilação (ou estiramento) a frio, que consiste em um processo de deformação plástica realizada a frio, isto é, a uma temperatura de trabalho abaixo da temperatura de recristalização. Este processo ocorre pela passagem forçada de um tubo através de um conjunto de ferramentas constituído por fieira e mandril, diferenciando-se das trefilações de barras e arames, as quais só se utilizam de fieira. A trefilação de tubos objetiva obter tubos de diâmetros menores e com propriedades mecânicas controladas. A passagem do tubo pelas ferramentas de trefilação provoca a redução de sua espessura e de diâmetro, e como a operação é realizada a frio, ocorre o encruamento do material, de modo a elevar a resistência à tração e o limite de escoamento do material, ao mesmo tempo em que reduz os valores de alongamento (ductilidade) do material conformado (Bresciani Filho, 2011).

A trefilação de tubos sem costura pode ser classificada em quatro tipos: sem apoio interno, também conhecido por rebaixamento ou afundamento (Figura 17a); com bucha interna fixa (Figura 17b); com bucha flutuante (Figura 17c); com mandril passante (Figura 17d). Na trefilação com mandril ou bucha, grande parte da deformação ocorre na redução de espessura da parede do metal, permitindo-se produzir tubos com paredes mais finas e com diâmetros menores. Normalmente, esse processo é realizado posteriormente a um processo de laminação não plana com mandril e serve para dar acabamento, finalizar as dimensões e melhorar a microestrutura do metal (Bolanho, 2017).

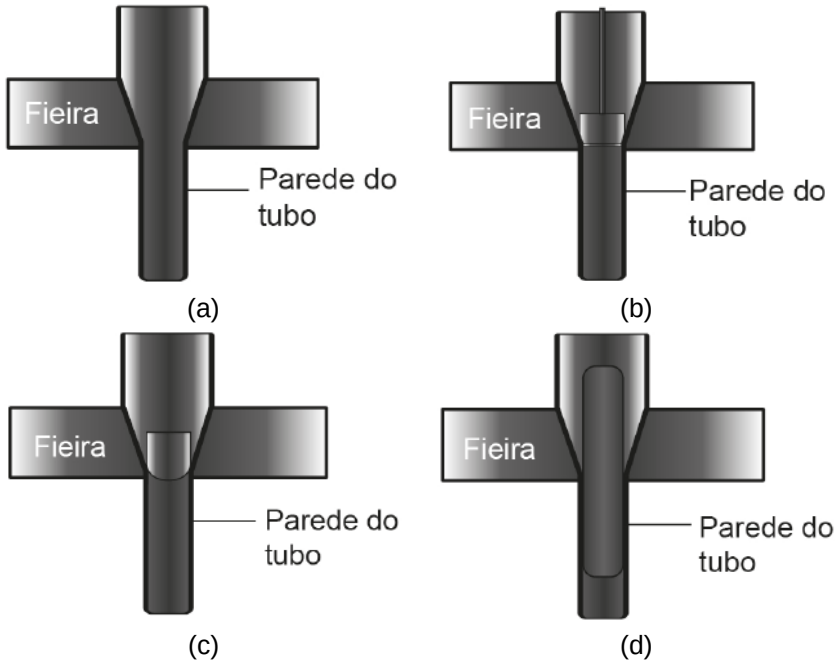


Figura 17 - Trefilação de tubos sem costura: (a) sem suporte interno (rebaixamento); (b) com bucha fixa; (c) com bucha flutuante; (d) com mandril passante.

Fonte: Bolanho (2017).

Os tubos sem costura são exemplos de produtos manufaturados por meio dos processos de extrusão, ou de mandrilagem (processo *Mannesmann*), e acabados mediante o estiramento de tubos a frio (Bolanho, 2017). A Figura 18 apresenta um desenho esquemático do processo de trefilação a frio de tubos sem costura (*cold drawing*) para fabricação do tubo.

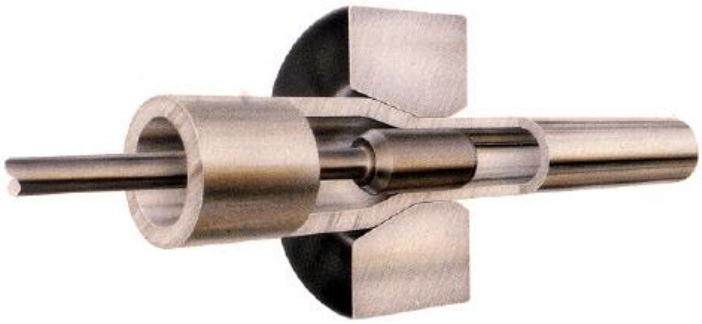


Figura 18 - Desenho esquemático da trefilação a frio (*cold drawing*) de tubos sem costura.
Fonte: Frank's International (2017).

A Figura 19 apresenta um diagrama esquemático da manufatura de tubos sem costura para aplicação em sistemas OCTG, dividindo-se basicamente em duas partes, sendo a primeira delas constituindo-se dos processos siderúrgicos de produção de tarugos de aços inoxidáveis superduplex, e a segunda constando dos processos de conformação plástica (*Mannesmann*, extrusão e forjamento), aos quais podem ser considerados como possíveis pontos de partida na produção dos tubos sem costura, para posteriormente passarem por acabamento mediante trefilação a frio (Nippon Steel, 2020). A trefilação para produção de tubos OCTG normalmente é efetuada por uma bancada de trefilação capaz de estirar o produto em uma única batelada (Gullberg, 2010).

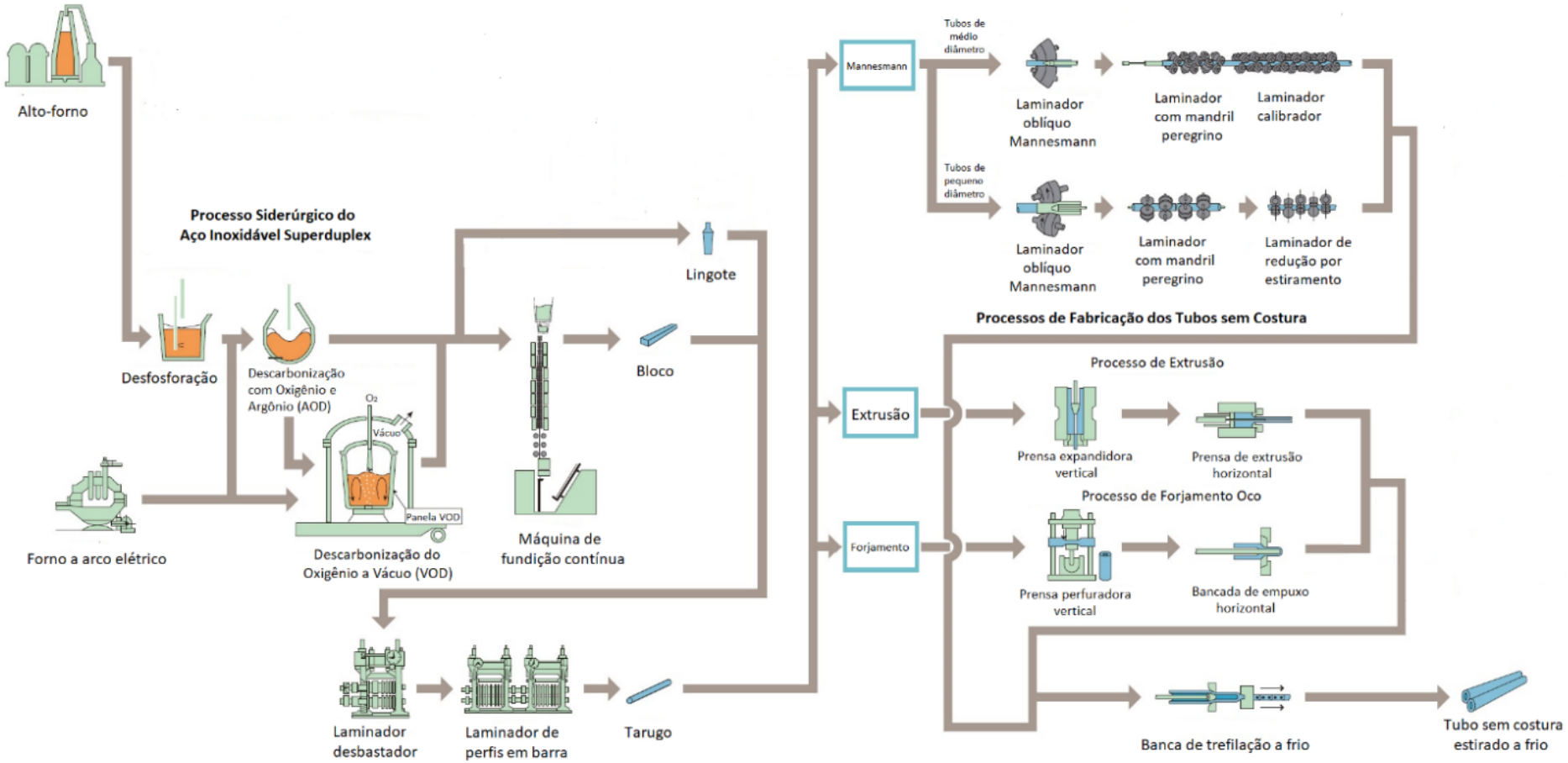


Figura 19 - Diagrama esquemático da manufatura de tubos sem costura para o sistema OCTG com um primeiro bloco de processos siderúrgicos para produção de tarugos de aço inoxidável superduplex, e um segundo bloco de processos de conformação mecânica, com o acabamento utilizando-se trefilação a frio (*cold-drawing*).

Fonte: Nippon Steel (2020) (adaptada).

3.2.2 Tratamento Térmico de Solubilização

Os AID's e AISD's apresentam em geral baixo teor de C (< 0,040%) devido ao processo de descarbonetação por sopro de oxigênio associado ao argônio (AOD) utilizado em sua siderurgia, que, associado à microestrutura bifásica promovem alta resistência à corrosão, boa soldabilidade, além de elevada resistência mecânica. No entanto, a microestrutura típica pode ser modificada por tratamentos térmicos (Örnek et al., 2017; Dainezi et al., 2021).

O tratamento térmico de solubilização (*solution annealing*) de AISD's consiste em se manter o material em forno, em geral, entre 1000 e 1200 ^{o}C, durante um tempo no patamar, em geral, até 1 h, seguido de resfriamento com alta taxa de resfriamento em água à temperatura ambiente (T_{amb}), operacionalmente semelhante a uma "têmpera" dos aços carbonos, porém com o objetivo de promover a partição de soluto entre as fases δ e γ, por difusão, de modo a restaurar a fração volumétrica dessas fases para uma proporção aproximada de 50%; além de proporcionar a homogeneização das ligas metálicas por meio da prevenção (ou minimização) de precipitação de fases intermetálicas indesejáveis, tais como σ, χ e α', presentes no aço (Cervo; Ferro; Tiziani, 2010; Pinedo, 2021; Dainezi et al., 2021). A Figura 20 mostra um desenho esquemático das etapas do referido tratamento térmico.

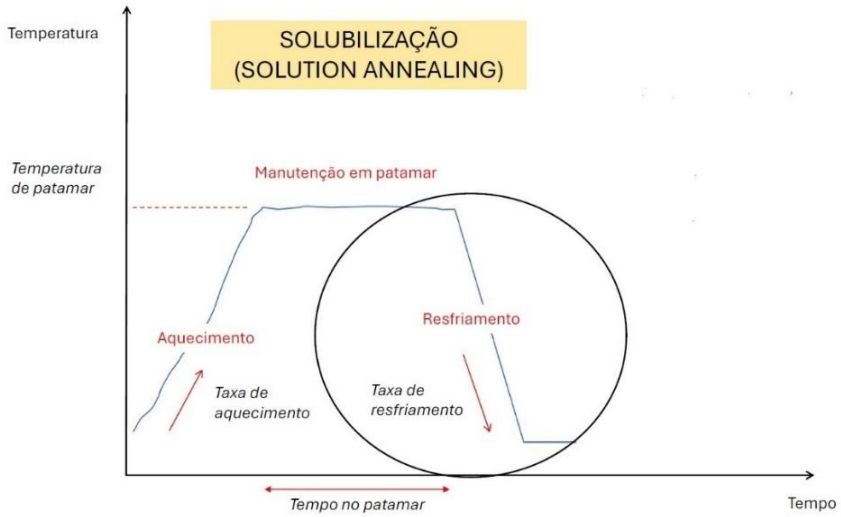


Figura 20 - Desenho esquemático das etapas de tratamento térmico de solubilização.
Fonte: Zeemann (2024)

Parece evidente, a partir de um diagrama pseudobinário (Figura 21), que ligas metálicas, a exemplo de AID's ou AISD's, quando submetidas ao tratamento térmico de solubilização a temperaturas aproximadas da linha *solvus* da δ, seguidas de resfriamento sob alta taxa de resfriamento, solidificam com praticamente 100% da fase ferrítica, e que com a diminuição da temperatura de solubilização, formam-se grãos de austenita primária nos contornos de grãos de δ, de modo que a microestrutura de equilíbrio progressivamente conterá mais γ e menos δ, por meio de processos de nucleação e crecimento (Lippold; Kotecki, 2005; De Lacerda; Cândido;

Godefroid, 2015). Para os aços superduplex, no intervalo de temperatura entre 1050 e 1250 ºC ocorre a transformação $\gamma \rightarrow \delta$, porém no aquecimento ao se ultrapassar o limite de 1200 ºC há um aumento significativo da fração volumétrica de δ, afetando-se drasticamente o balanceamento da microestrutura de dualidade de fases (δ/γ), de modo que não é recomendável se exceder 1150 ºC como limite superior da faixa de temperatura (Lai; Wong; Li, 1995; Säfsten, 2009; Tan et al., 2009; Guo et al., 2011; Guo et al., 2012; Hengsbach et al., 2017).

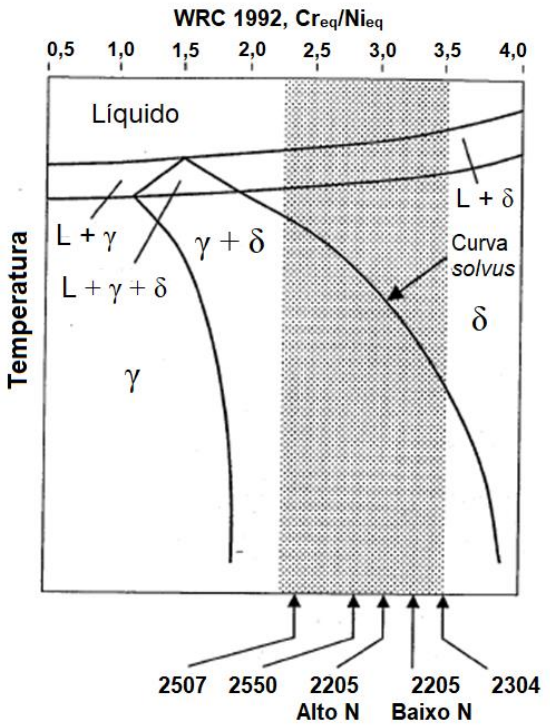


Figura 21 - Região de temperatura elevada de diagrama de fases pseudobinário para composições de AID e AISD. A região sombreada indica a faixa usual de ligas comerciais.

Fonte: Lippold e Kotecki (2005) (adaptada).

A seleção da temperatura do tratamento térmico de solubilização em determinado aço inoxidável superduplex deve-se principalmente de que tal parâmetro seja o menor possível (mais distante e abaixo da linha *solvus* da δ), de modo a viabilizar a formação de maior fração volumétrica de γ em comparação ao teor de δ, visando balancear a distribuição das referidas fases quando do resfriamento rápido, porém suficientemente alta, de maneira a promover a dissolução total de quaisquer fases precipitadas, além de minimizar o teor de N remanescente na δ (Lippold; Kotecki, 2005).

Na faixa de temperatura de solubilização considerada para o aço superduplex verifica-se um ligeiro aumento da fração volumétrica de ferrrita (δ) com o incremento da temperatura de tratamento térmico. Para cada temperatura de solubilização é possível efetuar um cálculo dos coeficientes de partição $\left(K_i^{\delta/\gamma}\right)$ dos principais elementos de liga entre as fases δ e γ, segundo a Equação 8:

$$K_i^{\delta/\gamma} = \frac{x_i^{\delta}}{x_i^{\gamma}} \quad (8)$$

Onde: x_i^{δ} e x_i^{γ} denotam as concentrações dos elementos de liga *i* (Cr, Ni, Mo, W...) presentes nas fases δ e γ, respectivamente. Quanto mais alta a temperatura, mais uniforme é a partição de Cr, Ni, Mn e Mo, por exemplo, visto que a fase γ começa a dissolver-se à medida que se transforma em δ (Weisbrodt-Reisch et al., 2006).

Com a queda de temperatura, as composições de equilíbrio da δ e da γ são alteradas continuamente, de acordo com as composições da linha *solvus* da γ e da δ. Ao mesmo tempo, a difusão diminui com a redução de temperatura. Em alguma temperatura durante o resfriamento, a difusão não consegue mais acompanhar as composições de equilíbrio dessas duas fases, e quaisquer composições e equilíbrio de fases presentes naquele momento e temperatura são então “congelados” na liga metálica, como se ela estivesse sido “temperada” a partir daquela temperatura (Lippold; Kotecki, 2005). A taxa de resfriamento do tratamento térmico de solubilização é alta o suficiente para inibir a partição de elementos de liga entre as fases δ e γ dos aços inoxidáveis duplex e superduplex (Cervo; Ferro; Tiziani, 2010).

Após realizar os tratamentos térmicos de solubilização, com o resfriamento da liga metálica e formação da γ, em condições de equilíbrio, há partição dos elementos de liga presentes nas fases δ e γ, de modo que o enriquecimento de elementos ferritizantes (p.e., Cr, Mo, W) ocorre na δ, enquanto os elementos austenitizantes (p.e., Ni, C, Mn, N, Cu) tendem a se concentrar na γ (Byrne et al., 2004; Lippold; Kotecki, 2005; Tan et al., 2009; Guo et al., 2011). A composição química de cada fase varia à medida que a temperatura de solubilização é alterada (Tan et al., 2009).

Quando a temperatura de solubilização aumenta, o incremento da fração volumétrica de δ induz um curto efeito de diluição, de modo que os elementos ferritizantes (p.e., Cr e Mo) são espalhados por um volume maior e consequentemente diluídos, fazendo-se com que no interior desta fase as concentrações dos elementos ferritizantes da fase se tornem cada vez mais empobrecidas, enquanto os teores de Ni e de N (elementos austenitizantes) remanescentes na fase tendem a serem enriquecidos, pois diminui-se a fração volumétrica de γ (Lai; Wong; Li, 1995; Tan et al., 2009; Cervo; Ferro; Tiziani, 2010). No caso da γ, o aumento da temperatura do tratamento térmico causa uma redução da fração volumétrica desta fase, e no interior dela, por sua vez, as concentrações de elementos ferritizantes quase não se alteram, resultando apenas em ligeiros aumentos, enquanto os teores de elementos austenitizantes presentes na mesma fase também não têm grandes variações, com ligeiros aumentos, sem sofrer os efeitos da diluição como ocorre na δ (Lai; Wong; Li, 1995; Tan et al., 2009).

Além de afetar a fração volumétrica das fases, a temperatura de solubilização também exerce influências na distribuição, na morfologia e no tamanho de grãos de ambas as microestruturas das fases δ e de γ, de modo que o aumento dessa temperatura pode conduzir a grãos dessas fases cada vez maiores, e a uma redução da anisotropia da forma deles, com os grãos tendendo a equiaxialidade no plano trasnversal (Lai; Wong; Li, 1995; De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015; Forgas Júnior; Otubo; Magnabosco, 2016; Luo et al., 2017).

Na maioria dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos, em ambas as condições "como conformados" e solubilizados, a microestrutura consiste em grãos de δ como matriz contínua, por onde se distribuem a γ dispersamente na forma de "ilhas" lamelares ou "tiras" alongadas (Cojocaru et al., 2017; Liu et al., 2020; Dainezi et al., 2021).

Um parâmetro importante no estudo da correlação entre microestrutura e propriedades de um aço inoxidável de estrutura do tipo "duplex" quando submetido a um tratamento térmico de solubilização, por exemplo, é o espaçamento entre austenitas, caracterizado pela distância média entre os grãos das ilhas de γ na matriz ferrítica (Hosseini, 2016). De acordo com a norma DNV DNV-RP-F112 (2019), o espaçamento entre austenitas pode ser determinado pelo método de interceptos na norma ASTM E112-13 (2021), de modo que ocorra a sobreposição de 4 a 5 linhas paralelas entre si em um microscópio ou em uma imagem impressa da microestrutura de interesse. Ao longo dessas linhas, mede-se individualmente o comprimento da linha em cada unidade de δ que faz limite com as fases austeníticas. As fases muito finas de γ equiaxial presentes em aglomerados (*clusters*) entre ilhas de γ consideravelmente maiores podem ser ignoradas.

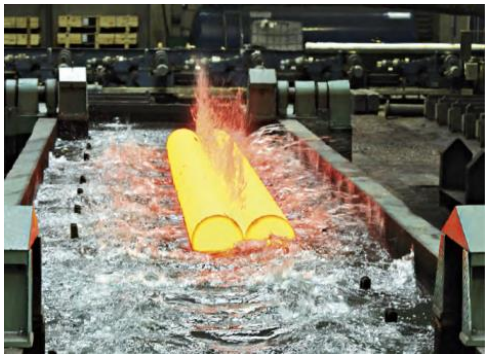
Os grãos austeníticos em forma de ilhas aumentam de tamanho, e os grãos ferríticos em forma de banda se tornam mais largos gradualmente, observados por meio das medições de tamanho de grão e de espaçamento entre austenitas, à medida que a temperatura de solubilização aumenta, o que indica a redução da anisotropia dos grãos, com distribuição mais homegênea dessas fases, devido à difusão dos elementos de liga gamagêneos, tais como Ni, C e Mn (Tan et al., 2009; Dainezi et al., 2021).

Além da temperatura de solubilização, o tempo de solubilização e a taxa de resfriamento são outros exemplos de parâmetros importantes na definição de propriedades de aços inoxidáveis duplex ou superduplex tratados termicamente por solubilização (Magalhães et al., 2017; Liu et al., 2020).

O resfriamento após a manutenção da temperatura de solubilização é uma etapa crítica do tratamento térmico. Essa taxa de resfriamento, de modo a se evitar formação de precipitações e manter a finalidade da solubilização, é mandatória ser mantida como a maior possível, comumente ocorrendo em água, onde por exemplo, a partir de 1050 ^{o}C, sob uma taxa de resfriamento alta (200 ^{o}C/s) as estruturas austeníticas se tornam mais finas e mais bem distribuídas em toda a matriz ferrítica, enquanto sob baixa taxa de resfriamento (2 ^{o}C/s), as

estruturas resultantes de γ possuem características mais grosseiras e ocorrem como aglomerados (*clusters*) (Magalhães et al., 2017; Pinedo, 2021).

A Figura 22 apresenta um exemplo de tubo em aço inoxidável superduplex resfriado em água logo após passar pelo tratamento térmico de solubilização (IMOA, 2014).



© Bosch-Gotthard-Hüttle

Figura 22 - Tubo resfriado em água logo após o tratamento térmico de solubilização.
Fonte: IMOA (2014).

3.2.3 Precipitação de nitretos intragranulares (MN/M_2N) na fase ferrita

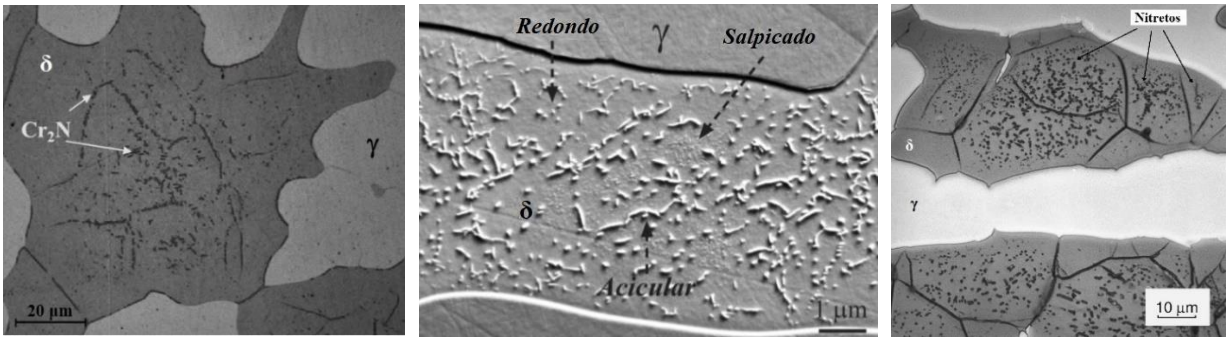
Embora o tratamento térmico de solubilização tenha por objetivo a homogeneização de microestruturas metaestáveis de ligas metálicas, por meio da prevenção de fases intermediárias, tais como σ, χ, dentre outras fases deletérias, durante o resfriamento rápido, a partir da temperatura de solubilização adotada, é possível ainda ocorrer a precipitação de nitretos de cromo intragranulares (no interior dos grãos) da matriz ferrítica (Cervo; Ferro; Tiziani, 2010; Byrne et al., 2013; Knyazeva; Pohl, 2013b). Entretanto, a seleção correta da temperatura de solubilização não deve resultar em quantidade muito elevada de nitretos de cromo, sendo esta uma preocupação maior quando temperaturas muito altas de solubilização são adotadas, bem como na ZTA de jutas soldadas. Em AISD's, os nitretos de cromo podem ser de dois tipos: CrN e Cr_2N, com distinções de morfologia, cristalografia e composição química (Sathirachinda et al., 2011; Pettersson et al., 2019). A formação de CrN é provavelmente um estágio inicial metaestável no processo de precipitação de nitreto de cromo, presumivelmente favorecido por uma energia de ativação menor, a qual fornece sítios de nucleação para o Cr_2N, nesse caso, mais estável termodinamicamente (Pettersson et al., 2019). A precipitação intragranular de nitretos de cromo pode ocorrer com mais facilidade em linhas de discordâncias no interior do grão, inclusões, contornos de grão (δ/δ) de baixo ângulo, e mais raramente em interfaces de fases (δ/γ) (Ramirez; Lippold; Brandi, 2003; Säfsten, 2009; De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015; Lauritsen, 2016; Hengsbach et al., 2017; Liang, 2018; Pettersson et al., 2019).

Quanto ao CrN, há poucos relatos na literatura desse tipo de precipitado em aços superduplex, mas há evidências da precipitação do CrN em conjunto com Cr_2N em juntas soldadas de AID UNS S31803 e de ligas 25%Cr–5%Ni–2%Mo (Sathirachinda et al., 2011; De

Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015; Liang, 2018). O CrN possui estrutura cristalina cúbica primitiva do tipo “halita”, equivalente à estrutura do NaCl, de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225); e o Cr_2N, por sua vez, possui estrutura cristalina trigonal com subcélulas hexagonais ($P\bar{3}1m$) (Knyazeva; Pohl, 2013b; Magalhães et al., 2017; Pettersson et al., 2019).

Nos aços inoxidáveis duplex e superduplex mais modernos, o N tem sido adicionado intencionalmente, em geral entre 0,08 e 0,35% (em peso), visando aumentar as resistências mecânica e à corrosão por pites, além disso ele é um importante elemento de liga para proporcionar o equilíbrio de fases entre δ e γ (Ramirez; Lippold; Brandi, 2003; Lippold; Kotecki, 2005; Padilha; Plaut, 2009; Gullberg, 2010; Iversen, 2012; Bettini et al., 2014). Com o aumento no uso de N nesses aços, tornou-se cada vez mais importante investigar a susceptibilidade à precipitação de nitretos de cromo, em especial os intragranulares, com alguns efeitos prejudiciais às propriedades desses materiais (Iversen, 2012; Lauritsen, 2016). A formação de nitretos intragranulares se dá durante o resfriamento rápido a partir do tratamento térmico de solubilização de aços inoxidáveis superduplex em temperaturas em geral entre 1000 e 1300 ^{o}C, decorrente da supersaturação do N no interior da fase ferrítica, denotado também de nitretos de “têmpera” (Nilsson 1992; Bettini et al., 2014; Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Chail; Kangas, 2016; Bernås et al., 2017; Hengsbach et al., 2017). Esses nitretos precipitam intragranularmente e estão finamente dispersos no interior dos grãos de δ, em geral, na forma de aglomerados de precipitados distintos na faixa de tamanho de 50 a 100 nm (Sathirachinda et al., 2011; Bettini et al., 2014; Bernås et al., 2017).

Exemplos de morfologias dos nitretos de cromo (Cr_2N) precipitados intragranularmente a partir da δ em AISD solubilizados após resfriamento rápido são mostradas nas imagens microscópicas das Figuras 23 (a-c). Os nitretos do tipo CrN também podem precipitar a partir do interior dos grãos de ferrita supersaturados em N durante o resfriamento rápido nas adjacências dos precipitados de Cr_2N, aglomerados entre si; todavia, a razão para isso ainda não é totalmente compreendida. Nesses aglomerados (*clusters*), o Cr_2N é correlacionado ao CrN e possui a seguinte RO (*OR*) entre os nitretos: $(111)_{CrN}$ || $(0001)_{Cr_2N}$ e $[\bar{1}10]_{CrN}$ || $[\bar{1}100]_{Cr_2N}$ (Pettersson et al., 2019).



(a) (b) (c)

Figura 23 - Imagens microscópicas de precipitados de nitretos de cromo: (a) no interior dos grãos de ferrita de AISD solubilizado; (b) intragranulares na ferrita de AISD UNS S32750 solubilizado (1125 ºC / 10 min / água), destacando-se as diferentes morfologias (redondos, salpicados e aciculares); (c) aciculares no interior da ferrita (fase escura) de AISD solubilizado (1250 ºC / 40 min / água).

Fontes: Perren et al. (2001); Chail e Kangas (2016); Lauritsen (2016) (adaptadas).

A precipitação de nitretos de cromo em aços austeno-ferríticos é controlada especialmente pelas propriedades de solubilidade sólida e de taxa de difusividade do N na δ. Como observado na Figura 24, no gráfico temperatura *vs* solubilidade do N nas fases δ e γ, a solubilidade na austenita é maior do que na ferrita até aproximadamente 1200 ºC, o que faz com que esse elemento se difunda para os grãos da γ (Säfsten, 2009). Este diferencial na solubilidade do N tem implicações importantes no que diz respeito à precipitação de nitretos nesses aços (Lippold; Kotecki, 2005). Abaixo de 700 ºC a solubidade do N na δ é muito limitada, e as altas taxas de resfriamento impostas impedem uma difusão de longa distância, necessária para o N seguir para a γ. Nessa condição, ocorre a formação do Cr_2N, que demanda uma difusão de curta distância, pois se forma dentro dos grãos de δ. Esta é uma explicação para o fato de o Cr_2N precipitar a temperaturas superiores a 700 ºC (Säfsten, 2009).

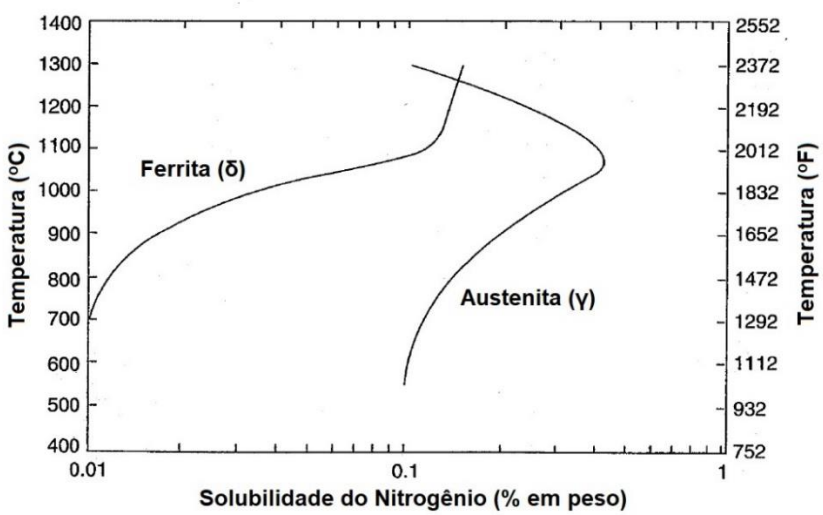


Figura 24 - Solubilidade do N nas fases δ e γ.

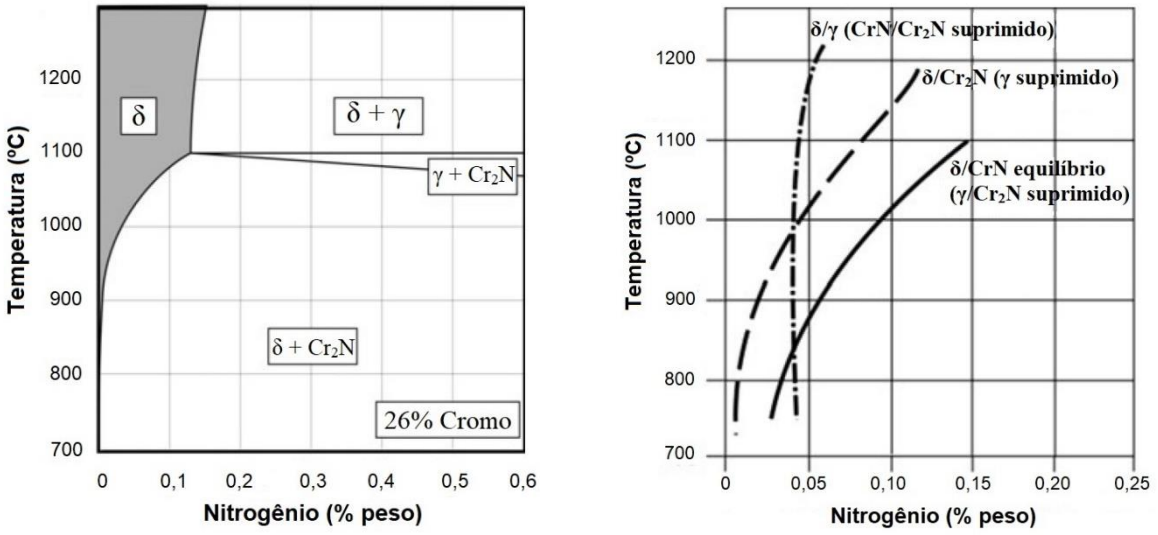
Fonte: Lippold e Kotecki (2005) (adaptada).

Os aços tipo duplex, os quais possuem elevados teores de N e de Cr, são particularmente susceptíveis à precipitação de nitretos de cromo na δ (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015). Uma vez que ocupa os sítios intersticiais na célula unitária $(a_{cél})$, o N tem uma difusão muito mais alta do que os elementos substitucionais, por exemplo, a difusividade do N é cerca de mil vezes superior à do Cr (Säfsten, 2009; Iversen, 2012). Por conseguinte, aquele elemento contribui na estabilização da γ que, por sua vez, acomomoda a maior parte desse elemento em função da sua alta solubilidade, reduzindo a susceptibilidade desses aços à formação de nitretos (Iversen, 2012). Contudo, adição de N afeta a microestrutura do aço, uma vez que a precipitação de nitretos intragranulares é uma consequência da redução considerável da solubilidade desse elemento sofrida pela fase ferrítica durante o resfriamento. É perceptível na Figura 24 uma rápida queda na solubilidade do N na δ com a redução de temperatura, principalmente entre cerca 1050 – 1100 ºC (Iversen, 2012).

Quando a liga se encontra a uma temperatura inferior à temperatura solvus da δ, o N se difunde da δ para a γ. Se o resfriamento for demasiadamente rápido a partir de elevadas temperaturas, com as solubilidades do N sobre a δ diminuindo muito rapidamente, como ocorre no tratamento térmico de solubilização, com um tempo insuficiente para a difusão desse N para a γ, com a queda brusca de temperatura parte desse elemento permanecerá retido no interior da δ, ou seja, a ferrita fica supersaturada de N e subsequentemente se precipitará intensamente sob a forma de nitretos de cromo intragranulares no interior dos grãos ferríticos (a algumas distâncias da γ), em geral de tamanhos muito diminutos (Lippold; Kotecki, 2005; Hereñú et al., 2014; Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Naghizadeh; Moayed, 2015; Magalhães et al., 2017; Pettersson et al., 2019). Esses precipitados de nitretos de cromo se acumulam principalmente no centro das regiões ferríticas, e raramente se encontram nas proximidades das interfaces de fases δ/γ, visto que nesta região estreita de interface o N terá tempo suficiente para se difundir para a γ limítrofe adjacente, por onde a solubilidade desse elemento ainda é elevada, conforme observado nas Figuras 23 (a-c) (Perren et al., 2001; Iversen, 2012; Chattoraj, 2013). Os acúmulos de nitretos de cromo nos contornos de subgrão da δ correspondem, em geral, à elevada densidade de discordâncias desses contornos e podem ser explicados mediante o impedimento da difusão de N nessas discordâncias durante o resfriamento rápido (Perren et al., 2001).

Embora ambos sejam átomos intersticiais, em comparação com o C, o átomo de N tem um diâmetro menor, permitindo-se uma maior solubilidade tanto na γ como na δ. A solubilidade do N nos aços austeno-ferríticos pode ser melhorada por meio do aumento do teor de Cr. Simultaneamente, a tendência para a formação de nitretos de cromo (Cr_2N) é reforçada, o que limita as concentrações máximas de Cr e de N que podem ser adicionadas aos aços superduplex (Knyazeva; Pohl, 2013b).

De acordo com a Figura 25 (a), para uma liga Fe-Cr-N a 26% Cr a solubilidade do N acima de 1100 ºC aumenta exponencialmente com a temperatura. Enquanto acima de 1200 ºC, a concentração de N na δ é tão elevada que ele pode ser mantido em solução, mesmo por resfriamento muito rápido. A formação de nitretos pode ser distinguida pelos seus diferentes mecanismos de precipitação nos dois compostos de nitretos, CrN e Cr_2N. Observando-se a Figura 25 (b), a análise termodinâmica da solubilidade do nitreto na δ revelou que o CrN precipita antes da fase mais estável Cr_2N (em uma situação em que a taxa de resfriamento é tão elevada que as precipitações das fases γ e Cr_2N podem ser suprimidas). O motivo para isso é a menor energia de ativação para a nucleação de CrN devido à sua estreita semelhança com a rede cristalográfica da δ (Knyazeva; Pohl, 2013b).



(a) (b)

Figura 25 - (a) Seção quase-binária através do diagrama de fases Fe-Cr-N a 26% Cr (em peso); (b) Equilíbrio de solubilidade de diferentes fases na δ em função da temperatura.

Fonte: Knyazeva e Pohl (2013b) (adaptadas).

Durante o resfriamento rápido, apenas a difusão dos elementos intersticiais é suficientemente rápida para se permitir o transporte ao longo de distâncias semelhantes ao espaçamento da γ, e as condições de equilíbrio não são atingidas (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015). O efeito da supersaturação na formação de nitretos foi estimado por Pettersson, Pettersson e Wessman (2015) em AISD UNS S32750 mediante o cálculo da força motriz para a precipitação de CrN e de Cr_2N com base na composição da δ a 1250 ºC com as demais fases definidas mantidas inativas. Em condições de não-equilíbrio, observou-se força motriz para formar nitretos a temperaturas mais elevadas do que o máximo para a precipitação em equilíbrio, Cr_2N a 1188 ºC e CrN a 1087 ºC. Com menor barreira de nucleação, não é, portanto, surpreendente que a precipitação de CrN seja favorecida comparando-se a do Cr_2N quando se resfria rapidamente. Nesse caso, seria esperado que o Cr_2N nucleasse sobre o CrN.

Uma vez que a precipitação de CrN ocorre quando se excede a solubilidade do N, este tipo de nitreto não pode ser suprimido mesmo a taxas de resfriamento de 2500 ºC/s, resultando-

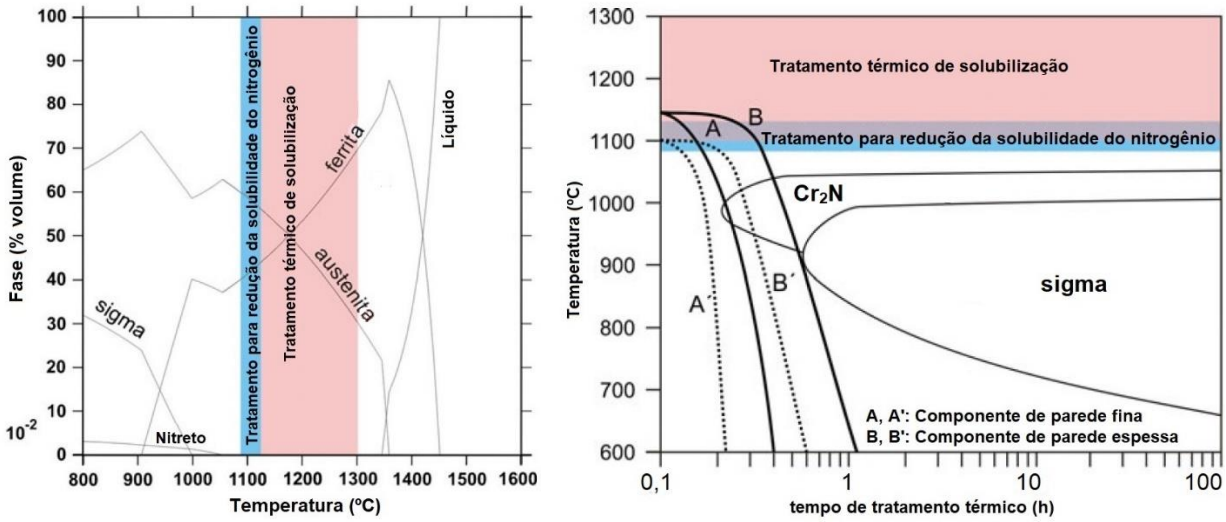
se em precipitados na forma de disco ou de agulhas homogeneamente dispersos no interior da δ, atribuída ao aumento da temperatura de solubilização associado à redução da razão γ/δ. Enquanto a γ se dissolve, parte do N se difunde para a γ remanescente e o restante desse elemento permanece na δ (Knyazeva; Pohl, 2013b; Gholami; Hoseinpoor; Moayed, 2015).

Um elevado teor de N não é ideal no que diz respeito à precipitação de nitretos, revelando-se propenso à elevada fração de nitretos, porém a concentração desse elemento não afeta a quantidade de precipitação de nitretos na mesma medida que a microestrutura e a temperatura de tratamento térmico. No entanto, a combinação de alto teor de N, microestrutura de granulometria grosseira e resfriamento rápido após a exposição a temperaturas elevadas de tratamento térmico de solubilização são fatores que aumentam a susceptibilidade desses aços inoxidáveis à precipitação intragranular de nitretos de cromo (Iversen, 2012).

O N é solúvel na γ em grandes concentrações e, por conseguinte, não tende a formar precipitados nessa fase mesmo a baixas temperaturas. A Figura 26 (a) mostra um diagrama de fases para a liga 25Cr-7Ni-3Mo-Cu-0.26N, com a representação esquemática das temperaturas de tratamento térmico de solubilização, com destaque para uma faixa de temperatura mais estreita de redução de solubilidade do N (faixa em azul) (Knyazeva; Pohl, 2013b). As temperaturas de solubilização mais elevadas apresentam maiores quantidades da fase δ, que por sua vez suprimem a formação de γ pela precipitação dos nitretos de cromo na δ, e essa baixa fração volumétrica de γ associada a presença de nitretos é prejudicial para as propriedades mecânicas da liga, por exemplo, reduzindo a tenacidade ao impacto desse material (Magalhães et al., 2017). A temperaturas de solubilização mais baixas, com frações volumétricas mais baixas de δ, é difícil a precipitação de nitreto de cromo, contudo existe uma possibilidade de formação da fase deletéria σ (Yousefieh; Shamanian; Saatchi, 2011; De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015; Zhang et al., 2017).

De modo a se prevenir a precipitação de fases indesejadas, a taxa de resfriamento a partir da temperatura de solubilização deve ser levada em consideração, devendo ser a mais alta possível, a qual é limitada pela espessura de parede do componente, como mostrado no diagrama TTT esquemático do tratamento térmico de solubilização da Figura 26 (b). Contudo, devido à baixa solubilidade do N na δ, os precipitados de nitretos do tipo CrN e Cr_2N não podem ser evitados por meio de solubilização a altas temperaturas, mesmo com a taxa de resfriamento mais elevada, como mostrado para ambas as espessuras de parede fina (curva de resfriamento A) e espessa (curva de resfriamento B). O resfriamento de componentes de paredes finas a partir da redução da solubilidade do N na δ, com a diminuição da temperatura de solubilização, ajuda a suprimir completamente a precipitação de nitretos, permitindo-se que o N se difunda completamente da δ para a γ (curva de resfriamento A'), mas para componentes de paredes espessas a precipitação de nitretos de cromo ainda é inevitável decorrente às taxas de resfriamento tecnicamente limitadas (curva de resfriamento B') (Knyazeva; Pohl, 2013b). Os

“nitretos de têmpera” são muito difíceis de serem evitados uma vez que se formam durante o resfriamento rápido do tratamento térmico de solubilização independentemente da temperatura de tratamento térmico e da taxa de resfriamento (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015).



(a) (b)

Figura 26 - (a) Diagrama de fases da liga 25Cr-7Ni-3Mo-Cu-0.26N, com representação esquemática das temperaturas de tratamento térmico; (b) Diagrama TTT esquemático do tratamento térmico de solubilização de componentes de paredes finas e espessas.

Fonte: Knyazeva e Pohl (2013b) (adaptada).

Pettersson, Pettersson e Wessman (2015) estudaram a precipitação de nitretos de cromo em amostras de placas de AISD UNS S32750 durante o resfriamento rápido a partir de solubilização em temperaturas entre 1100 e 1250 ºC e foi verificado por eles que os nitretos, principalmente de Cr_2N, precipitavam com uma elevada densidade no interior dos grãos de ferrita (intragranularmente) ou em contornos de subgrãos e defeitos na δ, enquanto as regiões próximas aos grãos de γ adjacentes estavam isentas de nitretos. A nucleação heterogênea pareceu ser mais favorecida, uma vez que os nitretos localizados nos contornos de subgrãos ferríticos eram geralmente maiores do que os da matriz. A taxa de resfriamento, bem como o espaçamento entre austenitas, obtiveram um efeito marcante nessas precipitações de nitretos. De acordo com Iversen (2012), em uma microestrutura com alto espaçamento entre austenitas, promovida principalmente em temperaturas de solubilização mais altas, as distâncias de difusão do N tornam-se maiores, deixando mais N retido na δ após o resfriamento rápido do material, resultando em aumento considerável na precipitação de nitretos de cromo intragranulares na δ. Verificou-se que uma microestrutura grosseira com grande espaçamento entre austenitas promoveu um maior volume de precipitação de nitretos, enquanto o teor de N exerceu menos efeito no quantitativo de precipitação de nitretos. Uma taxa de resfriamento mais elevada, acentuado pelo aumento do espaçamento entre austenitas, resultou em nitretos intragranulares de maiores dimensões, tendo sido detectados nitretos em uma fração mais elevada dos grãos de δ (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015). Além disso, Pettersson, Pettersson e Wessman

(2015) observaram que a formação do CrN metaestável foi induzida por taxas de resfriamento mais elevadas, e a tenacidade ao impacto pareceu não ser afetada necessariamente pelos nitretos. No entanto, notou-se nesses estudos uma ligeira diminuição da resistência à corrosão nas amostras solubilizadas com grandes quantidades de precipitados. O efeito adverso limitado na resistência à corrosão por pites foi atribuído ao pequeno tamanho (~ 200 nm) da maioria dos nitretos, sugerindo-se uma taxa de resfriamento mais lenta dos AISD's para permitir a partição do N, de modo a se produzir uma distribuição de tamanhos de precipitados mais equilibrada com um efeito prejudicial menor sobre a resistência à corrosão por pites.

3.3 Fundamentos de Propriedades Mecânicas

3.3.1 Modelos de Encruamento por Deformação Plástica

As ligas metálicas são materiais policristalinos compostos de diferentes granulometrias, orientações e formas, tornando-os isotrópicos ou anisotrópicos a depender das características. Ao longo dos anos, várias relações foram propostas para descrever o fluxo de tração e o comportamento de endurecimento por deformação em metais, considerando-se níveis microscópicos e macroscópicos (Nutor; Adomako; Fang, 2017). Os ensaios de tração uniaxiais fornecem curvas precisas de tensão (σ) x deformação (ε) antes da estricção (ou empescoçamento). No entanto, para a modelagem numérica com deformações muito grandes, tais como nas conformações plásticas (estampagem profunda, trefilação a frio, dentre outras) a compreensão do comportamento de encruamento após a estricção é necessária (Tu et al., 2020).

As curvas σ x ε dos materiais são normalmente medidas a partir de um ensaio de tração uniaxial quasi-estático padrão com um corpo de prova de barra redonda lisa para placas espessas ou um corpo de prova de seção transversal retangular para chapas metálicas finas. Para técnicas convencionais de medição da deformação no ensaio de tração uniaxial, tais como com extensômetros, apenas os dados antes da estricção são válidos e podem ser utilizados diretamente. Após o início da estricção, a deformação torna-se um estado triaxial de tensões. Devido à deformação não-uniforme, a caracterização da área mínima da seção transversal é uma tarefa difícil (Tu et al., 2020).

A curva de tensão x deformação de engenharia (curva de tensão (σ_N) x deformação (ε_N) nominal) pode ser obtida a partir do ensaio de tração uniaxial convencional (Meyers; Chawla, 2009; Tu et al., 2020). A deformação de engenharia (ou nominal) (ε_N) é definida pela deformação uniaxial relativa ao comprimento da seção útil inicial (L_o) (Equação 9):

$$\varepsilon_N = \frac{L - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o} \qquad (9)$$

Onde *L* é o comprimento da seção útil na direção da tração após a deformação.

A tensão nominal (σ_N) é definida dividindo-se a carga (*P*) pela área inicial da seção transversal (A_o) (Equação 10):

$$\sigma_N = \frac{P}{A_o} \qquad (10)$$

σ_N e ε_N são definidos em termos dos parâmetros geométricos iniciais do corpo de prova, sem considerar a alteração da seção transversal em caso de grande deformação. A Figura 27 mostra esquematicamente a diferença entre as curvas tensão (σ_R) x deformação (ε_R) verdadeira (ou real) e tensão (σ_N) x deformação (ε_N) nominal dos ensaios de tração uniaxiais (Tu et al., 2020).

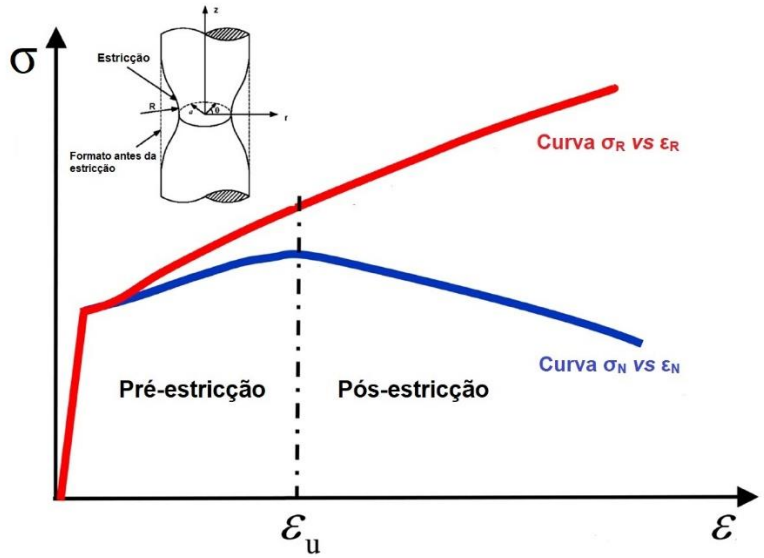


Figura 27 - Desenho esquemático das curvas tensão (σ_R) x deformação (ε_R) verdadeira (ou real) e tensão (σ_N) x deformação (ε_N) nominal dos ensaios de tração uniaxiais.
Fonte: Tu et al. (2020) (adaptada).

A tensão limite de resistência à tração (σ_{RT}) é marcada pelo ponto de interseção da linha tracejada na curva σ_N x ε_N na Figura 27. Após o ponto de alongamento unifome (ε_u), a deformação plástica torna-se localizada e σ_N diminui devido à redução localizada da área da seção transversal. No entanto, a σ_R continua a aumentar porque a área da seção transversal diminui e o material encrua na região da estricção. As curvas σ_R x ε_R são obtidas convertendo-se a tensão trativa e sua deformação correspondente em valores verdadeiros e estendendo-se a curva (Meyers; Chawla, 2009; Tu et al., 2020). Por conseguinte, é mais prático definir o incremento de deformação em relação ao comprimento *L* como (Equação 11):

$$d\varepsilon_R = \frac{dL}{L} \qquad (11)$$

Integrando-se a Equação 11, obtém-se o parâmetro ε_R, também conhecida como "deformação logarítmica", na Equação 12

$$\varepsilon_R = \int_{L_o}^{L} \frac{dL}{L} = ln\left(\frac{L}{L_o}\right) = ln\left(\frac{L_o+\Delta L}{L_o}\right) \quad (12)$$

Correspondentemente, a σ_R é definida na Equação 13:

$$\sigma_R = \frac{P}{A} \quad (13)$$

Onde A é a área da seção transversal em cada momento do ensaio, considerando-se a deformação sofrida.

Considerando-se volume de material constante antes e depois da deformação, tem-se as Equações 14 e 15:

$$A_o \times L_o = A \times L \quad (14)$$

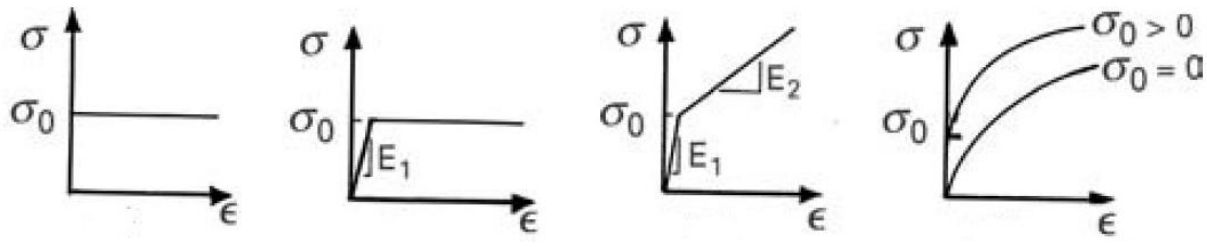
$$\sigma_R = \frac{P}{A} = \frac{PL}{A_o L_O} = \sigma_N(1+\varepsilon_N) \quad (15)$$

A partir da Equação 12, obtém-se a Equação 16:

$$\varepsilon_R = ln(1+\varepsilon_N) \quad (16)$$

Uma vez atingido o limite de elasticidade do material (σ_o), ocorre a deformação plástica, seguida de um endurecimento onde a tensão deve ser continuamente aumentada para continuar produzindo a deformação plástica. Para simplificação, tem sido propostos modelos matemáticos constitutivos capazes de prever o comportamento de endurecimento por deformação dos materiais. Estes modelos são utilizados para descrever numericamente o material, possibilitando-se a realização de análises numéricas para problemas de engenharia em geral. Os modelos de encruamento *Hollomon*, *Ludwik* e *Voce* são alguns dos mais conhecidos, com muitos estudos por diversos autores sobre a eficácia deles em diferentes materiais metálicos (Chales et al., 2021).

A Figura 28 mostra quatro formas idealizadas para curvas σ x ε (reais) uniaxiais:



(a) (b) (c) (d)

Figura 28 - Idealizações de curvas σ x ε uniaxiais: (a) perfeitamente plástica; (b) elastoplástica ideal; (c) elastoplástica ideal com encruamento linear; (d) encruamento parabólico.

Fonte: Meyers e Chawla (2009) (adaptada).

Na Figura 28 (a) caso o material não sofra encruamento, a curva plástica é horizontal, ou seja, apresenta comportamento idealizado de perfeitamente plástico. Já na Figura 28 (b), há uma condição de material elastoplástico ideal, significando que caso a deformação plástica não seja tão grande, a parte elástica da curva não pode ser negligenciada. Uma outra aproximação ao comportamento dos materiais reais é o comportamento elastoplástico ideal comencruamento linear representado na Figura 28 (c); esta é uma curva linear com dois declives E_1 e E_2 que representam o comportamento elástico e plástico do material, respectivamente, em geral, com valores $E_2 << E_1$. No entanto, uma melhor representação do comportamento de endurecimento por trabalho é obtida assumindo-se uma diminuição gradual na inclinação da curva à medida que a deformação plástica prossegue (Figura 28 (d)) (Meyers; Chawla, 2009).

Considerando-se que o comportamento de endurecimento isotrópico de muitos materiais metálicos pode ser descrito aproximadamente por uma lei de potência simples de dois parâmetros, a qual correlaciona os parâmetros σ_R e ε_R, denominada modelo de *Hollomon* (Hollomon, 1945), quando ocorre o escoamento é dado pela Equação 17:

$$\sigma_R = K_H \varepsilon_R^{n_H} \quad (17)$$

Onde n_H é o coeficiente de encruamento ($0 < n < 1$) e K_H é o coeficiente de resistência, ambos para o modelo *Hollomon* (H) (Nutor; Adomako; Fang, 2017).

O modelo de *Hollomon* é um modelo matemático simplificado que pode descrever com precisão mediante ensaios de tração o comportamento de endurecimento do material obtido a nível macroscópico (Chales et al., 2021). O coeficiente de encruamento (n_H) mede a capacidade de um metal endurecer por deformação, que representa a capacidade com que o material distribui uniformemente a deformação (adimensional). Ele corresponde à deformação real no ponto de máxima carga (Souza, 1982; Garcia; Spim; Santos, 2000; Nutor; Adomako; Fang, 2017). Quanto maior o valor do coeficiente de encruamento de um material, mais íngreme é a curva real desse material e mais uniforme é a distribuição das deformações na presença de um gradiente de tensão, magnitudes maiores indicam maiores graus de endurecimento por deformação. Para a maioria dos metais, o coeficiente de encruamento situa-se entre 0,10 e 0,50; no entanto, sólidos perfeitamente elastoplásticos têm valor igual a zero (Souza, 1982; Nutor; Adomako; Fang, 2017). K_H é o coeficiente de resistência, que quantifica o nível de resistência mecânica que o material pode suportar, que mede a tensão real quando $\varepsilon = 1{,}0$, tendo, portanto, dimensões de tensão. O seu valor fornece uma indicação do nível de resistência do material (Souza, 1982; Garcia; Spim; Santos, 2000). Estes dois parâmetros são obtidos por ajuste dos dados da curva σ_R x ε_R desde o escoamento até a estricção (Tu et al., 2020). Ambos os

coeficientes são características particulares do material, embora possam ser modificados por tratamentos térmicos e/ou químicos (Garcia; Spim; Santos, 2000).

Outra variedade do modelo de *Hollomon*, ao se considerar uma tensão limite de proporcionalidade (σ_o), é o modelo de *Ludwik* (Ludwik, 1909) (Equação 18):

$$\sigma_R = \sigma_o + K_L \varepsilon_R^{n_L} \qquad (18)$$

Onde n_L é o chamado coeficiente de encruamento e K_L é o coeficiente de resistência, ambos para o modelo de *Ludwik*.

As Equações 17 e 18 descrevem um comportamento parabólico. No entanto, tal descrição é válida apenas em trecho estreito da curva σ x ε, havendo duas razões para este fato. Em primeiro lugar, as equações preveem um declive infinito para ε = 0. Segundo, as equações implicam que $\sigma \rightarrow \infty$ quando $\varepsilon \rightarrow \infty$. Mas, sabe-se que isso não é correto e que, experimentalmente, há uma saturação de tensão em deformações maiores (Meyers; Chawla, 2009).

Apesar das suas limitações, o modelo de *Ludwik* é a representação mais comum da resposta plástica. Quando n_L = 0, tem-se o comportamento plástico ideal (sem encruamento). Formas mais gerais desta equação, incorporando-se tanto taxa de deformação como efeitos térmicos, são utilizadas para representar a resposta dos metais; nesse caso, designadas por equações constitutivas. A tensão de limite de escoamento dos metais aumenta com o aumento da taxa de deformação e com a diminuição da temperatura, pois o movimento de discordância ativado termicamente é inibido (Meyers; Chawla, 2009).

Em um ensaio de tração, a tensão limite de escoamento de alguns materiais pode exibir-se de forma não linear com o incremento da deformação plástica equivalente, primeiro, saturando em um valor constante com a continuação da deformação plástica. Este tipo de materiais pode ser ajustado pelo modelo *Voce* (Voce, 1948) (Equação 19):

$$\sigma_R = \sigma_o + P_1 \varepsilon_R + P_2\left(1 - exp(-P_3 \varepsilon_R)\right) \qquad (19)$$

Onde P_1, P_2 e P_3 são parâmetros que definem endurecimento do material no referido modelo.

O *Voce* é um modelo de endurecimento isotrópico baseado na forma exponencial, no qual utiliza uma variação dos modelos de endurecimento linear onde um termo de saturação exponencial é adicionado ao termo linear, assumindo que o endurecimento irá eventualmente atingir um ponto máximo em sua tensão (Chales et al., 2021). O modelo *Voce* é empregado para caracterizar a região elastoplástica nos ensaios de tração. Ele também fornece excelente ajuste aos resultados experimentais, adequado aos materiais de baixo endurecimento e alta plasticidade (Kraft; Gordon, 2011; Chales et al., 2021).

3.3.2 Medição de Densidade de Discordâncias por meio de Difração de Raios-X (DRX)

O efeito da deformação na substrutura de discordâncias das fases δ e γ pode ser analisado por meio do parâmetro densidade de discordâncias, que representa uma medida do número de discordâncias em uma unidade de volume de material cristalino, ou seja, o comprimento de linhas de discordância por unidade de volume de cristal (dado em m/m^3) (Venkateswarlu et al., 2014).

Esse parâmetro pode ser medido por métodos diretos, tais como a MET; e por métodos indiretos, a exemplo da DRX. Alguns autores (Graça et al., 2008; Ameri et al., 2017; Sidor et al., 2021) também propuseram a medição desse parâmetro mediante os resultados de microdureza. O método via MET fornece uma alta precisão de medição pela contagem do número de discordâncias em uma micrografia, enquanto o método por DRX tem melhor desempenho em vasta gama de morfologias (volumes policristalinos, filmes finos depositados, nanocristalinos e amostras microscópicas de pós monocristalinos). Mas a preparação da amostra não é simples em ambas as técnicas. A técnica de DRX exige uma amostra especialmente preparada, geralmente cortada da peça principal, na forma de quadrado com espessura inferior a 3 mm, com superfície lixada e sem embutimento. Utilizando-se de porta-amostras específico é possível o ensaio de DRX de amostras um pouco maiores, como por exemplo, um corpo de prova de Charpy (10 x 10 x 55 cm^3). No entanto, esta preparação ainda é muito mais prática do que a técnica envolvendo MET, a qual a utilização é complexa quando há densidades de discordâncias maiores e em microestruturas heterogêneas, exigindo-se preparação sofisticada de amostras (Barra et al., 2015; Peng et al., 2016).

A estrutura cristalina de um material cristalino pode ser analisada por DRX utilizando as medidas de espaçamento interplanar (d_{hkl}) seguindo a Lei de *Bragg* (Cullity; Stock, 2014). Os difratogramas de DRX podem fornecer informações, tais como tamanho do cristalito (D), microdeformação da rede (ε) e tensão residual (Barra et al., 2015; Dey; Sarkar; Das, 2020).

O estudo dos cristalitos parte dos átomos que se combinam em uma célula unitária, que por sua vez, o próprio cristalito é formado pelo arranjo de várias células unitárias em uma maneira específica. O cristalito é uma pequena porção do cristal que possui um domínio que difrata coerentemente e um domínio é a parte de um espécime que difrata o feixe de raios-X coerentemente, sendo também conhecido por domínio de difração coerente (Bindu; Thomas, 2014). Os domínios formam subestruturas, que podem ocorrer em estrutura monocristalina, ou formar padrões policristalinos, e em alguns casos, quando não há uma ordem de longo alcance, podem caracterizar estruturas amorfas. Os domínios individuais são levemente misorientados (geralmente $< 1^o$) com relação uns aos outros, ou seja, considerados orientados entre si (Suryanarayana; Norton, 1998). Quando os cristalitos se combinam em diferentes orientações

há a formação do grão, e os contornos desses cristalitos formam os contornos de grão, e quando os grãos são combinados entre si formam uma partícula, conforme desenho esquemático da Figura 29 (Klug; Alexander, 1974).

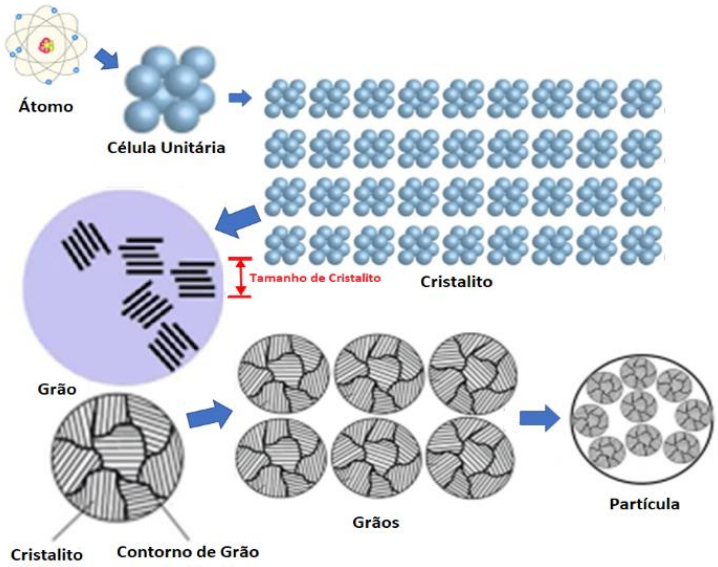


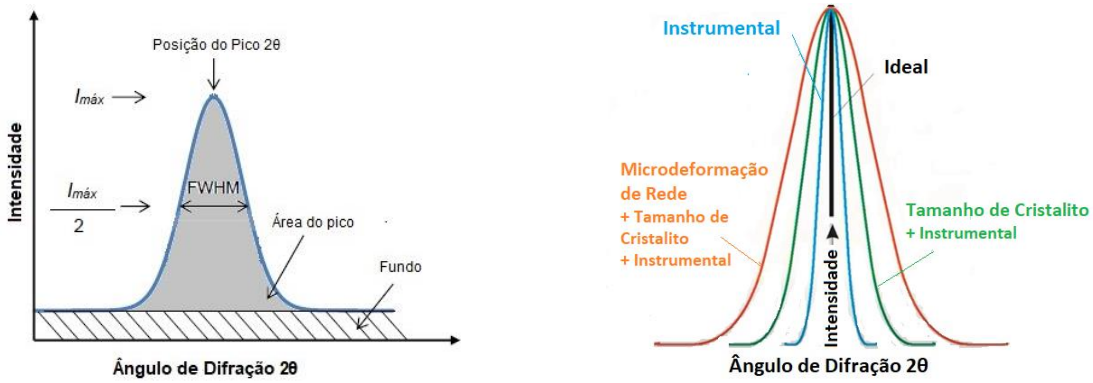
Figura 29 - Desenho esquemático da formação de partícula, destacando-se o tamanho de cristalito.
Fontes: Klug e Alexander (1974); Fan et al. (2018); Jahan et al. (2020) (adaptada).

Nessas análises, os difratogramas com os picos difratados devem ser ajustados a um modelo teórico, frequentemente descrito como uma combinação de distribuições *Gaussianas* (G) e *Lorentzianas* (*Cauchy-Lorentz*) (L). As funções *Voigt* e *Pseudo-Voigt* são, em geral, utilizadas na modelagem dos resultados de DRX (Pecharsky; Zavalij, 2005).

O estudo do alargamento do pico de difração fornece informações sobre a microdeformação da rede (ε) e o tamanho do cristalito (D). O tamanho do cristalito mede o tamanho de um domínio de difração coerente (Bindu; Thomas, 2014). Quanto menor o tamanho dos cristalitos, maior o alargamento dos picos de difração e vice-versa (Suryanarayana; Norton, 1998). A microdeformação da rede é a medida da distribuição das distorções locais da rede cristalina, tais como as discordâncias, falhas de empilhamento, lacunas, junções triplas de contornos de grão, dentre outras, que provocam variações nos parâmetros da rede e, por conseguinte, um alargamento dos picos de difração (Bindu; Thomas, 2014; Fermin; Rincón; Castro, 2019; Zhou et al., 2019).

A largura do pico é caracterizada pelo parâmetro *Full Width at Half Maximum (FWHM)*, correspondente à amplitude do pico à metade da intensidade máxima do pico (I_{max}), mostrado na Figura 30 (a) (Cullity; Stock, 2014). O FWHM experimental (β_{obs}) possui contribuições dos parâmetros microestruturais da amostra ($\beta_{amostra}$) e da parcela instrumental (β_{instr}). As contribuições de cada um desses efeitos mencionados anteriomente presentes simultaneamente são convoluídos e causam um alargamento total dos picos de difração

(Venkateswarlu et al., 2014). As diferentes larguras de um pico de difração e os respectivos efeitos individuais desses alargamentos d epico são mostrados na Figura 30 (b).



(a) (b)

Figura 30 - (a) Pico de difração, destacando-se a largura de pico caracterizada pelo parâmetro FWHM; (b) Larguras de um pico de difração de raios-X, com as diferentes contribuições microestruturais da amostra e instrumental (desenhos fora de escala).

Fontes: Suryanarayana e Norton (1998); Epp (2016) (adaptadas).

O perfil de pico *Gaussiano* (Equação 20) pode ser utilizado na separação dos efeitos da amostra, relacionados à microdeformação da rede e ao tamanho dos cristalitos, dos efeitos do instrumento de medição (Suryanarayana; Norton, 1998; Zhou et al., 2019):

$$\beta^2_{amostra} = \beta^2_{obs} - \beta^2_{instr} \qquad (20)$$

O FWHM instrumental (β_{instr}) é parametrizado a partir de dados de DRX de um material de referência, a exemplo do Si policristalino, utilizando-se o modelo de *Caglioti* (Equação 21) (Caglioti; Paoletti; Ricci, 1960; Fermin; Rincón; Castro, 2019):

$$\beta^2_{instr} = U \times (tan\,\theta)^2 + V \times tan\,\theta + W \qquad (21)$$

Onde: *U*, *V* e *W* são os parâmetros *Caglioti* na linha de base no difratograma de raios-X.

A densidade de discordâncias de um material (ou fases de um material, tal como ocorre nos aços inoxidáveis austenítico-ferríticos) pode ser determinada por meio do modelo de *Williamson & Smallman* (Williamson; Smallman, 1956). Este modelo considera a contribuição do tamanho do cristalito e da microdeformação da rede para calcular a densidade de discordâncias, como mostrado na Equação 22. Este modelo pode ser aplicado em cada fase separadamente.

$$\rho^{fase}_{amostra} = \left(\left(\frac{3}{(D_{fase})^2}\right) \cdot \left(k_{ws}\frac{(\varepsilon_{fase})^2}{|b_{cél.}|^2}\right)\right)^{1/2} \qquad (22)$$

Onde: ρ é a densidade de discordâncias; D é o tamanho do cristalito [nm]; ε é a microdeformação da rede; k_{ws} é uma constante do material, 16,04 para CFC e 14,35 para CCC (Williamson; Smallman, 1956); $b_{cél.}$ é a magnitude do vetor de *Burgers*, 0,255 nm para CFC e 0,249 nm para

CCC (Murugesan et al., 2012; Michler et al., 2015). O índice "fase" é utilizado para representar cada umas das fases, a exemplo da ferrita e da austenita.

O tamanho dos cristalitos pode ser determinado por inúmeros métodos indicados na literatura, destacando-se dentre eles a equação de *Scherrer*; o método *Monshi-Scherrer* (*Scherrer* modificado) e o modelo *Williamson-Hall (W-H)*. O modelo de *Stokes & Wilson* determina a microdeformação de rede quando os modelos de *Scherrer* e de *Monshi-Scherrer* também forem utilizados no cálculo do tamanho dos cristalitos. Além de proporcionar o tamanho dos cristalitos, o modelo *Williamson-Hall (W-H)* também fornece a microdeformação da rede.

A equação de *Scherrer* (Equação 23) (Scherrer, 1918) é a ferramenta mais simples e mais utilizada para determinar o tamanho dos cristalitos de cada fase de um material policristalino (Langford; Wilson, 1978; Monshi; Foroughi; Monshi, 2012; Zappa et al., 2022):

$$D_{fase\ hkl} = \frac{K_S \lambda}{\beta_{amostra} \cdot \cos\theta} \qquad (23)$$

Onde: $D_{fase\ hkl}$ é o tamanho dos cristalitos de cada pico difratado da fase indicada, em nm; K_S é a constante de *Scherrer* relacionada ao forma dos cristalitos (0,9 para cristais esféricos com células unitárias cúbicas) (Suryanarayana; Norton, 1998; Cullity; Stock, 2014); λ é o comprimento de onda dos raios-X, p.e., 0,178919 nm para a radiação de cobalto (Co); θ é o ângulo de *Bragg* do pico de difração correspondente, em graus (º); $\beta_{amostra}$ é o FWHM do pico da amostra; *hkl* são índices de *Miller* de cada um dos planos cristalinos.

A equação de *Scherrer* mostra sistematicamente valores crescentes de tamanho nanocristalino à medida que os valores de $D_{fase\ hkl}$ diminuem e os valores de 2θ aumentam, uma vez que $\beta_{amostra} \cdot \cos\theta$ não pode ser mantido como uma constante, e esta equação só é válida para o cálculo de tamanho dos cristalitos caso os cristais forem menores que 1000 Å ou 100 nm (Monshi; Foroughi; Monshi, 2012).

Um método de *Scherrer* modificado foi proposto por Monshi, Foroughi e Monshi (2012), com algumas alterações da equação de *Scherrer* para definir o tamanho do cristalito de cada fase (D_{fase}). Enquanto no método de *Scherrer* o parâmetro *D* é calculado por um modelo médio para cada pico individual sem uma abordagem de mínimos quadrados para diminuir as fontes de erros, o método *Monshi-Scherrer* pode contribuir na diminuição de erros sistemáticos, ou a soma dos valores absolutos de erros $\sum (\pm\Delta \ln\beta)^2$, e proporcionar um valor *D* mais preciso de todos ou de alguns picos selecionados (Monshi; Foroughi; Monshi, 2012; Rabiei et al., 2020). Para o método *Monshi-Scherrer*, a Equação 23 é reescrita para obter a Equação 24:

$$ln\,\beta_{amostra} = ln\frac{K_S \lambda}{D_{fase}} + ln\frac{1}{\cos\theta} \qquad (24)$$

Se traçarmos os dados de $ln\,\beta_{amostra}$ *vs* $ln\frac{1}{cos\,\theta}$, o coeficiente linear da reta (intercepto no eixo y) proporciona $ln\frac{K_S\lambda}{D_{fase}}$. Assim, é possível determinar D_{fase} de cada fase.

A precisão da equação de *Scherrer* depende do produto $\beta_{amostra} \cdot cos\,\theta$, no entanto, a alteração deste termo resulta em erros consideráveis ao se estimar o tamanho do cristalito. Por modificação de picos, *Monshi-Scherrer* permite a redução de erros (Disha et al., 2024).

Na determinação da microdeformação da rede (ε_{fase}), o modelo de Stokes e Wilson (1944) (Equação 25), que correlaciona a microdeformação e o alargamento do pico (Williamson; Hall, 1953; Cullity; Stock, 2014; Michler et al., 2015):

$$\varepsilon_{fase} = \frac{\beta_{amostra}}{2\,tan\,\theta} \qquad (25)$$

A equação de *Scherrer* tem uma grande limitação em se atribuir o alargamento do pico de DRX apenas aos efeitos do tamanho dos cristalitos, ignorando-seoutros efeitos de rede, tais como a deformação inerente às falhas nos nanocristais, contornos de grão e falhas de empilhamento das fases dos materiais (Disha et al., 2024). Enquanto isso, o método do gráfico de *Williamson–Hall (W-H)* assume que o alargamento do pico é proporcional à microdeformação da rede (ε) e proporciona o tamanho do cristalito (*D*) juntamente aos cálculos de microdeformação intrínseca (Michler et al., 2015; Rabiei et al., 2020). Neste caso, há uma combinação de ambos os parâmetros no alargamento da linha física do pico de difração, pelo que o método *Williamson–Hall (W-H)* se torna mais preciso e confiável dentre os métodos apresentados anteriormente (Rabiei et al., 2020; Disha et al., 2024). De acordo com a literatura, o método *Williamson–Hall (W-H)* no modo quadrático (Equação 26) deve ser aplicado quando a função *Gaussiana* for utilizada na obteção de FWHM.

$$\beta^2_{amostra}(cos\,\theta)^2 = \left(\frac{K\lambda}{D_{fase}}\right)^2 + \left(\varepsilon_{fase}\right)^2(4(sen\,\theta)^2) \qquad (26)$$

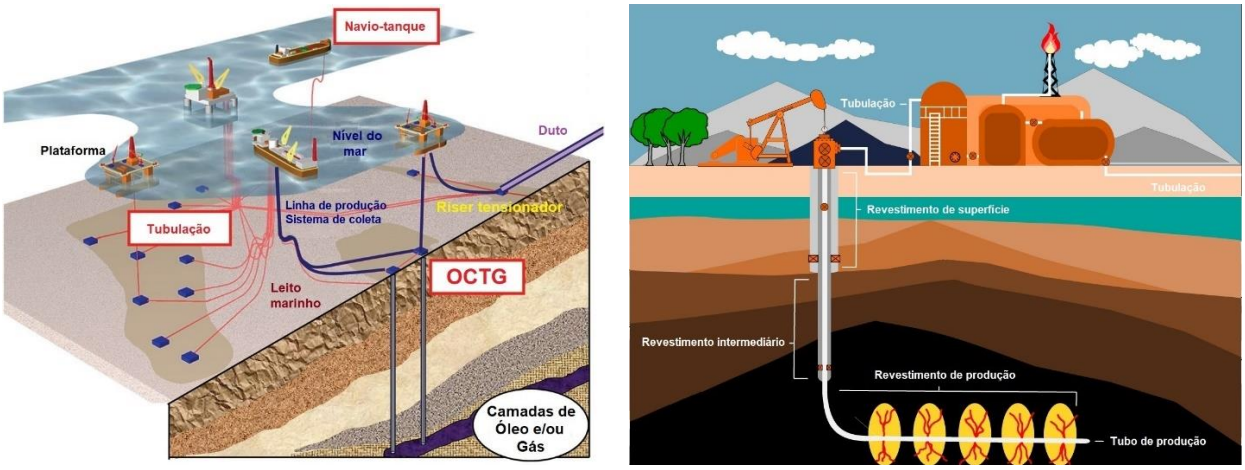
Com os dados do pico de difração da Equação 26, em $y = mx + b$, com a curva $\beta^2_{amostra}(cos\,\theta)^2$ *vs* $(4(sen\,\theta)^2)$, o coeficiente angular fornece $\left(\varepsilon_{fase}\right)^2$, e o intercepto no eixo y fornece $\left(\frac{K\lambda}{D_{fase}}\right)^2$ (Monshi; Foroughi; Monshi, 2012; Venkateswarlu et al., 2014; Zhou et al., 2019).

É importante observar que ao se utilizar o método do gráfico de *Williamson-Hall (W-H)*, a forma dos cristalitos, o tipo de deformação e a presença de defeitos de empilhamento são fatores que podem influenciar o alargamento do pico; e a exatidão dos resultados da microdeformação da rede (ε) e do tamanho dos cristalitos (*D*) depende dos pressupostos utilizados nos cálculos, tais como a isotropia do material e a uniformidade da microestrutura. A consequência disto é que podem ser necessários outros métodos mais sofisticados, tais como o refinamento de *Rietveld* ou outros métodos de ajuste de padrões completos para serem

obtidos resultados mais exatos. Se o alargamento da deformação for idêntico, independentemente do plano cristalino {hkl}, o valor ε pode ser determinado a partir da inclinação dos gráficos *Williamson–Hall (W-H)* (Takaki et al., 2018).

3.4 Fundamentos de Danos Corrosivos associados ao AISD UNS S39274 em Sistemas OCTG no segmento de Óleo & Gás

No segmento de *E & P* de Óleo & Gás, um importante sistema é o OCTG, acrônimo em inglês para *Oil Country Tubular Goods*, em português "tubulação de fundo de poço" ou "tubulação de produção", a qual se refere a um grupo de tubulares sem costura e com costura essenciais nas atividades de perfuração e produção de poços (*wells*), uma vez que esses tubos proporcionam a condução para a extração e o transporte de petróleo bruto e de gás natural do fundo do poço (*downhole*) para a cabeça do poço (*well head*) na superfície em terra (*onshore*) quanto no leito marinho (*offshore*) (Gullberg, 2010; Allred, 2023). Nas Figuras 31 (a-b) são apresentados, respectivamente, desenhos esquemáticos de sistemas OCTG *offshore* e *onshore*.



(a) (b)

Figura 31 - Desenhos esquemáticos da produção e do transporte de óleo e gás do fundo do poço (*downhole*) para a cabeça do poço (*well head*) (a) no leito marinho (*offshore*); (b) em terra (*onshore*).
Fontes: Sagara et al. (2015); Allred (2023) (adaptadas).

O sistema OCTG inclui os tubos de revestimento (*casings*), tubos de de perfuração (*drill pipes*), tubos de produção (*production tubings*), e demais acessórios. Esses tubos são especificamente concebidos para suportar as altas pressões, ambientes corrosivos e temperaturas extremas que se encontram frequentemente durante as atividades de perfuração e produção (Gullberg, 2010; Allred, 2023). A Figura 32 mostra um esquema simplificado de um poço de óleo (*oil well*) em que o sistema OCTG é aplicado.

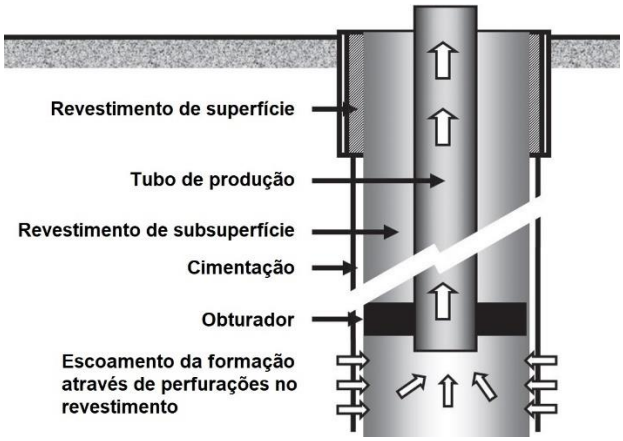


Figura 32 - Desenho esquemático de poço de óleo (*oil well*) perfurado em que o sistema OCTG é aplicado. Fonte: Heidersbach (2011) (adaptada).

Os tubos de perfuração (*drill pipes*) são tubos robustos de grande espessura de parede conectados a uma plataforma de perfuração (*drilling rig*) e utilizados na perfuração do poço, de modo a permitir a rotação da broca e fazer circular o fluido de perfuração, sujeito simultaneamente a altos torques em razão da perfuração, tensão axial devido ao peso morto, além da pressão interna da purga de fluido de perfuração. Adicionalmente, cargas de flexão alternadas decorrentes de perfurações não verticais ou defletidas podem ser sobrepostas a esses padrões básicos de carregamento (IMOA, 2019; Allred, 2023).

Os tubos de revestimento (*casings*) são destinados a revestir as paredes de um poço perfurado, atuando como retentor estrutural dessas paredes cimentadas, ou do furo de poço (*wellbore*), de modo a promover tanto a proteção das formações de subsuperfície quanto do furo de poço de um possível colapso. Eles também são utilizados para isolar as diferentes zonas de produção, controlar a pressão do poço e proteger o ambiente, evitando vazamentos de petróleo ou gás. Esses tipos de tubos estão sujeitos à tensão axial devido ao peso morto, à pressão interna decorrente à purga de fluido, e à pressão externa exercida pelas formações rochosas circundantes, além de tensão axial e pressão interna pela emulsão de óleo ou gás bombeado. Uma vez perfurado o poço, o sistema OCTG também é utilizado nas operações de completação, e isso inclui a instalação dos tubos de produção, que são constituídos de tubos de parede fina e de pequeno diâmetro inseridos furos de poço (*wellbores*) para extrair o óleo e/ou o gás da formação geológica produtora para as instalações onde serão processados. O sistema OCTG também pode ser utilizado no transporte de óleo e/ou gás do poço para a planta de processamento ou refino (IMOA, 2019; Allred, 2023).

Os fundos de poço são os componentes dos campos de óleo & gás com os maiores problemas de corrosão. As razões para a corrosividade desses ambientes incluem as temperaturas de formação de fundo de poço relativamente elevadas; quantidades substanciais de cloretos (Cl^-), H_2S e CO_2, principalmente em poços mais profundos (*deep wells*); os efeitos das altas pressões na solubilidade de gases corrosivos, especialmente H_2S e CO_2; e a tendência

de muitos poços mais recentes serem desenvolvidos a profundidades e temperaturas cada vez maiores, tudo isso associado às dificuldades em monitoramento da corrosividade dos materiais dessas aplicações mais complexas (Klyk-Spyra; Sozańska, 2006; Heidersbach, 2011).

A corrosão no setor de Óleo & Gás pode ser classificada em duas grandes categorias: corrosão interna e corrosão externa. A corrosão interna deve-se principalmente aos componentes corrosivos presentes nos fluidos transportados por um determinado ativo de óleo e gás. A corrosão externa, por outro lado, ocorre quando o ativo interage com o ambiente circundante. Por exemplo, em um oleoduto submarino (*subsea*), a corrosão interna é atribuída aos fluidos corrosivos transportados pelo oleoduto, enquanto a corrosão externa ocorre quando o oleoduto é atacado pela água do mar circundante. A natureza e a extensão dos danos causados pelos fatores internos e externos dependem muito dos atributos químicos e físicos das condições de operação. Os atributos químicos são descritos pelos vários contaminantes presentes no fluido de serviço, tais como o CO_2, H_2S, cloretos (Cl^-) e o O_2, enquanto os atributos físicos são uma combinação de fatores como a pressão, a velocidade do fluxo, a separação de fases e a temperatura (Chapgaon, 2013). A corrosão interna do sistema OCTG é o problema de maior custo no setor de óleo & gás, uma vez que os métodos de mitigação interna não podem ser facilmente mantidos e inspecionados (Perez, 2013; Cao; He; Gao, 2017). Os principais danos de natureza interna podem ser subdivididos, dentre outros tipos, por exemplo, em corrosão pelo CO_2 (*sweet corrosion*); corrosão pelo H_2S (*sour corrosion*) principalmente na forma de corrosão sob tensão; além de corrosão por pites causadas por íons agressivos (cloretos (Cl^-)) (Heidersbach, 2011; Chapgaon, 2013; Cao; He; Gao, 2017).

Os locais onde os componentes do poço de óleo do fundo do poço (*downhole*) são mais susceptíveis de sofrerem algum tupo de corrosão são mostrados na Figura 33 (a), incluindo-se: (i) as superfícies interiores das cordas dos tubos de produção, bem como a cabeça do poço e os componentes da árvore de Natal, e nos locais onde estão em contato direto com fluidos produzidos ou de injeção corrosivos. Os interiores dos tubos de produção são os locais mais prováveis para a corrosão no fundo do poço; (ii) as superfícies internas dos tubos de revestimento e exteriores dos tubos de produção caso os fluidos nestes espaços estiverem cheios de líquidos ou gases corrosivos; (iii) as superfícies externas dos tubos de revestimento, especialmente quando as formações externas produzem alterações de temperatura, causando condensação em poços que não têm líquidos de embalagem (*packer*). O fluido produzido da interface entre o espaço anular cheio de vapor e o líquido do fundo do poço pode tornar-se corrosivo (Heidersbach, 2011).

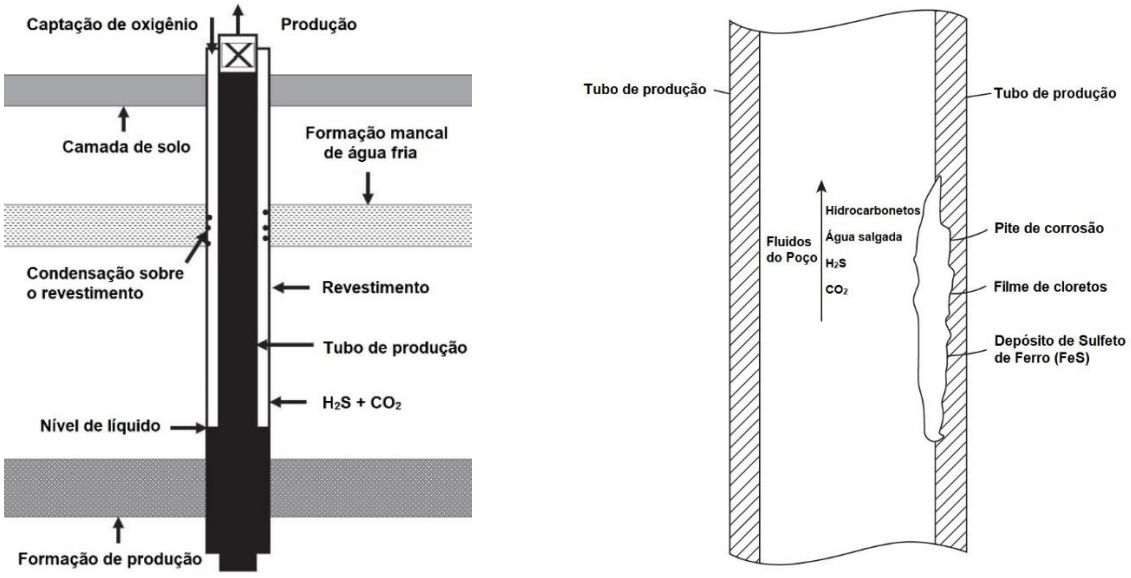


Figura 33 - Desenhos esquemáticos (a) das localizações por onde os componentes do fundo de poço (*downhole*) de um poço de óleo são mais susceptíveis à corrosão; (b) do resultado da corrosão em tubos de produção, com destaque para a formação de pites de corrosão.

Fonte: Heidersbach (2011) (adaptadas).

O petróleo não é corrosivo para o material do tubo na ausência de água líquida, pelos quais os óleos crus com baixos teores de água, em que a água está suspensa sob a forma de pequenas gotículas rodeadas de petróleo (emulsionadas), não são geralmente corrosivos. A maioria dos poços de óleo, contudo produz quantidades variáveis de águas de formação que são tipicamente muito ricas em minerais dissolvidos, incluindo cloretos (Cl^-) e outros sais iônicos, as quais podem se tornar muito corrosivas caso o oxigênio e outras espécies redutíveis também estiverem presentes. As mudanças de temperatura e de pressão à medida que estes fluidos sobem podem levar à libertação de gás dissolvido, o que pode causar corrosão, e à precipitação de escamas minerais que podem não somente serem protetoras, mas também levarem à corrosão localizada, com a ruptura do filme passivo do material e a formação de pites de corrosão (Figura 33 (b)) (Heidersbach, 2011).

Os gases CO_2 e/ou H_2S em combinação com água salgada líquida são as principais causas de corrosão na produção de óleo & gás. Além disso, é comum reinjetar a água produzida no fundo do poço para manter a pressão e a estabilidade do reservatório, de modo a viabilizar a exploração do óleo da formação. À medida que um campo “amadurece”, a proporção de água para óleo nos fluidos produzidos aumenta, podendo atingir níveis de 95% ou mais. Esse aumento de proporção água/óleo implica aumento dos problemas de corrosão. Aproximadamente 60% das falhas em campos de petróleo estão relacionadas à corrosão por CO_2; e ela pode produzir as corrosões geralizada e localizada (Perez, 2013).

As exigências aos materiais dos sistemas OCTG têm cada vez aumentado decorrente das seguintes razões: i) poços mais profundos com temperaturas mais elevadas, até 230-

260 °C, e pressões mais elevadas, até 172 MPa, requisitando-se aços inoxidáveis superduplex aptos para ambientes de alta pressão e alta temperatura; ii) necessidade de redução de peso próprio das tubulações, particularmente para o segmento *offshore*, havendo a substituição de aços carbono de elevada espessura de parede por aços inoxidáveis de espessura de parede reduzida; iii) adoção de materiais de maior resistência à corrosão em poços de natureza ácida contendo cloretos (Cl^-), CO_2, H_2S e enxofre livre (S^0), principalmente resistências à corrosão por pites e frestas, e à corrosão sob tensão por sulfetos e por cloretos, ou a ação combinada de ambas (Lasebikan; Akisanya; Deans, 2013; Kangas; Chai, 2013; Galakhova; Prattes; Mori, 2021). Mesmo sem necessariamente a presença de H_2S, os teores de CO_2, de cloretos (Cl^-) e as altas temperaturas e altas pressões podem representar um risco elevado de altas taxas de corrosão dos materiais metálicos aplicados em sistemas OCTG (Perez, 2013).

3.4.1 Corrosão sob Tensão por Sulfetos (*Sulphide Stress Cracking*) em presença de H_2S, CO_2 e Cloretos (Cl^-)

No que diz respeito ao H_2S, há basicamente três fenômenos relacionados à degradação ambiental: corrosão por perda de massa em serviço ácido (*sour service*), corrosão localizada (prinicipalmente por pites) e corrosão sob tensão por sulfetos. Dentre eles, o último é o que apresenta o maior risco para os sistemas OCTG, uma vez que a presença de H_2S sob um determinado nível de pressão, temperatura, pH e tensão de tração pode causar uma falha catastrófica nos aços (Cao; He; Gao, 2017). Os primeiros casos de SSC na indústria de Óleo & Gás foram relatados em tubos de produção e em tubos de revestimento em poços de gás dos Estados Unidos da América (EUA) e do Canadá, na década de 1950 (Perez, 2013).

De acordo com as normas ISO 15156-1:2020 e API RP571 (2020), a corrosão sob tensão por sulfetos (*sulphide stress cracking*) é o trincamento de um metal susceptível sob a ação combinada de tensão trativa (residual e/ou aplicada) na presença de água e de sulfeto de hidrogênio (H_2S). A SSC é uma forma de corrosão sob tensão por ação do hidrogênio, uma vez que envolve a fragilização do metal pelo hidrogênio atômico produzido pela corrosão ácida na superfície do metal. A captação de hidrogênio é promovida na presença de sulfetos. O hidrogênio atômico pode se difundir no metal, reduzir a ductilidade e aumentar a susceptibilidade a trincas. Materiais metálicos de alta resistência são mais propensos à corrosão sob tensão por sulfetos (ISO 15156-1:2020). O termo SSC é aplicado aos trincamentos principalmente em ambientes de água líquida em solução ácida (Heidersbach, 2011).

Há uma série de fatores que definem a susceptibilidade de um aço duplex com um determinado nível de tensão à SSC, nomeadamente a temperatura, a concentração de sulfetos, o pH do meio e o teor de cloretos (Cl^-) (Gunn, 1997). O risco de corrosão localizada dos aços inoxidáveis duplex e superduplex em soluções de sulfetos aumenta quando os teores de H_2S e

de cloretos (Cl^-) aumentam e o pH diminui. A corrosão localizada também pode aumentar o risco de trincas desses aços ao serem expostos ao hidrogênio, uma vez que a principal reação catódica nas soluções de sulfeto desaerado é a evolução do hidrogênio (Pohjanne et al., 2011).

Embora o termo "corrosão doce" (*sweet corrosion*) tenha sido historicamente utilizado para indicar a corrosão em campos de petróleo sob condições em que o CO_2 dissolvido na fase aquosa reduz os valores de pH *in situ*, ele também é designado para diferenciar as condições em que os fluidos de fundo de poço (*downhole fluids*) não dispõem de H_2S suficiente para se enquadrar na orientação das normas ISO 15156 (Heidersbach, 2011). A presença de CO_2 continua sendo uma das maiores ameaças à integridade dos ativos de óleo & gás em um ambiente de produção. Contudo, é necessário levar em consideração outros constituintes químicos que podem influenciar a corrosividade do CO_2, como, por exemplo, o H_2S, que está comumente presente em fluidos de hidrocarbonetos (Chapgaon, 2013). Os equipamentos de longa duração dos campos de produção de petróleo devem serem projetados para essas condições ácidas adversas, embora a produção de óleo & gás se inicie sem atividade corrosiva expressiva, visto que a acidificação dos ambientes, em geral, pode ser atribuída à injeção ou reinjeção de água na superfície, além de outras causas (Heidersbach, 2011).

O termo "corrosão ácida" (*sour corrosion*) implica corrosão em fluidos com H_2S suficiente para que as normas ISO 15156 sejam aplicadas, nestes casos associando-se ao chamado “serviço ácido” (*sour service*), caracterizado pela exposição a ambientes de campos de petróleo com presença de H_2S suficiente para causar trincas em materiais mediante mecanismos específicos (ISO 15156-1:2020). O óleo e o gás que contêm enxofre são chamados de óleo bruto ácido e gás ácido, respectivamente, e a forma mais comum de enxofre é o gás sulfídrico de hidrogênio (H_2S). O H_2S é um problema que tem aumentado a cada ano na maioria dos campos produtores de petróleo, e essas condições ácidas podem ser provenientes do H_2S da formação geológica produtora; ou de fontes superficiais (água de injeção, gases de elevação etc.); ou ainda de origem biológica, em razão do resultado do metabolismo de alguns microorganismos, com o H_2S associado à corrosão influenciada por micróbios (*microbially influenced corrosion (MIC)*), em que, por exemplo, as bactérias redutoras de sulfato (*sulfate reducing bacteria (SRB)*) reduzem os íons de sulfato existentes a gás H_2S. O H_2S é tóxico, e a liberação dele pode causar a morte em segundos. Ele também forma um ácido mineral fraco que pode reduzir o pH e tornar o ambiente ácido, semelhante ao efeito do CO_2 (Heidersbach, 2011; Perez, 2013).

A presença de H_2S em um ambiente pode levar à entrada de hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex. Uma vez que o hidrogênio está presente no aço, o mecanismo de trincamento é semelhante à fragilização por hidrogênio dos aços ferríticos. A difusão de hidrogênio através da microestrutura duplex é relativamente lenta, de modo que se espera que o hidrogênio percorra uma curta distância abaixo da superfície (p.e., 1 mm), a menos que seja

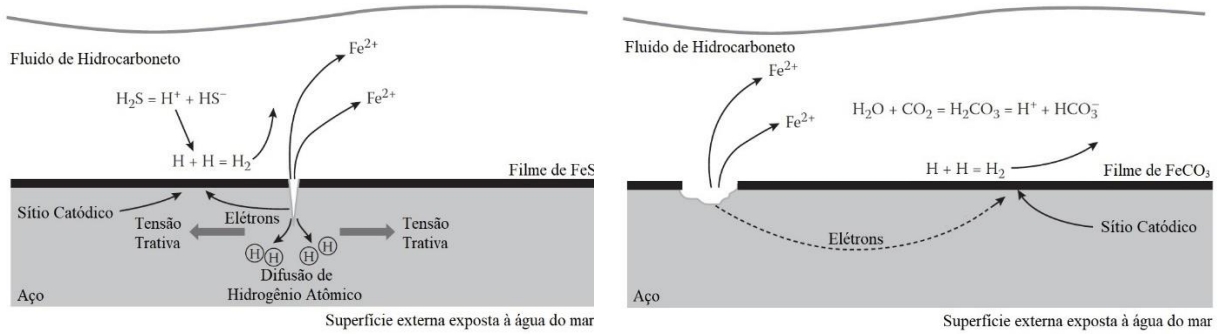
exposto a temperaturas elevadas (> 100 ^{o}C) por períodos prolongados (meses). No entanto, esse perfil de hidrogênio é suficiente para iniciar a trinca, no momento em que o hidrogênio se difunde rapidamente para a zona plástica abaixo da ponta da trinca e colabora na propagação. Na prática, esse mecanismo pode ser associado à clivagem da δ, às vezes associada à maclação mecânica e à falha dúctil da γ. As microestruturas ricas em δ possuem um risco aumentado aos trincamentos, especialmente se tiverem grãos mais grosseiros. Em tais estruturas, a trinca pode se propagar através da δ, evitando a γ. Deve-se notar que a γ não é imune à fragilização por hidrogênio, mas é somente em circunstâncias extremas que esta fase conterá hidrogênio suficiente para induzir trincamentos (Gunn, 1997).

A corrosão sob tensão por sulfetos (SSC) é uma forma de corrosão que envolve a fragilização localizada do aço por "hidrogênio atômico", na presença de H_2S e de tensão mecânica. Por conseguinte, a SSC somente ocorre se estiverem presentes todos os seguintes elementos: (i) um material susceptível, (ii) a presença de um ambiente corrosivo ácido, e (iii) a tensão de tração. Ela envolve normalmente muito pouca remoção de metal, sendo este um fato particularmente enganador, uma vez que não demonstra qualquer indicação visual da falha iminente do componente. Isto é verdade em razão da SSC ocorrer mediante a penetração de trincas minúsculas no interior do metal e essas fissuras serem difíceis de serem detectadas (Chapgaon, 2013).

Os mecanismos de corrosão sob tensão por sulfetos (SSC) por meio de fragilização por hidrogênio continuam a serem amplamente discutidos e diferentes teorias têm sido propostas. No entanto, uma característica comum geralmente reconhecida de todas as teorias que tentam explicar a fragilização em materiais formadores de não-hidretos é que alguma concentração crítica de hidrogênio deve ser atingida num potencial local de fissura para que a trinca se inicie. Neste contexto, os sítios em que o hidrogênio é preferencialmente acumulado são pontos-chave para explicar a iniciação de trincas, e esses sítios são designados por armadilhas de hidrogênio (*hydrogen traps*), e por definição, eles possuem uma energia de ligação superior à da rede e, por isso, são potenciais iniciadores de trincas (Perez, 2013).

O mecanismo da SSC inclui uma série de combinações de etapas químicas e electroquímicas que ocorrem simultaneamente, representadas esquematicamente na Figura 34 (a) e designadas por meio das reações das Equações 27-34, em que o H_2S é um gás ácido facilmente solúvel em água. Quando esse gás está presente no fluido corrosivo inicialmente sofre uma dissolução, para em seguida passar por dissociações ácidas resultando na formação de íons H^+, que estabelecem os sítios catódicos. Nos sítios anódicos, os átomos metálicos (Fe) cedem elétrons e se dissolvem para formar íons metálicos (Fe^{2+}). O hidrogênio atômico é produzido pela redução do próton e é quimicamente adsorvido na superfície do aço (H_{ads}). Esse átomo de hidrogênio adsorvido (H_{ads}) pode ser consumido tanto por recombinação de hidrogênio, com a reação com outro hidrogênio adsorvido para formar uma molécula de di-

hidrogênio (H_2), embora nos meios corrosivos da indústria de Óleo & Gás, o H_2S dissolvido em ambiente aquoso possa inibir essa reação, ainda por mecanismos não totalmente compreendidos; quanto por meio de absorção na massa do material (H_{abs}), depois difundindo-se na matriz do aço (H_{dif}), em que começa a se acumular nas vacâncias e nas inclusões do aço, e este hidrogênio atômico acumulado impede o relaxamento das tensões do aço mediante o movimento das discordâncias, resultando em fragilização do aço. A extensão dessa difusão de hidrogênio atômico na matriz do aço depende, dentre outros fatores, da presença do filme de sulfeto de ferro (FeS) na superfície do metal, que embora seja uma película capaz de bloquear a dissolução no aço, atua como despolarizador catódico, estimulando a redução de H^+ em H_{ads} que pode penetrar no substrato de aço, ou seja, aumentando a difusão do hidrogênio. Em um pH ácido mais elevado (pH > 3,0), a formação do filme de FeS é favorecida, resultando em uma diminuição da densidade da corrente anódica. A trinca se propaga quando uma concentração crítica de hidrogênio atômico é atingida em um sítio de trincamento potencial do material. Esse comportamento de SSC depende não apenas das características do material e da temperatura, mas também do nível de tensão trativa, e da própria concentração de hidrogênio, uma vez que também afetam a resistência à tenacidade fratura do material (Liu et al., 2009; Ropital, 2010; Chapgaon, 2013; Perez, 2013; Cao; He; Gao, 2017).



(a) (b)

Figura 34 - Representações esquemáticas dos mecanismos de (a) corrosão sob tensão por sulfetos (*sulphide stress cracking*); e de (b) corrosão por CO_2 (*sweet corrosion*).

Fonte: Chapgaon (2013) (adaptadas).

Presença de H_2S no ambiente:

Dissolução do H_2S:

$$H_2S_{(g)} \leftrightarrow H_2S_{(l)} \quad (27)$$

Dissociações ácidas:

$$H_2S_{(l)} \leftrightarrow H^+ + HS^- \quad (28)$$

$$HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H^+ \quad (29)$$

Oxidação do Fe no sítio anódico:

$$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (30)$$

Redução do próton no sítio catódico:

$H^+ + e^- \leftrightarrow H_{ads}$ *(31)*

Precipitação do FeS:

$Fe^{2+} + H_2S \leftrightarrow FeS \downarrow +2H^+$ *(32)*

Recombinação no sítio catódico:

$2H_{ads} \leftrightarrow H_{2_{(g)}}$ *(33)*

Difusão de Hidrogênio no interior do metal:

$H_{ads} \leftrightarrow H_{abs} \leftrightarrow H_{dif}$ *(34)*

As tensões trativas na SSC podem ser as induzidas pelas próprias condições de serviço do componente, ou as residuais introduzidas decorrente aos processos de fabricação (tais como na soldagem, na usinagem, em tratamentos térmicos, no trabalho a frio etc.) (Chapgaon, 2013; Perez, 2013). A microestrutura também desempenha um papel importante. Para os CRAs, as microestruturas mais sensíveis são a ferrítica e a martensítica. Para os tipos austeníticos e duplex, o principal modo de trincamento a ser considerado é o SCC. Qualquer que seja o mecanismo, a presença de H_2S favorece a migração do hidrogênio atómico para o metal, causando problemas específicos de fragilização que podem conduzir a trincamentos do material. Estes modos de falha representam o principal risco em meio H_2S (Ropital, 2010).

A corrosão por CO_2 (*sweet corrosion*) é a forma mais prevalente de corrosão encontrada em sistemas OCTG, respondendo por aproximadamente 60% das falhas em materiais em campos de produção de Óleo & Gás, com os primeiros casos registrados em poços de gás localizados no Texas, EUA, na década de 1940 (Perez, 2013; Cao; He; Gao, 2017). O CO_2 seco não é corrosivo para os aços e ligas em condições de fundo de poço, mas o CO_2 dissolvido na água produzida ou condensada pode resultar em taxas de corrosão muito elevadas, particularmente quando ocorre um ataque localizado (Perez, 2013). Esse CO_2 dissolvido nos fluidos produzidos dos poços reage com a água para formar o ácido carbônico (H_2CO_3), que se dissocia para formar íons H^+ e carbonato (CO_3^{2-}) (Chapgaon, 2013). Em uma solução de pH muito baixo, p.e., pH = 2,7, a redução dos íons de hidrogênio continua a ser a reação catódica dominante (Liu et al., 2009). Nos sítios anódicos, os átomos metálicos cedem elétrons e se dissolvem formando íons metálicos. Estes elétrons são absorvidos pelos íons de hidrogênio nos sítios catódicos, formando hidrogênio atómico. Os íons bicarbonato (HCO_3^-), no entanto, reagem para formar uma película protetora de carbonato de ferro $(FeCO_3)$, e a taxa de corrosão depende da estabilidade desse filme. O mecanismo de corrosão por CO_2 pode ser representado pela Figura 34 (b) e pelas reações químicas das Equações 35-45 (Liu et al., 2009; Ropital, 2010; Chapgaon, 2013; Perez, 2013; Cao; He; Gao, 2017):

Presença de CO_2 no ambiente:

Dissolução do CO_2:

$CO_{2_{(g)}} \leftrightarrow CO_{2_{(l)}}$ *(35)*

Formação do Ácido Carbônico (H_2CO_3)*:*

$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ *(36)*

Dissociações ácidas:

$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ *(37)*

$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ *(38)*

Oxidação do Fe:

$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ *(39)*

Redução do próton:

$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ *(40)*

Reação de corrosão do Fe:

$H_2CO_3 + Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^- + H_2$ *(41)*

Formação do Bicarbonato de Ferro $(Fe(HCO_3)_2)$*:*

$2H_2CO_3 + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2(HCO_3^-)$ *(42)*

$2(HCO_3^-) + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2(CO_3^-)$ *(43)*

$Fe^{2+} + 2(HCO_3^-) \leftrightarrow Fe(HCO_3)_2$ *(44)*

Precipitação do Carbonato de Ferro $(FeCO_3)$*:*

$Fe(HCO_3)_2 \leftrightarrow FeCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O$ *(45)*

O CO_2 dissolvido em água produzida pode causar uma série de danos nos metais, desde a corrosão uniforme, até variantes de corrosão localizada, a exemplo de corrosão por pites, ataque mesa (*mesa attack*) e corrosão localizada induzida por fluxos (Ropital, 2010). Durante este processo corrosivo do CO_2, quando a solubilidade do carbonato de ferro $(FeCO_3)$ é atingida, película deste produto pode formar-se na superfície do aço. A solubilidade do CO_2 na água e, por sua vez, a extensão da corrosão dependem do pH do meio corrosivo, da pressão parcial do CO_2 e da temperatura. Este precipitado atua temporariamente como uma camada protetora que reduz a taxa de corrosão uniforme. No entanto, quando essa camada protetora é parcialmente destruída, ocorre a corrosão localizada (Ropital, 2010; Chapgaon, 2013; Cao; He; Gao, 2017).

O comportamento de resistência à corrosão sob tensão por sulfetos dos aços inoxidáveis superduplex em fluidos contendo H_2S e CO_2 é fortemente dependente de interação complexa de parâmetros, tais como efeitos ambientais, incluindo presenças de fase aquosa, de H_2S e/ou CO_2 no meio, cloretos (Cl^-), velocidade e tipo de fluxos, pressão total, pH, temperatura; tempo; tensão trativa total no material (aplicada e/ou residual); variáveis mecânicas e metalúrgicas do material exposto ao ambiente ácido (composição química, microestrutura, tratamentos térmicos, trabalho a frio, resistência mecânica e condições de superfície do aço) (Klyk-Spyra; Sozańska, 2006; Cassagne et al., 2012; Perez, 2013; ISO 17945:2015; De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015; Cao; He; Gao, 2017; Loto, 2017). Reconhecendo a complexidade da susceptibilidade à

SSC dos materiais, a norma ISO 15156-3:2020 estabelece limites para todas essas variáveis metalúrgicas, mecânicas e ambientais, dentre elas de dureza, condições do material (p.e., solubilizado, ou trabalhado a frio), temperatura, pH do meio, teores de cloretos (Cl^-), enxofre elementar (S^0), pressões parciais de H_2S, acabamento superficial, eventual presença de terceiras fases, composição química (em especial, Cr, Mo, W, N…), dentre outros parâmetros.

Em um ambiente corrosivo típico de fundo de poço (*downhole*) no sistema OCTG é comum a coexistência de H_2S e de CO_2, havendo na literatura diferentes regras para se determinar a quantidade de H_2S necessária para transformar um sistema de corrosão doce (*sweet corrosion*) em corrosão ácida (*sour corrosion*). A razão $^{pCO_2}/_{pH_2S}$ é normalmente utilizada para determinar se o produto de corrosão será o $FeCO_3$ ou o FeS. Para razões ≥ 500, o produto será o $FeCO_3$, considerando-se apenas o regime CO_2; e para razões < 500 o produto será o FeS. Quando o produto é sulfeto de ferro temos duas possibilidades: para razões entre 20 e 500, um regime misto de H_2S + CO_2 se estabelece; e para razões < 20, o regime H_2S de apenas corrosão ácida prevalece. Esses diferentes regimes são mostrados na Figura 35. Algumas outras razões de pressão crítica para determinar a região de corrosão são sugeridas. No entanto, a utilização de $^{pCO_2}/_{pH_2S}$ como único critério para se determinar a corrosão doce e a corrosão ácida tem oposição por alguns pesquisadores, em virtude dessa razão ser muito sensível aos dados termodinâmicos e a outros dados ambientais. Em alguns casos de campos de Óleo & Gás, a velocidade e o regime de fluxo são mostrados como os principais fatores para se classificar o tipo de corrosão (Cao; He; Gao, 2017).

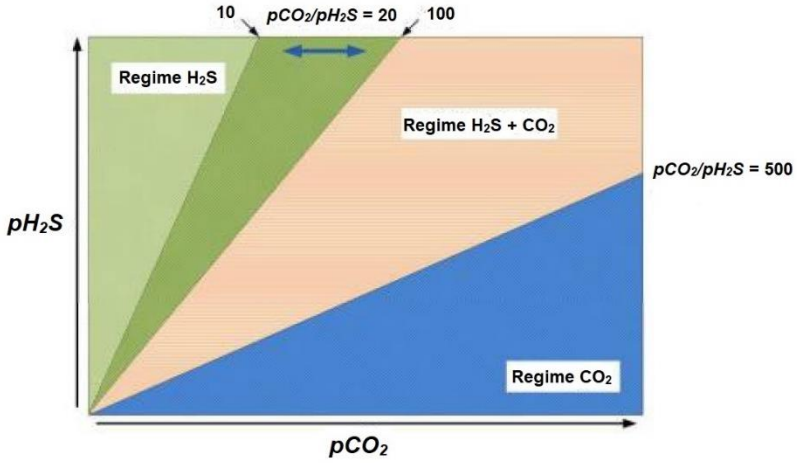
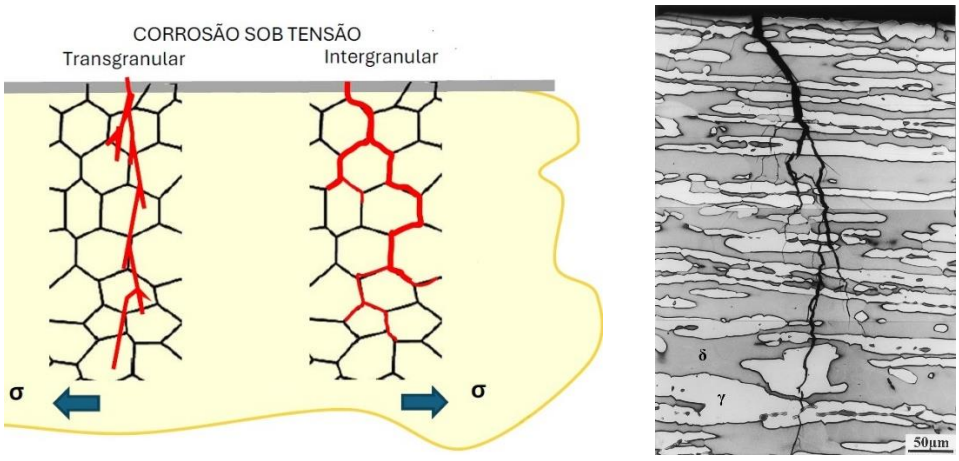


Figura 35 - Regimes de corrosão com raios críticos variáveis no ambiente CO_2/H_2S.
Fonte: Cao, He e Gao (2017) (adaptada).

A natureza específica do ambiente é o aspecto mais marcante da corrosão sob tensão. Muitas ligas falham em soluções de cloreto, outras em soluções alcalinas e amoniacais concentradas, por exemplo. Verificou-se que os ambientes em que ocorre o trincamento são aqueles em que a corrosão é altamente localizada, geralmente sem corrosão genalizada

apreciável da superfície. Demonstrou-se também que a natureza do ambiente corrosivo tem uma influência básica e diversa na formação de trincas por corrosão sob tensão do metal (Loto, 2017).

Ao se variar a composição do ambiente corrosivo, é possível alterar o caráter das trincas, ou seja, as trincas transgranulares podem trasformar-se parcial ou totalmente em intergranulares ou vice-versa, conforme aspectos de trincas de corrosão sob tensão observadas nas Figuras 36 (a-b), não havendo um parâmetro geral para os ambientes que causam o trincamento por corrosão sob tensão de várias ligas diferentes (Loto, 2017). Sabe-se que as ligas de aços inoxidáveis duplex e superduplex, por exemplo, possuem resistências limitadas em ambientes de produção com H_2S, como indicadas nas normas ISO 15156. Contudo, esses limites são conservadores pois consideram um pH baixo e um elevado teor de cloreto ao mesmo tempo, uma situação raramente encontrada em serviço (Cassagne et al., 2012).



(a) (b)

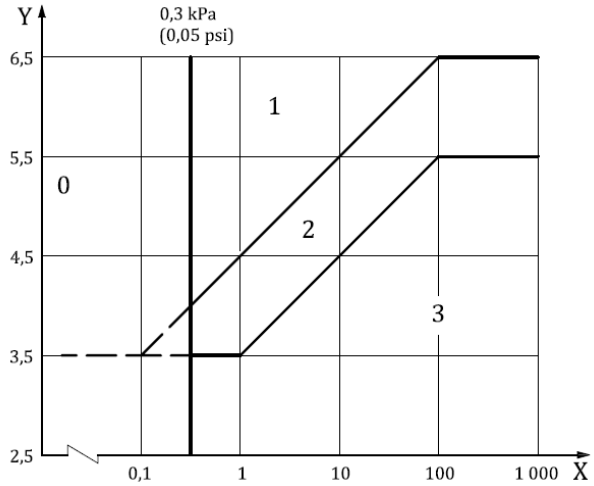
Figura 36 - (a) Aspectos de trincas de corrosão sob tensão; e (b) micrografia da trajetória de propagação de trinca transgranular resultante de corrosão sob tensão em AID UNS S32205 em meio corrosivo de concentração 45% $MgCl_2$.

Fontes: Tseng, Tsai e Liou (2003); Zeemann (2024) (adaptadas)

A respeito do potencial eletroquímico (pH), há faixas de potenciais que favorecem a corrosão sob tensão. De acordo com o sistema material-meio corrosivo, essas faixas se situam em torno do potencial de passivação para os materiais passiváveis ou em torno do potencial de transpassivação (potencial de pite) para os materiais que se passivam espontaneamente no meio considerado. Para potenciais catódicos (corrente catódica), esses materiais se fragilizam devido à redução de hidrogênio. Sobre os aços inoxidáveis não se observa corrosão sob tensão na região passiva, na qual o Cr_2O_3 é estável, ou seja, ocorre somente ruptura dúctil. As duas faixas de potenciais favoráveis à corrosão sob tensão (região de passivação ou transpassivação) caracterizam-se por uma estabilidade reduzida, ou seja, o material pode passar facilmente do estado ativo ao passivo e vice-versa. A ponta de uma trinca pode ser ativa e suas laterais, assim

como a superfície do material, serem passivas. Forma-se então uma pilha de corrosão na qual a ponta da trincaa assume o papel de ânodo (Gemelli, 2001).

Os efeitos do pH do meio e da pressão parcial de H_2S (pH_2S) estão fortemente correlacionados (Ropital, 2010). Na produção de petróleo e gás, o risco de fragilização por hidrogênio aumenta quando a quantidade de H_2S aumenta e quando o pH do ambiente diminui (Klyk-Spyra; Sozańska, 2006). Valores mais baixos de pH geralmente originam taxas de corrosão mais elevadas, aumentando a reação catódica de redução de prótons. Ao mesmo tempo, a quantidade de hidrogênio disponível para penetrar no metal também aumenta. A pH_2S também tem um impacto significativo na migração do hidrogênio para o aço, em que um aumento desse parâmetro acelera essa taxa de migração (Ropital, 2010). Para a SSC, o efeito do pH e da pressão parcial de H_2S é bem conhecido e pode ser descrito pela Figura 37. Quatro regiões de severidade crescente no que diz respeito à SSC podem ser identificadas nesse diagrama da norma ISO 15156-2:2020, em que a região “0” é considerada como serviço não ácido e não são necessárias precauções especiais ao selecionar os aços nestas condições de serviço. Em contrapartida, a região “3” é qualificada como serviço ácido severo e os tipos de aço e os procedimentos de soldagem para utilização nestas condições devem ter sido aprovados por ensaios rigorosos de resistência à SSC. As regiões “1” e “2” são, respectivamente, caracterizadas por serviços levemente ácidos e intermediário entre o levemente ácido e o serviço ácido severo.



Onde:

X – Pressão parcial de H_2S (pH_2S), dado em kPa;

Y – pH *in situ*;

0 – Região “0” (sem SSC);

1 – Região “1” de SSC;

2 – Região “2” de SSC;

3 – Região “3” de SSC.

Figura 37 - Diagrama de severidade da corrosão sob tensão por sulfetos (SSC).
Fonte: ISO 15156-2:2020 (adaptada).

O pH muito ácido (< 3) é muito prejudicial para os aços inoxidáveis duplex e, em particular, porque promove a corrosão localizada, como a corrosão por pites ou a dissolução seletiva de uma das fases. As trincas iniciam-se normalmente em sítios de corrosão localizados. Como foi mencionado por vários autores, podem ser estabelecidos limites menos conservadores se a severidade de alguns parâmetros ambientais for reduzida. Este é o caso, em particular, se o pH for aumentado ou se a concentração de cloretos (Cl^-) for reduzida (Cassagne et al., 2012).

Com a elevação do pH da solução para 4,5, a evolução do hidrogénio é inibida, e a dissolução está envolvida no processo de trincamento. Mesmo na presença de CO_2, a redução catódica adicional de H_2CO_3 aumenta a taxa de reação anódica. Por conseguinte, para além do efeito do hidrogênio, a dissolução anódica desempenha um papel importante no processo corrosivo de corrosão sob tensão por sulfetos do aço (Liu et al., 2009).

Uma vez que as armadilhas de hidrogênio (*hydrogen traps*) são pontos-chave para explicar o início dos trincamentos, o efeito da absorção de hidrogênio é crucialmente relevante para o fenômeno da SSC. O estudo do hidrogênio nos aços é muitas vezes complicado porque ele está presente numa variedade de estados. Por conseguinte, a solubilidade do pH do hidrogênio aumenta com a elevação da pressão do hidrogênio ou da temperatura. Além disso, com o incremento das temperaturas, o coeficiente de difusão do hidrogênio aumenta, enquanto a solubilidade do H_2S na água diminui. Desse modo, confirma-se que a temperatura do ambiente é a temperatura mais crítica em termos de fragilização por hidrogênio em ambientes com H_2S pelo que os ensaios de gás ácido realizados à temperatura ambiente são suficientemente agressivos para avaliar o material. Além disso, a sensibilidade ao trincamento fissuração induzida pelo hidrogênio diminui com o aumento do pH, e diferentes valores desse parâmetro costumam serem estudados em diferentes condições de ensaio (Cao; He; Gao, 2017).

A temperatura é um parâmetro adicional com uma influência complexa que pode depender dos outros parâmetros (Cassagne et al., 2012). Em geral, elevar a temperatura do meio causa aceleração da corrosão sob tensão, tal como acontece com a maioria das reações químicas (Gemelli, 2001; Loto, 2017). O aumento da temperatura diminui a estabilidade dos filmes passivos. Desse modo, se o potencial de corrosão de uma liga se situa no estágio de passivação estável à temperatura ambiente, pode se situar em uma das faixas de potenciais favoráreis à corrosão sob tensão quando a temperatura ultrapassar um valor crítico (Gemelli, 2001). O potencial de carregamento de hidrogênio aumenta com o incremento da temperatura, desde que a fase aquosa não seja eliminada pela temperatura elevada. A temperatura elevada promove a dissociação do H_2S e aumenta as taxas de difusão do hidrogênio monatômico nos metais, promovendo assim o carregamento de hidrogênio. No entanto, o potencial de trincamento do material pode ser maximizado a uma temperatura próxima da temperatura ambiente (T_{amb}). Esta distinção é importante, pois os metais podem ficar carregados de hidrogênio durante a exposição a altas temperaturas e subsequentemente trincarem durante operações a temperaturas mais baixas (a exemplo de paradas de unidades) (ISO 17945:2015). Várias pesquisas mencionam que a susceptibilidade aos trincamentos por SSC dos aços inoxidáveis duplex (22%Cr) pode ser observada entre 70 e 110 ^oC, fortemente dependente do pH do meio corrosivo e da pressão parcial de H_2S (Maldonado; Skogsberg, 2004). A baixos valores de pH do meio corrosivo, observa-se um aumento da suscetibilidade entre a temperatura ambiente (T_{amb}) e 80 ^oC para os aços 22%Cr, com uma diminuição da susceptibilidade acima de

100 °C. Esta diminuição está relacionada com uma taxa de corrosão mais elevada (ataque localizado e/ou preferencial de uma das fases) ou com uma película passiva mais protetora. No entanto, a SSC ainda pode ocorrer a altas temperaturas sob condições específicas. A suscetibilidade à corrosão sob tensão por sulfetos de aços superduplex 25%Cr é muito semelhante à temperatura ambiente (T_{amb}) e à 80 ^{o}C a um meio corrosivo de baixo pH, provavelmente devido à maior resistência à corrosão destas ligas (Cassagne et al., 2012).

Outro fator envolvido na corrosão sob tensão por sulfetos é o tempo, em que a ruptura do material pode ocorrer em apenas algumas horas em um ensaio laboratorial acelerado ou demorar anos (Loto, 2017). Em geral, há quatro estágios que caracterizam o fenômeno: (i) período de incubação, (ii) formação de um filme passivo, (iii) formação (nucleação) e propagação de trincas, e (iv) ruptura do material. Para os materiais ativos, o estágio da formação de um filme passivo não existe. A nucleação de trincas começa após um certo tempo, chamado de tempo ou período de incubação. Em seguida, tem-se a propagação das trincas em profundidade com consequente ruptura do material. No estudo da corrosão sob tensão, faz-se distinção entre o tempo de indução ou de incubação e tempo de falha. O tempo de incubação corresponde ao tempo de nucleação e crescimento da trinca até um tamanho crítico necessário para se tornar estável. O tempo de falha é a soma do tempo de incubação com o tempo de propagação da trinca (Gemelli, 2001). Os ensaios de corrosão sob tensão devem ser efetuados até a ocorrência de uma falha (Loto, 2017). O tempo até ocorrer a fratura depende da tensão aplicada, da concentração e/ou da natureza do ambiente corrosivo, da temperatura, da microestrutura e da composição do material (De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015). Esse tempo, por exemplo, é reduzido à medida que a resistência mecânica do material e a tensão total trativa aumentam. O tempo de exposição para causar a SSC pode ser muito curto, se os outros fatores da SSC favorecerem a susceptibilidade. Alguns equipamentos susceptíveis à corrosão sob tensão por sulfetos podem falhar mesmo durante exposições curtas em água ácida, como as que ocorrem durante as paradas de unidades de processamento (ISO 17945:2015).

As tensões de tração necessárias para provocar a SSC num material susceptível podem provir de tensões aplicadas (ou tensões externas), ou de tensões residuais (tensões internas). Normalmente, as tensões trativas externas, resultantes das condições de utilização, são mais facilmente definidas e menos críticas, visto que as margens de projeto, em geral, estão devidamente previstas no tempo de vida útil do componente; enquanto as tensões internas, causadas por processos de soldagem, operações de conformação mecânica (laminação, trefilação, extrusão, embutimento etc.), ou de tratamentos térmicos (têmperas, resfriamentos rápidos, transformações de fases), tratamentos de superfície e de variações de gradientes térmicos, tendem a serem as mais prejudiciais (Gemelli, 2001; Cao; He; Gao, 2017; API RP571 (2020)). Os componentes de alta resistência mecânica, que normalmente não são soldados, tendem a maiores possibilidades de falhas devido a tensões aplicadas, de modo que, por

exemplo, um material com dureza muito elevada, necessitaria de relativamente pouca tensão trativa para provocar a SSC (API RP571 (2020)). De acordo com Loto (2017), para cada combinação de ambiente corrosivo e liga metálica, há uma tensão mínima efetiva, ou “limite”, ou “limitante”, abaixo da qual o trincamento por corrosão sob tensão não ocorre pelo menos em algum intervalo de tempo finito. A afirmação de que o processo de corrosão sob tensão somente pode se iniciar após esse limite ser atingido não pode, no entanto, ser aplicada a todos os casos de trincamentos. Essa tensão mínima efetiva depende essencialmente da natureza da liga metálica, da temperatura e do ambiente corrosivo. Abaixo da tensão limite, em sistemas de crescimento de trincas controlados por dissolução, o reparo do filme de superfície permanece com a natureza protetora, visto que a taxa de reparo supera a taxa de ruptura; por outro lado, acima da tensão limite, a taxa de reparo é inferior à taxa de ruptura, e as condições limitantes estão relacionadas à taxa pela qual o metal tensionado pode se dissolver para promover o crescimento da trinca. Quando as tensões de tração são ainda mais elevadas, o tempo de trincamento é geralmente mais curto (Cassagne et al., 2012; Cao; He; Gao, 2017).

Quanto aos efeitos metalúrgicos e nas propriedades mecânicas, a suscetibilidade do material à SSC pode ser afetada por diferentes variáveis, dentre elas as de resistência mecânica, composição química, microestruturas e fases secundárias, e tamanho de grão. Também são importantes os detalhes de manufatura do componente metálico, tais como dos processos de fabricação, dos tratamentos térmicos (ex: solubilização e/ou envelhecimento), e do traballho a frio, dentre outros (Woollin; Maligas, 2003; Oakwood, 2005; Chapgaon, 2013).

A dureza do material desempenha um papel importante na definição da sua suscetibilidade à SSC, uma vez que os materiais de maior resistência mecânica tendem a serem mais susceptíveis às trincas de corrosão sob tensão por sulfetos. A susceptibilidade à SSC de um dado material também aumenta com a elevação da tensão limite de resistência (Chapgaon, 2013; ISO 17945:2015; API RP571 (2020)).

A influência do trabalho a frio de aços inoxidáveis duplex e superduplex tem sido estudado principalmente para os sistemas OCTG, uma vez que esses aços têm tido aumentos de resistência mecânica por meio de encruamento por trefilação ou por estiramento a frio, e os novos desenvolvimentos na indústria de Óleo & Gás estão demandando maiores profundidades de reservatórios, pressões e temperaturas de fundo de poço (*downhole*) mais elevadas, e um aumento das espécies corrosivas nos fluidos, a exemplo do H_2S ou do CO_2. Contudo, para acompanhar essas exigências, torna-se necessário mais investigação para avaliar como o trabalho a frio atua sobre a resistência à SSC dessas ligas resistentes à corrosão em serviços ácidos (Elhoud; Renton; Deans, 2009; Cassagne et al., 2012).

Acredita-se que geralmente o encruamento deteriora a resistência à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis superduplex (Miyasaka; Kanamaru; Ogawa, 1996). O aumento do trabalho a frio resultará em aumento de densidades de discordâncias e de vacâncias, acarretando

maiores concentrações de hidrogênio e de taxas de absorção, causados pela formação de mais sítios de armadilhas de hidrogênio (*hydrogen trapping sites*) resultantes das bandas de deslizamento durante o processo de deformação plástica (Elhoud; Renton; Deans, 2009; Cao; He; Gao, 2017). Essas armadilhas promovem maiores adsorção e absorção de hidrogênio, respectivamente, na superfície do metal e no interior da espessura do componente metálico, favorecendo o fenômeno de saturação de hidrogênio no material, obtendo efeito prejudicial nas propriedades mecânicas dos AISD's, com uma redução da ductilidade e uma provável redução da resistência às trincas, conduzindo a trincas secundárias e transgranulares mais profundas (Elhoud; Renton; Deans, 2009).

Os tratamentos térmicos também afetam a susceptibilidade à SSC dos materiais, uma vez que eles causam mudanças expressivas microestruturais das ligas resistentes à corrosão, a exemplo da solubilização dos aços inoxidáveis superduplex, visto que há alterações de composições químicas dos elementos de liga nas fases δ e γ, em que temperaturas mais elevadas desse tratamento térmico reduzem a partição de elementos e consequentemente diminuem a resistência à SCC (Gunn, 1997; Loto, 2017). A redução da resistência à SCC desses AISD's com o aumento da temperatura de solubilização também pode ser atribuída à precipitação de nitretos de cromo no interior dos grãos ferríticos dos aços solubilizados, como mostrado por De Lacerda, Cândido e Godefroid (2015), realizado estudo comparativo do AID UNS S31803 tratado a 1060 e a 1300 ^{o}C de, em que os precipitados intragranulares contribuíram para a elavação da susceptibilidade à SSC do aço solubilizado a 1300 ^{o}C, ao favorecer a desestabilização da película passiva, reduzindo o seu teor de Cr e tornando o metal exposto ao ataque ambiental. Byrne et al. (2013) por sua vez, argumentou que, decorrente das diferenças de coerência entre os planos cristalográficos da δ e as extremidades e pontas dos precipitados de nitreto, em que as pontas desses precipitados poderiam atuar como sumidouros de hidrogênio e provavelmente como sítios preferenciais de iniciação de trincas, e isso poderia promover a propagação das trincas preferencialmente em planos de clivagem na δ em que os nitretos intragranulares se encontrem. A Figura 38 mostra uma micrografia da propagação da trinca ao longo de grãos ferríticos de um AISD UNS S32760 com uma alta concentração de nitretos de cromo intragranulares na δ, o qual falhou em teste de susceptibilidade à SSC sob condições da norma ISO 15156-3 (Byrne et al., 2004).

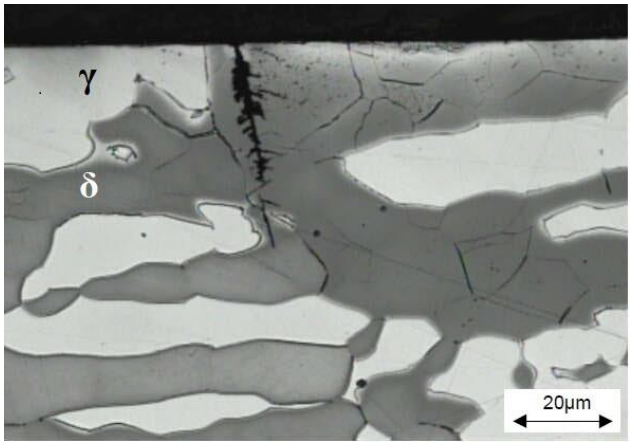


Figura 38 - Micrografia da propagação de trinca ao longo de grãos ferríticos de AISD UNS S32760 com alto teor de nitretos intragranulares na δ que falhou por SSC sob condições da norma ISO 15156-3.
Fonte: Byrne et al. (2004) (adaptada)

O estudo da corrosão sob tensão por sulfetos dos aços inoxidáveis superduplex é realizado por meio de uma série de ensaios laboratoriais, de acordo com a solicitação, distinguindo-se em dois tipos: i) ensaios com carga ou deformação constante; e ii) ensaios com taxa de deformação constante. Esses ensaios podem obter resultados qualitativos ou quantitativos, com esses últimos exigindo-se um controle permanente e simultâneo das condições mecânicas e eletroquímicas. Os corpos de prova nos ensaios dependem do dispositivo ou equipamento utilizado, e de acordo com esse parâmetro, os ensaios de corrosão sob tensão dividem-se em três grupos: i) ensaios estáticos com corpos de prova não-entalhados; ii) ensaios estáticos com corpos de prova entalhados, e iii) ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (Ensaios BTD) (Gemelli, 2001).

O ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) (*Slow Strain Rate Tensile Test (SSRT)*) é um método de ensaio descrito pelas normas ASTM G129-21 (2021) e NACE TM0198 (2020) baseado na hipótese de que a influência da corrosão sobre o comportamento à ruptura depende mais da velocidade de deformação do que da intensidade de tensão na ponta de uma fissura. A intensidade de tensão influenciaria indiretamente, provocando uma deformação (Gemelli, 2001). Ele é caracterizado pelo teste realizado em máquina de tração com o corpo de prova tracionado em um ambiente de interesse (comparando-se o(s) ambiente(s) corrosivo(s) e um ambiente de controle) a uma taxa de deformação constante (Galakhova; Prattes; Mori, 2021). A duração do teste pode variar de algumas horas, da ordem de 24 h, para até dias, tornando-o extremamente rápido em comparação aos ensaios de carga estática (Woollin; Maligas, 2003; Galakhova; Prattes; Mori, 2021). Neste ensaio, após a instalação do corpo de prova em autoclave, esse é fechado, evacuado e preenchido com N para verificação de possíveis vazamentos. Em seguida, a solução salina (NaCl + H_2O) desaerada é transferida para a autoclave, com os gases corrosivos (CO_2 e/ou H_2S) introduzidos no interior da autoclave até se atingir a pressão parcial desejada, realizando-se eventuais ajustes, de modo a se adicionar(em)

mais gás (ou gases) para substituir o gás dissolvido em solução e repor a pressão no nível desejado, buscando-se atingir o equilíbrio para cada gás. A autoclave com a amostra e a solução é aquecida até à temperatura de ensaio desejada antes ou depois da introdução dos gases na autoclave. A quantidade de gases é calculada a partir do volume de gás e da solubilidade do gás na fase aquosa (uma função da temperatura e da salinidade). Por vezes, a fase gasosa pode ser medida durante um ensaio mediante a cromatografia gasosa. Posteriormente, o corpo de prova é sujeito a uma carga trativa lenta e progressivamente crescente até à falha do corpo de prova. A taxa de deformação do espécime é mantida constante a um valor que se permita que os processos de adosrção e de corrosão possuam uma interação com o metal deformado plasticamente recentemente exposto ao meio corrosivo (Galakhova; Prattes; Mori, 2021). A Figura 39 apresenta uma montagem esquemática de um corpo de prova tracionado sob baixa taxa de deformação em uma autoclave de alta pressão com uma solução aquecida de meio corrosivo composto de H_2O, NaCl, H_2S e CO_2.

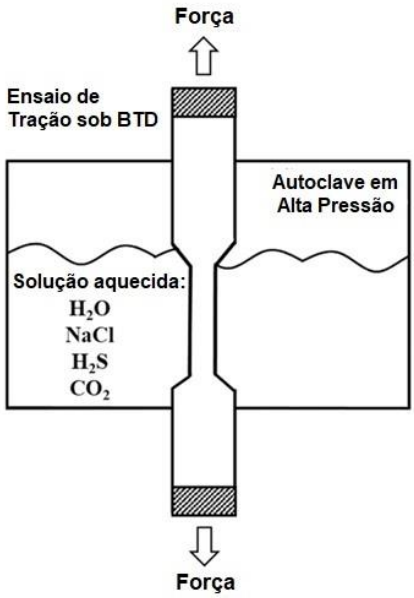


Figura 39 - Montagem esquemática de corpo de prova tracionado sob BTD em autoclave em alta pressão com solução aquecida de H_2O, NaCl, H_2S e CO_2, simulando um meio corrosivo.
Fonte: Galakhova, Prattes e Mori (2021) (adaptada).

Dentre os métodos de ensaio de susceptibilidade à corrosão sob tensão por sulfetos (SSC) em aços inoxidáveis superduplex em serviço ácido, o ensaio de tração sob BTD é considerado o mais severo, devido principalmente às altas tensões aplicadas e à seleção de taxas de deformação críticas que tendem a maximizar a ocorrência do dano ao material ensaiado. Além disso, a deformação contínua ao longo do ensaio impede que a camada passiva destruída do material seja restaurada à medida que qualquer nova camada seja rompida. Todavia, ele trata-se de um ensaio para qualificação para o serviço ácido, estabelecendo-se critérios de avaliação passa/não passa (Woollin; Maligas, 2003; Galakhova; Prattes; Mori, 2021).

Após a realização do ensaio de tração sob BTD, a susceptibilidade do material à SSC pode ser avaliada por diferentes resultados, dentre eles qualitativos, como exmplo imagens macroscópicas e microscópicas de regiões rompidas dos corpos de prova, de modo a se observarem trincas e o modos de fratura, bem como quantitativos, especialmente os parâmetros de ensaio de tração (tensões limite de escoamento e de resistência, parâmetros de ductilidade e de tenacidade), bem como envolvendo-se razões desses mesmos parâmetros medidos nos ambientes de teste ao meio corrosivo e ao ambiente de controle (Henthorne, 2016; Galakhova; Prattes; Mori, 2021). De acordo com as normas ASTM G129-21 (2021) e NACE TM0198 (2020), a comparação dos parâmetros de ductilidade determinados em material na forma de corpos de prova submetidos ao meio corrosivo e ao ambiente de controle (ao ar atmosférico) se dá por meio das seguintes razões apresentadas nas Equações 46 e 47:

$$R\ \varepsilon_P(\%) = \frac{\varepsilon_{P\,meio}}{\varepsilon_{P\,ar}} \times 100 \qquad (46)$$

Onde:

$R\ \varepsilon_P$ (%) é a Razão de Deformação Plástica Total;

$\varepsilon_{P\,meio}$ e $\varepsilon_{P\,ar}$ são os parâmetros de Deformação Plástica Total do corpo de prova submetido ao meio corrosivo e ao ambiente de controle (p.e., ao ar atmosférico), respectivamente.

$$R\ RA(\%) = \frac{RA_{meio}}{RA_{ar}} \times 100 \qquad (47)$$

Onde:

$R\ RA$ (%) é a Razão de Redução de Área;

RA_{meio} e RA_{ar} são os parâmetros de Redução de Área após fratura do corpo de prova submetido ao meio corrosivo e ao ambiente de controle (p.e., ao ar atmosférico), respectivamente.

Ainda segundo a norma ASTM G129-21 (2021), a utilização da Razão de Deformação Plástica Total $(R\ \varepsilon_P)$ em substituição à Razão do Alongamento Total $(R\ \varepsilon_T)$ minimiza as variabilidades entre os resultados do teste a partir de diferenças em conformidade das máquinas de ensaio, que são mais significativas na região elástica da curva de deslocamento da carga. Entretanto, é possível considerar a $R\ \varepsilon_T$ como complementar da análise dos resultados do ensaio. A Equação 48 apresenta a Razão do Alongamento Total $(R\ \varepsilon_T)$:

$$R\ \varepsilon_T(\%) = \frac{\varepsilon_{T\,meio}}{\varepsilon_{T\,ar}} \times 100 \qquad (48)$$

Onde:

$R\ \varepsilon_T$ (%) é a Razão de Alongamento Total;

$\varepsilon_{T\,meio}$ e $\varepsilon_{T\,ar}$ são os parâmetros de Alongamento Total de um corpo de prova submetido ao meio corrosivo e ao ambiente de controle (p.e., ao ar atmosférico), respectivamente.

Um outro parâmetro de teste que pode ser adotado na avaliação de um material quanto aos resultados do ensaio de tração sob BTD é o da Razão da Área sob a curva $\sigma \times \varepsilon$ ($R\ Área\ \sigma \times \varepsilon$), indicado na Equação 49:

$$R\ Área\ \sigma \times \varepsilon\ (\%) = \frac{Área\ \sigma \times \varepsilon_{\ meio}}{Área\ \sigma \times \varepsilon_{\ ar}} \times 100 \qquad (49)$$

Onde:

$R\ Área\ \sigma \times \varepsilon$ (%) é a Razão da Área sob a curva $\sigma \times \varepsilon$;

$Área\ \sigma \times \varepsilon_{meio}$ e $Área\ \sigma \times \varepsilon_{ar}$ são os parâmetros de Área sob a curva $\sigma \times \varepsilon$ após a fratura de um corpo de prova submetido ao meio corrosivo e ao ambiente de controle (p.e., ao ar atmosférico), respectivamente.

Após os ensaios, as superfícies de fratura das amostras rompidas são levadas ao microscópio (óptico ou eletrônico), de modo a se analisar os comportamentos dúctil ou frágil da fratura, bem como detectar possíveis trincas secundárias ao longo do comprimento útil do corpo de prova, longe da superfície de fratura primária. A ausência de trincas secundárias é um indicativo de uma boa resistência à SSC, e a presença dessas trincas é considerado como uma susceptibilidade à SSC (Galakhova; Prattes; Mori, 2021). Conforme preconiza a norma NACE TM0198 (2020), as razões de parâmetros que expressam a ductilidade do material, tais como a Razão de Deformação Plástica Total ($R\varepsilon_P$) e a Razão de Redução de Área ($R\ RA$), com valores de razões próximos a 100% geralmente apontam uma alta resistência ao ambiente corrosivo de trincamento, enquanto os valores mais de razões próximos de 0% indicam uma menor resistência ao ambiente corrosivo.

De acordo com a norma NACE TM0198 (2020), as amostras submetidas aos ensaios de tração sob BTD, após a análise das superfícies de fratura, podem ser classificadas de quatro manerias distintas:

- Classe 1: Comportamento normalmente dúctil, comparável aos corpos de prova ensaiados ao ambiente de controle (ao ar), sem indicações de corrosão sob tensão na superfície de fratura primária, e de trincas secundárias;
- Classe 2: Comportamento dúctil com apenas uma ligeira perda (< 20%) de ductilidade quando comparado aos corpos de prova ensaiados ao ar. Trincas podem ser desenvolvidas na região de estricção da seção útil imediatamente adjacente à superfície de fratura primária, porém sem indicação de corrosão sob tensão;

- Classe 3: Perda substancial (> 20%) de decutilidade quando comparado com os corpos de prova ensaiados ao ar. Trincas podem ser desenvolvidas na região de estricção da seção útil imediatamente adjacente à superfície de fratura primária, porém sem indicação de corrosão sob tensão;
- Classe 4: Evidência de corrosão sob tensão na seção útil do corpo de prova com a observação de trincas na superfície de fratura primária e/ou trincas secundárias.

3.4.2 Corrosão por Pites (*Pitting Corrosion*) em Eletrólitos com Cloretos (Cl^-) e os Efeitos da Solubilização e dos Nitretos de Cromo Intragranulares

A corrosão por pites é um tipo de corrosão caracterizada pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantém praticamente intacta devido à presença de íons agressivos (principalmente cloretos (Cl^-), brometos (Br^-), iodetos (I^-)) no eletrólito, manifestando-se em certos pontos da superfície pela formação de pequenas cavidades (pites de corrosão) de geometrias diferentes, variando-se de alguns micrômetros a milímetros, associados a uma descontinuidade local do filme passivo (Panossian, 1993; Gemelli, 2001). Ela ocorre predominantemente em metais que se passivam e/ou mantêm em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. A ruptura localizada da película passiva protetora, e a ausência de sua recomposição pode levar à penetração de um ataque corrosivo localizado do componente metálico, contudo com perda de massa quase insignificante na estrutura total (Panossian, 1993; Grubb; DeBold; Fritz, 2005; Charles, 2009; Lauritsen, 2016). De todas as formas de corrosão, excetuando-se a corrosão generalizada, a corrosão por pites é a mais comum de acontecer na água do mar ou ambiente marinho e, frequentemente, a mais prejudicial, uma vez que os pites de corrosão podem causar perfuração prematura dos metais e ocasionar vazamentos de gases ou liquidos, e em exposição atmostérica, comprometer a funcionabilidade do metal por prejudicar o aspecto estético, mesmo no seu estágio inicial (sem perfuração), e, ainda, funcionarem como sítios de iniciação de trincas de fadiga e de corrosão sob tensão (*stress corrosion cracking (SCC)*) (Panossian, 1993; Grubb; DeBold; Fritz, 2005; Deng et al., 2010).

A água do mar representa um eletrólito natural de alta condutividade e corrosividade, tratando-se de um meio ambiente muito corrosivo para muitos materiais, e a ação agressiva dela depende de várias características, entre as quais podem ser destacadas algumas com pronunciada influência na corrosão, tais como: salinidade, gases dissolvidos, atividade biológica, temperatura e a velocidade de fluxo do meio. A corrosividade desse eletrólito não se restringe à influência isolada de uma dessas características, decorrendo, na realidade, de uma ação combinada de todas elas (Grubb; DeBold; Fritz, 2005; Matlakhov, 2021).

O mecanismo da corrosão localizada em geral divide-se em etapas, com a iniciação, seguida da propagação e, eventualmente, a terminação. A etapa de iniciação é caracterizada pela ruptural local de uma película protetora causada por condições ambientais, tais como os íons cloreto (Cl^-); ou pela microestrutura do material (contornos de grãos sensitizados, inclusões e a corrosão seletiva devido a uma elevada diferença de potencial entre os componentes em uma liga de solução sólida). A presença de tensões externas, taxas de fluxo elevadas, evolução do hidrogênio ou correntes anódicas devidas ao acoplamento galvânico podem também causar a ruptura local da película de óxido (Lauritsen, 2016). A célula de corrosão responsável pela propagação desse tipo de ataque localizado é constituída por pequenos ânodos (áreas atacadas) localizados e uma grande área catódica remanescente. Por esta razão, as velocidades de corrosão são, em geral, muito elevadas, ocasionando-se danos dos componentes metálicos mais rapidamente, quando comparados aos danos por corrosão generalizada (Panossian, 1993; Lauritsen, 2016).

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que produz pites e os mecanismos envolvidos para a ocorrência de corrosão por pites são diversos, porém o clássico é aquele em que em presença de oxigênio e de íons agressivos, uma pilha de corrosão se forma entre a superfície externa, passiva e catódica, e o interior da cavidade, ativa e anódica (Panossian, 1993; Gemelli, 2001; Lauritsen, 2016).

Nesse mecanismo da corrosão por pites, a iniciação dos pites é causada por ânions agressivos, a exemplo do cloreto (Cl^-), em metais passiváveis, tais como os aços inoxidáveis, com os íons induzindo a ruptura da camada passiva do material, levando à dissolução anódica significativa do metal subjacente localmente, e para os aços duplex, bem como para os aços austeníticos, a condição da superfície, como por exemplo, sob moagem, decapagem, trabalho a frio, sujeira etc., tem uma influência mais acentuada em ambientes com cloretos do que em ambientes onde ocorre corrosão geralizada (Panossian, 1993; Gunn, 1997; Chan; Tjong, 2014).

O íon cloreto (Cl^-) é o agente mais importante para o início da corrosão por pites, embora outros halogenetos, a exemplo dos brometos (Br^-), também sejam agentes de corrosão importantes, e os altos teores desses íons na água do mar são especialmente desafiadores aos aços inoxidáveis, especialmente àqueles de natureza austeníticas (da série 300), em razão dos danos localizados induzidos por esses ânios (Grubb; DeBold; Fritz, 2005). Em geral, os AISD's, com microestrutura dual (fases γ e δ) e altas resistências mecânica e à corrosão, têm sido utilizados em ambientes agressivos, particularmente propensos às corrosões por pites e por frestas, decorrente dos altos valores de PREN (> 40), contudo a resistência à corrosão por pites desses aços depende de vários aspectos microestruturais, tais como a proporção δ/γ, a presença de fases secundárias intermetálicas, o tamanho de grão, a distribuição de inclusões e o particionamento de elementos de liga entre as fases γ e δ (Gunn, 1997; Cervo; Ferro; Tiziani, 2010; Deng et al., 2010).

As superfícies metálicas adjacentes atuam como cátodo para a redução de oxigênio. A rápida dissolução numa região localizada inicia a formação ds pites (Chan; Tjong, 2014). O pite começa na inclusão e a dissolução anódica é aprimorada na geometria da microfresta, que é desenvolvida após a dissolução ou extração da inclusão. Um acoplamento galvânico ocorre com uma diminuição do pH na microcavidade (Charles, 2009). Um excesso de cátions metálicos é acumulado nesta região, resultando em migração dos ânions da solução para manter a eletroneutralidade. Consequentemente, uma alta concentração de MCl no interior do pite sofre hidrólise, de modo a baixar o pH devido ao ácido clorídrico (HCl) formado. Isto aumenta a taxa de dissolução local, fazendo com que mais ânions migrem para o pite (Chan; Tjong, 2014).

A Figura 40 mostra uma representação esquemática de uma célula de corrosão por pites com as variações bruscas de pH do ambiente externo com o interior das “bolhas de corrosão” por onde os pites são abrigados, bem como aspectos da concentração de íons cloretos (Cl^-). As ligas, a exemplo dos aços inoxidáveis, podem não necessariamente formar essas bolhas, mas todas elas possuem pH’s baixos e halogenetos concentrados (cloretos (Cl^-), brometos (Br^-), etc.) no interior das cavidades (Heidersbach, 2011).

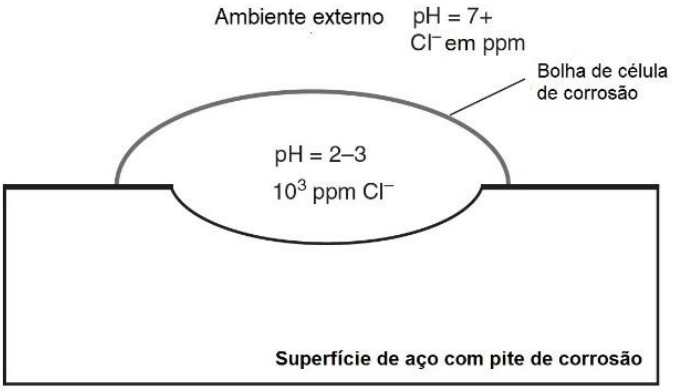


Figura 40 - Representação esquemática de uma célula de corrosão por pites demonstrando-se as variações de pH e de concentração de cloretos (Cl^-).
Fonte: Heidersbach (2011) (adaptada).

As imagens das Figuras 41 (a-b) ilustram a corrosão por pites de um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 304 ocorrida durante um teste hidrostático à T_{amb} com a água de teste contendo cloretos (Cl^-), mostrando-se, respectivamente, o vazamento dessa água de teste e a micrografia de um pite de corrosão. As Figuras 41 (c-d) apresentam exemplos de tubulações com a presença dos pites de corrosão aparentes à vista desarmada (Ropital, 2010; Offshore-Mag, 2013; Sulcromo, 2021).

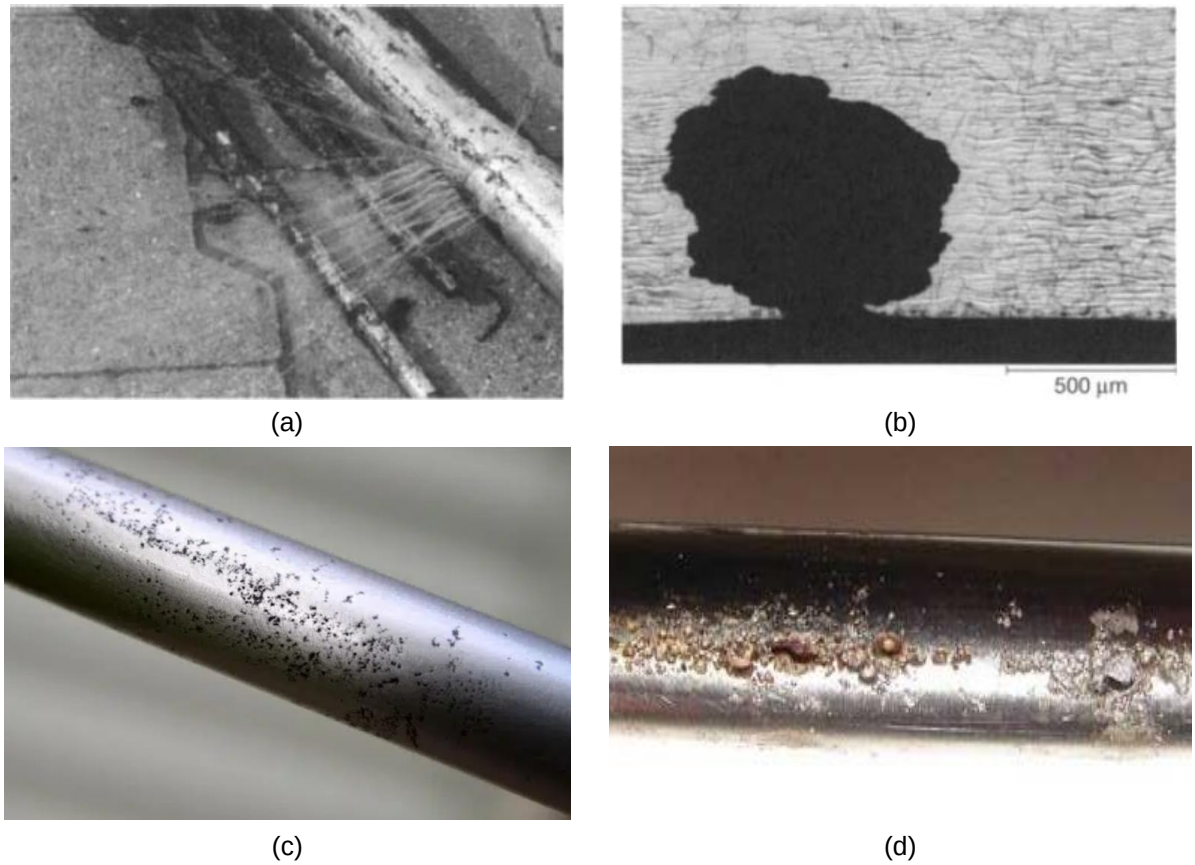


Figura 41 - Ilustrações de corrosão por pites: (a) e (b) em tubo de aço inoxidável austenítico AISI 304 durante um teste hidrostático à T_{amb} com a água de teste contendo cloretos (Cl^-); (c) e (d) em tubos com a presença dos pites de corrosão aparentes à vista desarmada.

Fontes: Ropital (2010); Offshore-Mag (2013); Sulcromo (2021).

Após o início do processo de dissolução anódica, as condições locais são modificadas devido à formação de produtos de corrosão. Modificações locais da composição do próprio meio, função da mobilidade das espécies de íons e fenômeno de acoplamento galvânico podem se desenvolver. Como resultado, ocorre a acidificação local e o mecanismo de corrosão, incluindo a dissolução anódica, é aprimorado (Charles, 2009). Uma vez desenvolvidos, os pites podem continuar o crescimento por um mecanismo auto-propagador ou autocatalítico, contudo deve haver certas condições para que o pite ocorra, dentre as quais as considerações de um filme de óxido na superfície do metal; certos íons, como o íon cloreto (Cl^-); e uma força motriz elétrica externa (devido ao acoplamento galvânico, p. e.), ou interna de corrente pode ocorrer entre inclusões e pites (Chan; Tjong, 2014; Lauritsen, 2016). O óxido no substrato metálico pode também atuar como cátodo para as cavidades na superfície, se tiver uma certa condutividade eletrônica, ilustrado na Figura 42, representando esquematicamente o mecanismo e a força-motriz da corrosão por pites. Com a baixa relação de superficie ânodo/cátodo, a velocidade de corrosão localizada pode se tornar elevada e as cavidades se tornarem rapidamente profundas, mesmo se a quantidade total de metal que se dissolve for pequena (Gemelli, 2001).

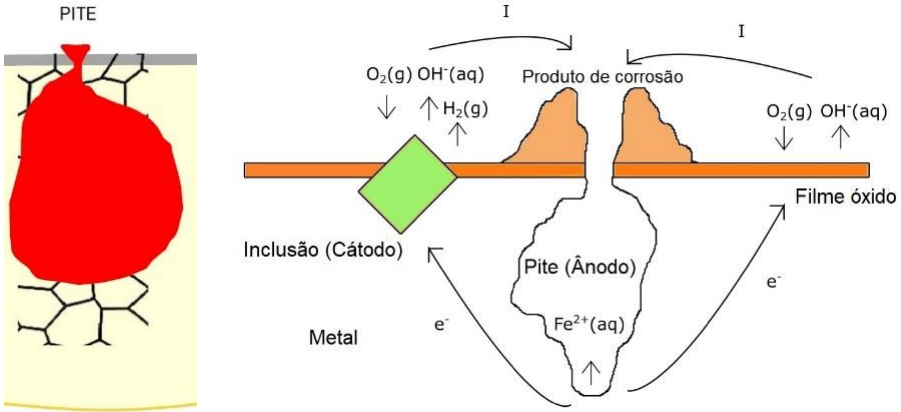


Figura 42 - Ilustrações esquemáticas do mecanismo e da força-motriz da corrosão por pites. A oxidação anódica ocorre em um pite, enquanto os processos de redução ocorrem sobre óxidos ou inclusões.
Fonte: Lauritsen (2016); Zeemann (2024) (adaptadas).

Há várias teorias sobre o mecanismo de iniciação dos pites de corrosão. Os sítios típicos para a iniciação são os locais onde o filme de óxido é danificado, o que pode ocorrer como resultado de fatores mecânicos ou microestruturais. De acordo com uma dessas teorias, apresentadas por Lauritsen (2016), os íons cloreto (Cl^-) atacam o filme, conforme indicado nas Equações 50 e 51:

$$Cl^- \ (aquoso) \rightarrow Cl^-_{adsorvido} \qquad (50)$$

$$pCl^-_{adsorvido} + M(OH)_n \rightarrow M(OH)_{n-p}Cl_p + pOH^- \qquad (51)$$

Quando a camada de óxido é danificada, os íons cloreto (Cl^-) atingem a superfície metálica levando-a à oxidação, mas a reparação do óxido é também uma reação possível, dada pelas Equações 52 e 53, respectivamente:

$$M\ (sólido) + Cl^-_{adsorvido} \rightarrow MCl_{n\ (adsorvido)} + ne^- \quad \textit{(Ataque de cloreto)} \qquad (52)$$

$$M\ (sólido) + nOH^-_{adsorvido} \rightarrow M(OH)_{n\ (adsorvido)} + ne^- \quad \textit{(Reparo do óxido)} \qquad (53)$$

Quando o potencial elétrico de um metal atinge o potencial de pite (E_p), o pite de corrosão começará a iniciação na superfície do material após um certo tempo e a reação dada pela Equação 52 será dominante. Antes dessa iniciação acontecer há um “tempo de indução”, em que há a iminência da formação do pite de corrosão, no qual esse tempo diminui com o aumento da diferença de potencial entre o metal sujeito ao meio corrosivo e o potencial de pite (E_p), enquanto ele se eleva com o aumento da espessura do filme passivo (Lauritsen, 2016).

O potencial de pite (E_p), também conhecido por “potencial de nucleação de pite”, é definido como o potencial em que a densidade de corrente anódica aumenta acentuadamente de modo irreversível em relação à densidade de corrente passiva, ou seja, a partir do qual, pelo menos um pite nucleia e cresce continuamente (Cervo et al., 2010; Calderón Hernández, 2012; Lauritsen, 2016). No entanto, não faz sentido considerá-lo como um valor único, mas sim como

uma faixa de potenciais críticos por onde o pite é iniciado, com forte dependência, dentre outros fatores, da concentração dos ânions agressivos no eletrólito (p.e., dos cloretos (Cl^-)) e da temperatura (Gemelli, 2001). Quanto maior o potencial de pite (E_p), mais resistente a liga metálica à corrosão por pites no ambiente considerado (Cervo et al., 2010).

Acredita-se que a propagação dos pites envolva a dissolução do metal e o aumento da acidez no fundo da cavidade, por meio da hidrólise dos íons metálicos dissolvidos. As reações que podem ocorrer no interior desses pites durante a propagação são dadas pelas Equações 54-56:

$$nCl^- \rightarrow nCl^-_{adsorvido} \quad (54)$$

$$M\ (sólido)\ +\ nCl^-_{adsorvido} \rightarrow MCl_{n\ (adsorvido)} + ne^- \quad (55)$$

$$MCl_{n\ (adsorvido)} \rightarrow M^{n+} + nCl^- \quad (56)$$

Com base nas reações das Equações 54-56, a reação geral é dada pela Equação 57:

$$M\ (sólido)\ \rightarrow M^{n+}\ (aquoso) +\ ne^- \quad (57)$$

O aumento da concentração de M^{n+} no interior do pite resulta na migração de íons cloreto (Cl^-) para dentro da cavidade para manter o equilíbrio de carga. O cloreto do metal formado é hidrolisado pela água em hidróxido e ácido clorídrico. Além disso, as reações dadas pelas Equações 54-57 levam a diferentes fenômenos. A acidez de dentro do pite aumenta a solubilidade dos sais, especialmente os sais de cloreto, e os íons cloreto (Cl^-) podem migrar para o pite de modo a neutralizar o excesso de carga positiva criada pelos íons H^+ e M^{n+}. O ácido clorídrico (HCl) concentrado pode então ser gerado no interior do pite, o que acelera a taxa de propagação do pite. Os produtos de corrosão podem ser depositados na abertura da cavidade, levando a pites mais estreitos. Isso resulta em um ambiente corrosivo maior dentro do pite (Lauritsen, 2016).

Por meio das Equações 54-57, observa-se que o aumento da concentração de M^{n+} no pite resulta na migração de íons cloreto (Cl^-) para o interior desse pite, de modo a neutralizar o excesso de cargas positivas criadas pelos íons H^+ e M^{n+}, estabelecendo-se uma forte acidez dentro da cavidade capaz de aumentar a solubilidade dos sais, especialmente dos sais de cloreto. O cloreto do metal formado é hidrolisado pela água em hidróxido e ácido clorídrico. O ácido clorídrico (HCl) concentrado pode então ser gerado no interior do pite, o que acelera a taxa de propagação do pite. Os produtos de corrosão podem ser depositados na abertura da cavidade, levando a pites mais estreitos. Isso resulta em um ambiente corrosivo maior dentro do pite (Lauritsen, 2016). Em alguns casos, um mecanismo de repassivação pode ser desenvolvido após o início do processo de corrosão local, que finaliza o processo. O fenômeno pode ou não recomeçar na mesma área ou em outro local (Charles, 2009).

A corrosão por pites pode ser estudada de duas maneiras: por ataque químico em presença de um agente oxidante e/ou por medidas do potencial de pite (E_p). Os ensaios eletroquímicos de polarização anódica indicam o potencial de pite. Pode-se impor o potencial (ensaios potenciodinâmicos) ou a corrente (ensaios galvanostáticos). A composição do eletrólito geralmente representa o meio no qual o material será exposto, mas a polarização anódica substitui o efeito do oxidante. Por meio do ensaio potenciodinâmico (o mais utilizado) observa-se um forte aumento da corrente anódica no potencial de pite. Às vezes, logo antes de atingir esse valor, a corrente flutua, indicando a ativação (nucleação) e desativação de pites (Gemelli, 2001). A Figura 43 apresenta uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica típica, com destaque para três dos potenciais críticos (E_p, E_{rp} e E_{corr}) e duas correntes (i_{corr} e i_{pass}), bem como a representação de pites metaestáveis e de uma área acinzentada formada pela histerese na reversão da curva (Calderón Hernández, 2012; Nyby et al., 2021).

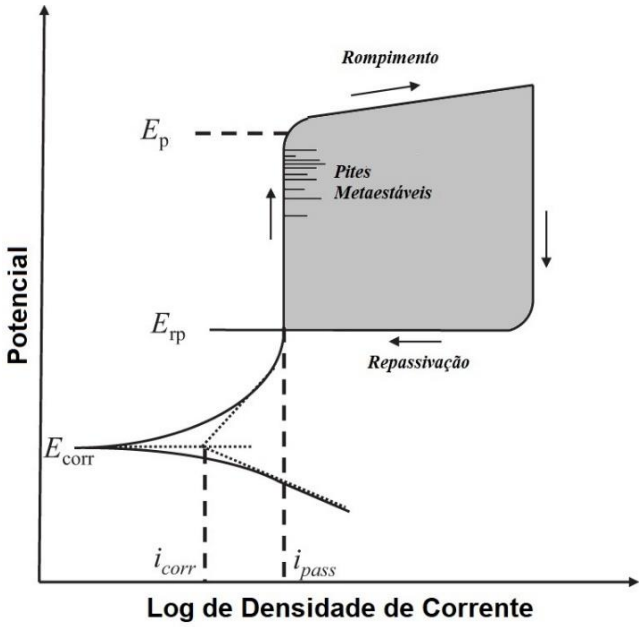


Figura 43 - Curva típica de polarização potenciodinâmica cíclica de uma liga resistente à corrosão.
Fonte: Nyby et al. (2021) (adaptada).

Observando-se a Figura 43, o potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao potencial, a partir do qual a polarização muda da condição de polarização catódica para a condição de polarização anódica, demonstrando-se tratar-se de uma curva de polarização anódica (Calderón Hernández, 2012; Nyby et al., 2021). O potencial de pite (E_p) equivale ao menor valor do potencial que se permite um crescimento estável dos pites (Gemelli, 2001; Nyby et al., 2021). Antes que ocorra a formação do pite estável, inúmeros outros pites metaestáveis nucleiam, contudo eles são repassivados imediatamente, e esse comportamento é caracterizado pelas oscilações de densidade de corrente antes de atingir o potencial de pite (E_p) (Calderón Hernández, 2012). No potencial de pite (E_p) há um aumento acentuado na densidade de corrente anódica decorrente à ruptura do filme passivo e acima deste valor pode ocorrer a nucleação de

novos pites (Alano, 2013). Geralmente o potencial de pite (E_p) aumenta com a velocidade de varredura do potencial. Invertendo-se o sentido da varredura, é possível observar a existência de um laço de histerese nas curvas de polarização, indicando-se um processo de repassivação quando o potencial elétrico é varrido na direção negativa (Gemelli, 2001; Souza et al., 2017). Essa histerese na reversão do potencial forma uma área que corresponde ao trabalho elétrico necessário à repassivação dos pites nucleados, à medida em que potenciais mais baixos são aplicados. Quanto maior esta área de histerese, menor será a resistência para a continuidade da corrosão por pites, e mais difícil a repassivação dos pites (Calderón Hernández, 2012; Souza et al., 2017). O potencial de repassivação (ou de proteção) (E_{rp}) representa o valor do potencial ao qual o material novamente se desativa, indicando o valor de potencial abaixo do qual o material é imune à corrosão por pites, ou seja, os pites não mais nucleiam e não crescem, porém entre os valores de potenciais E_{rp} e E_p, embora não ocorram a nucleação de novos pites, os pites existentes podem crescer continuamente neste intervalo (Gemelli, 2001; Calderón Hernández, 2012; Alano, 2013; Nyby et al., 2021).

As condições dos eletrólitos, tais como a concentração dos cloretos (Cl^-) (ou dos demais ânions agressivos, a exemplo dos halogenetos, ClO_4^-, dentre outros), e a temperatura do meio, exercem um forte efeito sobre a resistência á corrosão por pites do metal, onde quanto maiores os valores dessas variáveis, menores os valores de potencial de pite (E_p) (Gemelli, 2001; Chan; Tjong, 2014; Lauritsen, 2016).

Outra forma de observar a susceptiblidade dos aços inoxidáveis à corrosão por pites, inclusive até mais apropriada do que a medição do potencial de pites (E_p), é mediante o parâmetro da temperatura crítica de pites (CPT), a qual trata-se da menor temperatura que se inicia a formação de pites estáveis (Chan; Tjong, 2014; Paulraj; Garg, 2015; Lauritsen, 2016). Segundo a norma ASTM G150-18 (2018), a CPT é definida como a menor temperatura na superfície de teste em que ocorre um pite estável propagante em condições de ensaio especificadas, indicado por aumento rápido para além de um limite definido da densidade de corrente anódica medida do corpo de prova. Este parâmetro pode ser determinado por meio de ensaios químicos (ensaios por imersão), realizados em função da temperatura e, geralmente, em soluções de cloreto férrico ($FeCl_3$) capazes de acelerar o processo corrosivo, mediante a norma ASTM G48-11 (2020)e1 (2020), estabelecendo-se a temperatura máxima de resistência ao ataque por pites; ou por meio de método potenciostático, segundo a norma ASTM G150-18 (2018), realizado em superfície de amostra, chamada de eletrodo de trabalho, imersa em um determinado ambiente corrosivo em que a aplicação de um potencial anódico constante provoca um aumento simultâneo da temperatura enquanto se monitora a corrente do circuito elétrico. A CPT é considerada como a temperatura em que o início da formação de pites é indicado pela dissolução transpassiva, como determinada pela observação do aumento súbito da corrente (Gemelli, 2001; Gholami; Hoseinpoor; Moayed, 2015; De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015).

Além da natureza do meio corrosivo, é geralmente aceito que o potencial de pite (E_p) é uma propriedade do sistema metal-meio corrosivo, portanto, dependente de fatores metalúrgicos, a exemplo de composição química e da microestrutura do material, do estado da superficie, principalmente da presença de impurezas, inclusões e/ou segregações, fases precipitadas, dentre outros; de modo a influenciarem profundamente na susceptibilidade à corrosão por pites dos materiais metálicos; e o principal parâmetro associado à composição química dos aços inoxidáveis é o Número Equivalente de Resistência à Corrosão por Pites (do inglês *Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)*) (Panossian, 1993; Gemelli, 2001; Chapgaon, 2013). Esse PREN é o um importante parâmetro ao ser considerado na resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos. A literatura oferece uma variedade de fórmulas-padrão para PREN, dependente, principalmente, dos teores (em peso) dos elementos de liga Cr, Mo, N, e eventualmente, do W (Cervo et al., 2010; Chapgaon, 2013).

As Equações 1 e 2 tratam, respectivamente, dos parâmetros PREN e $PREN_W$. A Equação 1 leva em conta apenas o efeito benéfico do Cr, Mo e do N na resistência à corrosão por pite dos AISD's. No entanto, outros elementos, tais como Mn, S e P, os quais exibem efeitos deletérios sobre a resistência à corrosão por pites, são ignorados. O particionamento dos elementos Cr e Mo na δ, e de Ni e N na γ, pode afetar os valores de PREN de ambas as fases. Além disso, a precipitação de fases secundárias também pode alterar a composição dessas fases de equilíbrio, resultando em corrosão por pites seletiva de uma delas (Chan; Tjong, 2014). Teores mais elevados de Cr, Mo e de N possibilitam o aumento da CPT. No caso dos aços austeno-ferríticos, a fase δ contêm maiores concentrações de Cr e de Mo do que na fase γ, porém, a maior parte do N tende a ser transferido à fase austenítica (Charles, 2009).

A respeito do W, segundo Lauritsen (2016), a adição desse elemento nos AISD's seria um dos responsáveis pelo aumento de potencial de pite (E_p) e diminuição da corrente de pite (i_p), melhorando a resistência à corrosão por pites desses materiais. Ele pode aumentar a resistência à corrosão dos AISD's de várias formas. O enriquecimento de W na película de óxido, como trióxido de tungstênio (WO_3), ou como íons dissolvidos, tungstato (WO_4^{2-}), pode inibir a entrada de eletrólitos em pites e frestas (Lauritsen, 2016). Haugan et al. (2017), em um estudo comparativo entre os graus UNS S32750 e UNS S39274 de aços inoxidáveis superduplex submetidos ao tratamento térmico de solubilização a 1100 °C, durante 30 min e 600 s, respectivamente, ambos resfriados rapidamente em água, com preparações de superfície por decapagem, segundo a norma NORSOK M-630 (2020), os valores de CPT variaram, conforme o ensaio da norma ASTM G61-86 (2018), de 75 °C (para UNS S32750) a 85 °C (para UNS S39274), e por meio do ensaio proposto na norma ASTM G150-18 (2018), de ao menos 63,5 °C (para UNS S32750) a 95 °C (para UNS S39274); demonstrando-se que adicionar cerca de 2,2% (em peso) de W obteve efeito benéfico acentuado nos potenciais de pite (E_p) e de repassivação

(E_{rp}), bem como na cinética de repassivação de pites, elevando-se o CPT do aço com W em sua composição química.

Os comitês de normatização (ISO, NORSOK, p.e.) têm mantido constantes debates a respeito dos efeitos do W nos aços, considerando-se a participação desse elemento no cálculo do parâmetro $PREN_W$ (Equação 2), sugerindo-se que ele em solução sólida teria um desempenho decisivo no aumento da resistência à corrosão localizada quando adicionado à composição química do material, a exemplo da especificação UNS S39274 (Haugan et al., 2017). Uma dessas investigações é quanto ao multiplicador real do elemento tungtênio (W) na expressão do $PREN_W$, por exemplo, 0,5; proposto pelas normas ISO 21457:2010 ou ISO 15156-3:2020; ou 1,0; como sugerido por diversos pesquisadores; e se esse elemento afetaria de fato a cinética de fases deletérias durante operações de soldagem e/ou de tratamentos térmicos (Haugan et al., 2017).

Para além da composição química, o tratamento térmico de solubilização é outro fator importante que influencia a resistência à corrosão dos AISD's, o qual está intimamente relacionado com a sua microestrutura. A variação das temperaturas de solubilização afeta sigfnificativamente a estrutura de cada fase e o comportamento de corrosão por pites associados a esses aços inoxidáveis quando submetidos a um meio corrosivo em presença de cloretos (Lauritsen, 2016; Liu et al., 2020; Assumpção et al., 2022).

O tratamento térmico de solubilização é capaz de melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão dos AISD's mediante a dissolução das fases secundárias deletérias a altas temperaturas, contudo a temperatura de tratamento térmico pode alterar a proporção das fases δ e γ, e modificando desta forma a partição dos elementos de liga nessas duas fases (δ enriquecida em Cr e em Mo, e a γ enriquecida em N), e consequentemente influenciando a resistência à corrosão de cada fase (Cojocaru et al., 2017). Neste sentido, o estudo da correlação entre os parâmetros da solubilização e as características microestruturais pode ser muito útil, de modo que pesquisas vêm sendo realizadas ao longo dos anos de modo a se estudarem os efeitos das mudanças de temperaturas de tratamento térmico, bem como se determinarem aquelas ideais a cada especificação de AISD, as quais proporcionem resistências à corrosão favoráveis (Lauritsen, 2016; Souza et al., 2017; Cojocaru et al., 2017).

Os principais parâmetros dos ensaios de corrosão por pites, tais como o potencial de pites (E_p) e o CPT, são fortemente influenciados pela temperatura de solubilização (Luo et al., 2017; Souza et al., 2017). O aumento dessa temperatura reduz ambos os parâmetros, e os valores mais altos de CPT e de potencial de pite (E_p) podem ser associados às temperaturas de solubilização mais baixas. A corrosão por pites tende a ser preferencial na fase δ, em razão de mudanças na composição química, e consequentemente dos valores de de PREN e $PREN_W$, das fases δ e γ ao longo do tratamento térmico (Souza et al., 2017). À medida que ocorre o aumento na temperatura de solubilização, os parâmetros PREN da γ tendem a subir, enquanto

os valores da PREN da δ tendem a cair. Uma vez que a fase “mais fraca”, ou seja, menos resistente, controla a suscetibilidade da liga à corrosão por pites, a fase δ da liga sujeita a elevadas temperaturas de solubilização (entre 1150 e 1250 ºC) torna-se a fase preferencial para a iniciação dos pites, correlacionando-se os parâmetros de CPT, e de PREN e $PREN_W$. Subsequentemente, em aços tratados a temperaturas de solubilização mais altas, a corrosão por pites tende a ocorrer a temperaturas mais baixas (i.e., CPT mais baixa) (Gholami; Hoseinpoor; Moayed, 2015; Naghizadeh; Moayed, 2015). Em estudos de Souza et al. (2017), curvas de polarização sugeriram que o potencial de pites (E_p) dos diferentes aços inoxidáveis duplex testados não apresentariam uma dependência clara da quantidade de fase δ. Por outro lado, os valores de i_{corr} e i_{pass} foram fortemente dependentes da fração volumétrica de ferrita, diminuindo com o aumento do teor de δ até 55%. Esses resultados mostraram que as propriedades protetoras do filme passivo aumentaram com o teor de δ na liga. Além disso, ao se elevar a temperatura de solubilização de 1000 para 1150 ºC, por exemplo, os tamanhos de grãos da δ aumentam significativamente em comparação com os da γ, indicando que a estrutura duplex bandada original pode ser afetada pela exposição as altas temperaturas de tratamento térmico (Falodun et al., 2021).

Tan et al. (2009) estudaram os efeitos da temperatura de solubilização na corrosão por pites do AISD UNS S32750 e concluíram que o aumento da temperatura de 1030 para 1080 ºC elevou a CPT, enquanto o aumento para 1200 ºC diminuiu a CPT do material. Eles atribuíram esses resultados à variação do PREN das fases δ e γ pela temperatura de solubilização. Abaixo de 1080 ºC, o parâmetro de PREN da δ era maior e a resistência à corrosão por pites estava limitada pela γ; portanto, os dados de CPT refletiram a resistência à corrosão por pites da fase γ. Acima de 1080 ºC, o PREN da γ melhorou, e os dados da CPT estavam relacionados à resistência à corrosão por pites da fase δ. Ou seja, os dados de CPT foram bastante consistentes com os parâmetros PREN da fase “mais fraca”, e que a resistência à corrosão por pites da liga foi determinada pela fase menos resistente e não pela liga inteira. Por sua vez, os efeitos do tratamento de solubilização a 1100 ºC durante 1 h no comportamento de corrosão do AID UNS 32205 foram considerados por Luo et al. (2017), e esses autores concluíram que os teores de elementos de liga nas duas fases foram alterados, e que o número de pites diminuiu com o tratamento térmico. Em soluções tratadas termicamente, os pites foram maiores do que os da amostra original, indicando que a formação daqueles pites somente ocorreria em pites preexistentes, em vez de haver formação de novos pites. Os resultados mostraram que o tratamento de solubilização melhorou significativamente o valor de PREN, indicando uma maior resistência à corrosão por pites da amostra solubilizada.

Embora a homogeneização de microestruturas nos aços inoxidáveis austeno-ferríticos durante o tratamento térmico de solubilização tenha o propósito de dissolver fases indesejadas, ela é frequentemente associada ao aumento de tamanho de grãos, à conversão da γ em δ, e a

alterações nas composições químicas de ambas as fases; e naturalmente, espera-se que tais mudanças microestruturais se reflitam no desempenho da corrosão (Assumpção et al., 2022). Por outro lado, a instabilidade da fase δ, devido a uma temperatura de tratamento térmico inadequada, tende a causar a precipitação de fases secundárias deletérias, às quais podem obter efeitos adversos na resistência à corrosão localizada dos aços duplex, quer pela baixa resistência da própria fase; ou mediante a formação de uma zona empobrecida de elementos de liga, a exemplo da fase σ com os elementos Cr e Mo, nas regiões adjacentes à matriz devido ao seu consumo em solução sólida, introduzindo assim uma fragilidade na película passiva (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015; Gholami; Hoseinpoor; Moayed, 2015; Assumpção et al., 2022).

Algumas literaturas correlacionaram o parâmetro do CPT desses aços com a influência da precipitação de nitretos de cromo como fases secundárias formadas na microestrutura desses aços durante a solubilização a resfriamentos rápidos a partir de temperaturas elevadas. Bettini et al. (2014) realizaram uma comparação da influência dos precipitados de nitretos de cromo isotérmicos (tamanhos de 80 a 250 nm) e intragranulares (de “têmpera”) (tamanhos entre 50 e 100 nm) a partir de duas amostras de AISD UNS S32750 tratadas termicamente, respectivamente, por envelhecimento a 800 ^{o}C durante 10 min, e por solubilização a 1125 ^{o}C por 10 min, ambas resfriadas rapidamente em água; expostas a uma mesma solução de 1 M NaCl à $T_{amb,}$ e à 90 ^{o}C, e os resultados deste estudo sugeriram que os nitretos isotérmicos nos contornos de fase δ/γ foram mais prejudiciais do que os nitretos intragranulares na δ para a resistência à corrosão por pites do aço a temperaturas acima da CPT, de modo que os que diferentes mecanismos de formação, tamanhos e distribuições dos nitretos na microestrutura causaram diferentes situações de depleção de elementos de liga, especialmente em Cr e N e, portanto, exercendo efeitos diferentes no comportamento de corrosão do material. Nos estudos de precipitação de nitretos de cromo em AISD UNS S32750 solubilizados nas temperaturas entre 1100 e 1250 ^{o}C em variados tempos de manutenção, seguidos de diferentes taxas de resfriamentos, Pettersson, Pettersson e Wessman (2015) noticiaram que é muito provável que o efeito adverso dos nitretos na resistência à corrosão por pites esteja relacionado com a depleção de elementos, e que a posição e os tamanho dos precipitados tenham uma influência significativa nessa depleção, observando-se a ausência de qualquer efeito apreciável na resistência à corrosão por pites nas amostras quando os nitretos de têmpera possuíam dimensões nanométricas (~200 nm), com a depleção adjacente de elementos muito limitada, enquanto nos casos de precipitados isotérmicos de tamanhos maiores, os efeitos de corrosão por pites foram mais significativos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O material estudado foi um Aço Inoxidável Superduplex (AISD) grau UNS S39274, com adição de tungstênio (W), proveniente de um tubo sem costura com diâmetro externo de 169,0 mm e espessura de parede de 10,0 mm, conforme mostrado na Figura 44:

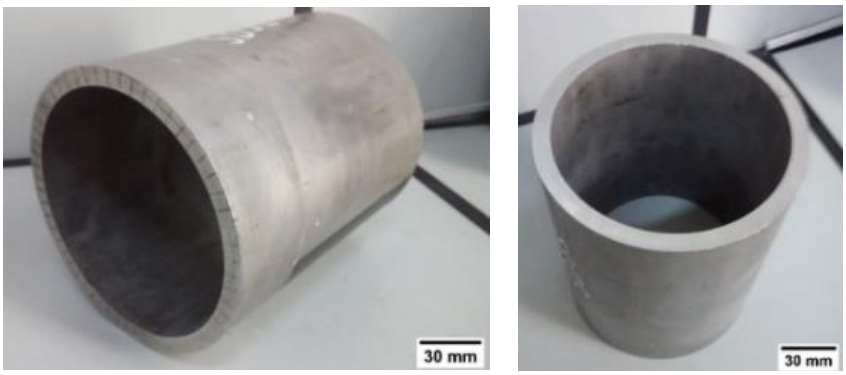


Figura 44 - Fotografias do material de estudo na forma de tubo sem costura.

Fonte: O próprio autor.

O tubo “como recebido” (CR) foi fornecido na condição trabalhado por meio de trefilação a frio, e de acordo com as informações do fabricante, com 12% de deformação, de modo a aumentar a resistência mecânica do material e adequá-lo ao grau 125 ksi da norma ISO 13680:2020. A composição química do material foi obtida por espectroscopia de emissão óptica e método de combustão (apenas para N, C e S); e os resultados experimentais comparados aos dados da norma ISO 13680:2020, apresentados na Tabela 3, além dos valores de $PREN_W$.

Tabela 3 - Composição química do AISD UNS S39274 (% em peso).

Composição Química (% em peso)												**$PREN_W$**
Cr	**Ni**	**Mo**	**W**	**S**	**P**	**Mn**	**Cu**	**Si**	**N**	**C**	**Fe**	
Experimental												
24,79	6,60	3,22	1,75	0,002	0,017	0,55	0,51	0,332	0,2550	0,028	Bal.	42,4
ISO 13680:2020												
24,0 – 26,0	6,0 – 8,0	2,5 – 3,5	1,5 – 2,5	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 1,00	0,20 – 0,80	≤ 0,80	0,24 – 0,32	≤ 0,03	Bal.	40,0 – 45,0

$PREN_W = \%Cr + 3{,}3 \cdot (\%Mo + 0{,}5 \cdot (\%W)) + 16 \cdot (\%N)$

Fonte: o próprio autor.

4.2 Metodologias

4.2.1 Planejamento de Tratamentos Térmicos, Ensaios e Simulações Termodinâmicas

Os estudos desenvolvidos na presente tese permitem observar uma série de simulações termodinâmicas, tratamentos térmicos e ensaios e técnicas de caracterização em amostras de condições distintas. Os ensaios experimentais podem ser classificados em:

(i) análise química para determinação de composição química do material “como recebido”;

(ii) análises macroscópicas (observações estereoscópicas) e microestuturais (microscopias ópticas e confocal, MEV, MET e DRX);

(iii) ensaios mecânicos (tração, impacto Charpy, dureza e microdureza Vickers);

(iv) ensaios de corrosão (determinação da CPT por polarização potenciostática; polarização potenciodinâmica cíclica; polarização eletroquímica por reativação cíclica; ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em meio corrosivo altamente ácido (*sour media*)).

A Figura 45 apresenta um fluxograma da matriz de amostras e os ensaios realizados.

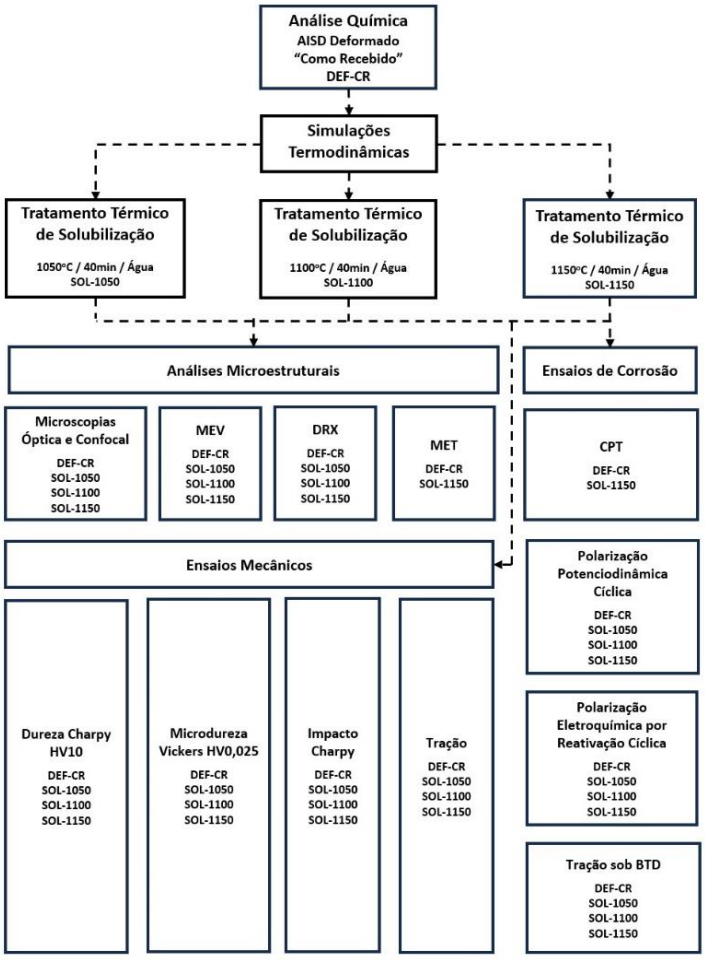


Figura 45 - Fluxograma da matriz de amostras e os ensaios realizados.

Fonte: O próprio autor.

4.2.2 Simulações Termodinâmicas Computacionais

Antes da execução dos tratamentos térmicos e caracterizações microestruturais, a partir da composição química da Tabela 3, uma série de simulações foi realizada. O objetivo foi determinar as microestruturas de equilíbrio, estimando-se a fração volumétrica das variadas fases presentes nos AISD's submetidos ao tratamento térmico de solubilização em diferentes temperaturas. A composição química e os cálculos de $PREN_W$ de cada uma das fases de equilíbrio também foram estimadas. As simulações foram realizadas empregando-se os *softwares* de simulação termodinâmica *Thermo-Calc*®, por meio do banco de dados *TCFE6*, e *JMatPro*® versão 7.0.0. A partir desses programas foram realizadas simulações de diagrama de equilíbrio de fases, de determinação de percentuais de fases, de teores de elementos nas fases, curvas Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) e curvas de Resfriamento Contínuo (CCT).

4.2.3 Tratamentos Térmicos

Amostras cortadas a partir do tubo na condição "como recebida" foram submetidas aos tratamentos térmicos de solubilização em forno a 1050, 1100 e 1150 ºC durante 40 min cada, seguidos de resfriamento rápido em água, de modo a homogeneizar estruturas. A Figura 46 apresenta um gráfico esquemático dos tratamentos térmicos de solubilização adotados e a Tabela 4 mostra a identificação dos corpos de prova por condição de cada tratamento térmico.

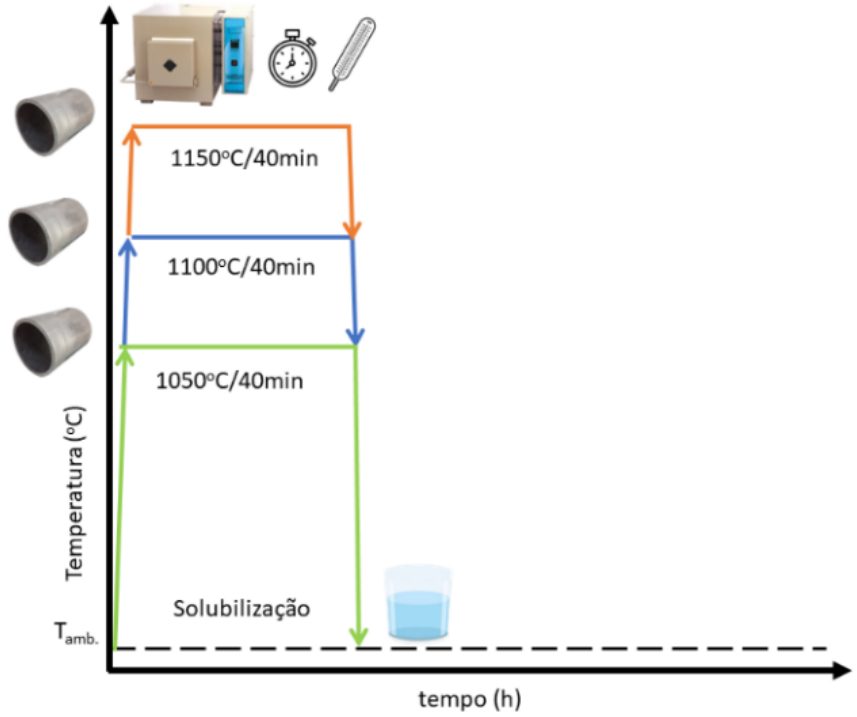


Figura 46 - Gráfico esquemático dos tratamentos térmicos de solubilização em três diferentes temperaturas (1050, 1100 e 1150 ºC) durante 40 min cada, seguido de resfriamento rápido em água.

Fonte: O próprio autor.

Tabela 4 - Identificação dos corpos de prova por condição de tratamento térmico.

Condição de Tratamento Térmico		Identificação
Deformado	Deformação a frio a 12% (“como recebido”)	DEF-CR
Solubilizado	Solubilização a 1050 ºC por 40 min., resfriado à água	SOL-1050
	Solubilização a 1100 ºC por 40 min., resfriado à água	SOL-1100
	Solubilização a 1150 ºC por 40 min., resfriado à água	SOL-1150

Fonte: O próprio autor.

4.2.4 Extração de corpos de prova para realização de análises e ensaios

Para a realização de análises e ensaios experimentais, a peça de tubo “como recebido” foi dividida em quatro partes, correspondentes às quatro condições de tratamentos térmicos da Tabela 4, e cortadas de maneira a se extraírem os diferentes corpos de prova conforme cada tipo de caracterização e ensaio realizado. Ao serem realizados os tratamentos térmicos nessas amostras cortadas, seguiu-se para as devidas usinagens posteriores, conforme o tipo de corpo de prova determinado, seguindo-se as orientações das direções e as seções relativas à geometria tubular representadas esquematicamente na Figura 47.

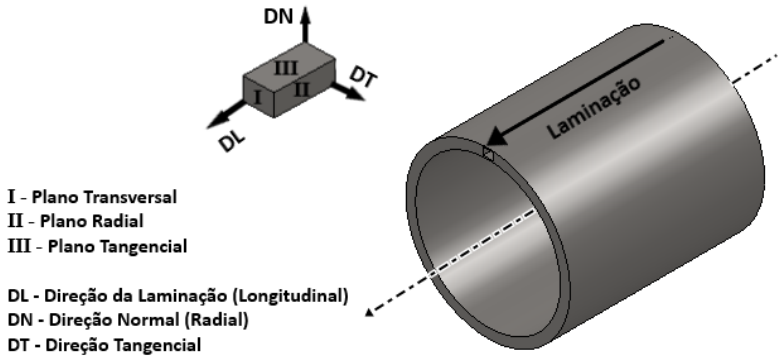


Figura 47 - Representação esquemática da orientação e das seções relativas à geometria tubular utilizadas na extração de corpos de prova de análises e ensaios experimentais.

Fonte: O próprio autor.

Nos casos de corpos de prova para os ensaios de tração convencional, de tração à baixa taxa de deformação (BTD), e de impacto Charpy, as extrações de material por eletroerosão foram realizadas conforme indicações na Figura 48, na direção longitudinal (DL) do tubo.

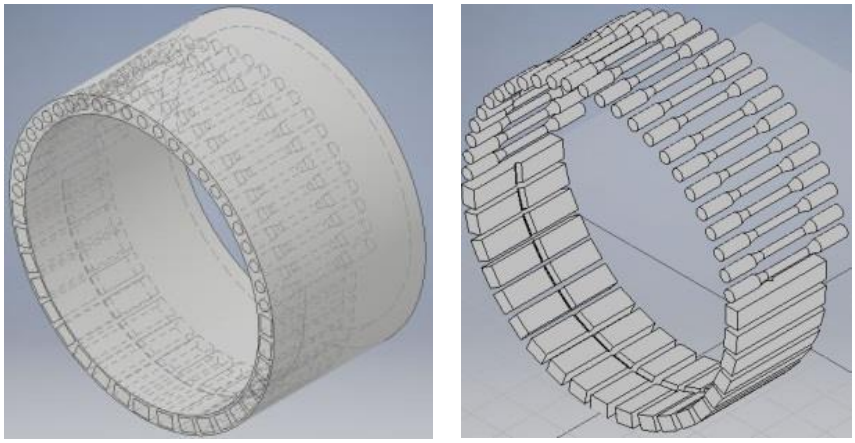


Figura 48 - Orientação e corpos de prova de tração convencional, de tração à baixa taxa de deformação (BTD) e de impacto Charpy com relação ao tubo.
Fonte: O próprio autor.

4.2.5 Análises Macroscópicas e Microestruturais

As análises macroscópicas foram realizadas por meio de estereoscopia. A respeito das análises microestruturais, as seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: microscopias óptica e confocal, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV/MET), e difração de raios-X (DRX).

4.2.5.1 Microscopias Óptica e Confocal

A análise microestrutural por microscopia óptica foi desempenhada em microscópio *Zeiss* modelo *NEOPHOT 32*, pertencente ao Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF), com indicações distintas, dentre as quais destacam-se:

- Identificação das fases de equilíbrio ferrita (δ) e austenita (γ) em amostras nas condições de tratamento analisadas;
- Determinação da fração volumétrica das fases de equilíbrio δ e γ presentes em amostras seccionadas no plano transversal ao eixo do tubo nas condições analisadas por meio de metalografia quantitativa, mediante a norma ASTM E562-19e1 (2019), utilizando a técnica da contagem manual de pontos em “grade-teste” 5 x 5, considerando-se para cada amostra dez campos distintos, estabelecendo-se um total de 250 pontos de análise;
- Medição do tamanho de grão austenítico em amostras seccionadas nos planos transversal e radial ao eixo do tubo nas condições de tratamento analisadas, por meio da norma ASTM E112-13 (2021), aplicando-se o método dos interceptos com o procedimento dos três círculos de *Abrams* (*Abrams Three-Circle Procedure*), em sete

campos distintos para cada amostra, baseando-se no cálculo do comprimento de intercepto médio (ou intercepto linear médio) da fase γ, o $\overline{l_\gamma}$, e estabelecendo-se o resultado na forma de tamanho de grão ASTM G, conforme a Equação 58:

$$G = \left(-6{,}643856 \cdot log\, \overline{l_\gamma}\right) - 3{,}288 \qquad (58)$$

O tamanho de grão ASTM G é um parâmetro que varia do número 00 até o número 14 (um valor calculado de G = -1 corresponde ao ASTM G = 00) em que quanto maior o valor desse parâmetro, menor o intercepto linear médio, e consequentemente, menor o tamanho de grão da fase de interesse;

- Determinação do espaçamento entre austenitas, em amostras seccionadas no plano radial ao eixo do tubo nas condições de tratamento analisadas, considerando-se para cada amostra oito campos distintos, estabelecendo-se em cada campo cinco linhas retas paralelas e equidistantes entre si, aplicando-se a norma DNV DNV-RP-F112 (2019);
- Avaliação qualitativa da presença de aglomerados (*clusters*) de precipitados, tais como nitretos de cromo no interior dos grãos da fase δ em amostras nas condições de tratamento analisadas;
- Visualização de eventuais pites de corrosão em corpos de prova nas condições de tratamento analisadas submetidos a determinados ensaios de corrosão;
- Visualização de microtrincas da morfologia de superfícies de fratura de corpos de prova submetidos aos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em meio corrosivo com H_2S, CO_2 e Cloretos (Cl^-) nas condições analisadas.

A preparação metalográfica para a microscopia óptica varia conforme o objetivo da análise, porém em comum há um seccionamento do corpo de prova da amostra na condição analisada. De modo a se obter uma superfície espelhada do plano de interesse para posterior ataque metalográfico, procedeu-se com um lixamento em lixa d'água de 100 a 1200 mesh, seguido de polimento com pasta de diamante na sequência de tamanhos de grão 6, 3 e 1 µm, respectivamente. Após cada sequência de polimento, as amostras foram submetidas à limpeza em dispositivo de ultrassom. No caso da visualização de microtrincas de corpos de prova fraturados após o ensaio de tração sob BTD em meio corrosivo, depois do lixamento da superfície procedeu-se com o embutimento em resina de baquelite. Após a etapa de polimento, em todos os casos efetivou-se o ataque metalográfico, conforme apresentado na Tabela 5, de acordo com a indicação da análise microestrutural.

Tabela 5 - Ataques metalográficos de análises microestruturais.

Ataque	Composição	Procedimento	Indicação
Beraha Modificado	20 ml ácido clorídrico (HCl); 80 ml água destilada (H_2O); 0,3 g metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$)	Preparação da solução aquosa entre os dois primeiros componentes, misturando-os, e logo em seguida, antes de realizar o ataque, adiciona-se o $K_2S_2O_5$. Ataque por imersão do material durante alguns segundos até a ocorrência do ataque da superfície de análise.	Distinção das fases δ, γ e σ (se presente) para quantificação das fases de equilíbrio; Visualização das microtrincas em corpos de prova após rompimento no ensaio de tração sob BTD.
Solução aquosa de 10% de ácido oxálico	10 g ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$); 90 ml água destilada (H_2O)	Preparação da solução aquosa entre os dois componentes, misturando-os. Ataques eletrolíticos da superfície do material a 9,0 V durante 30, 60 e 90 s.	Revelação de precipitados de nitretos de cromo intragranulares na δ.
Solução aquosa de 40% de ácido nítrico	40 ml ácido nítrico (HNO_3); 60 ml água destilada (H_2O).	Preparação da solução aquosa entre os dois componentes, misturando-os. Ataque eletrolítico da superfície do material a 1,1 V durante 60 s.	Revelação de precipitados de nitretos de cromo intragranulares na δ.
Solução aquosa de 50% de ácido nítrico	50 ml ácido nítrico (HNO_3); 50 ml água destilada (H_2O).	Preparação da solução aquosa entre os dois componentes, misturando-os. Ataque eletrolítico da superfície do material a 1,5 V durante 120 s.	Revelação dos contornos de grãos de γ e de δ nas respectivas fases para determinação de tamanho de grão austenítico; Distinção das fases δ, γ para determinação do espaçamento entre austenitas; Revelação de precipitados de nitretos de cromo intragranulares na δ.

Fontes: ASTM E407-07 (2015); Colpaert (2018) (adaptada).

Os ataques metalográficos mostrados na Tabela 5 são provenientes da norma ASTM E407-07 (2015), contudo algumas modificações nas composições das soluções, tensões elétricas e tempos de exposição foram evidenciadas de modo a otimizar os resultados.

A presença de fases precipitadas nas seções dos planos transversal e tangencial das amostras tratadas termicamente com solubilização também foi avaliada utilizando-se um microscópio confocal de luz branca *Zeiss* modelo *Axio CSM 700*, pertencente ao Laboratório de Corrosão Sob Tensão por H_2S, CO_2 e Corrosividade (LAH_2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), com as superfícies de ensaio dessas amostras preparadas conforme metalografia convencional, sem embutimento, e posteriormente submetidas ao ataque eletrolítico com solução de 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ a uma tensão elétrica de 9,0 V e tempo de 60 s.

Após os ataques metalográficos, as superfícies das amostras para análise microscópica foram limpas em água corrente e detergente neutro, e posteriormente secas ao ar quente.

4.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada em microscópio eletrônico de varredura *FEI* modelo *Inspect S50*, pertencente ao Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), com filamento de W operado em alto vácuo (aproximadamente 1,56 x 10^{-2} Pa), tensão do feixe entre 20 e 30 kV e com os detectores de elétrons secundários para operação em alto vácuo (*Everhart-Thornley detector for secondary electrons (ETD/SE)*), além de detector que captam raios-X característicos de Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)*) visando a determinação de microanálise semiquantitativa de elementos químicos presentes nas fases.

As amostras analisadas tiveram preparação metalográfica convencional das superfícies mediante lixamento em lixas d'água de grão de 100 a 1200 mesh, sem embutimento, seguido de polimento com pasta de diamante na sequência de tamanhos de grão 6, 3 e 1 μm, respectivamente. Após cada sequência de polimento as amostras foram submetidas à limpeza em dispositivo de ultrassom.

As superfícies das amostras polidas foram posteriormente atacadas por meio três de tipos distintos de ataque eletrolítico, indicados principalmente para revelar especificamente os precipitados intragranulares de nitretos de cromo na fase δ, bem como destacar as fases de equilíbrio δ e γ, e para determinar semiquantitativamente os teores dos elementos de liga das referidas fases:

(i) Solução aquosa de 10% ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) à tensão elétrica de 9,0 V por 60 s;

(ii) Solução aquosa de 40% ácido nítrico (HNO_3) à tensão elétrica entre 1,0 e 1,5 V por 60 s;

(iii) Solução aquosa de 50% ácido nítrico (HNO_3) à tensão elétrica de 1,5 V por 120 s.

Após os ataques metalográficos, as superfícies das amostras para análise microscópica foram embebidas em água corrente e detergente neutro e secas ao ar quente.

Quando o MEV foi utilizado para a verificação de morfologia de superfície de fratura, ou seja, análise fractográfica, de corpos de prova rompidos após os ensaios de impacto Charpy, de tração convencional ou de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em meio corrosivo, a preparação da superfície de ensaio constou apenas de preservação e limpeza da região fraturada de interesse em acetona ou etanol e posterior secagem com secador de amostras.

4.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As investigações de MET foram conduzidas em microscópio eletrônico de transmissão *Philips* modelo *CM20* operado a tensão de aceleração de 200 kV, pertencente ao Laboratório 4MAT (*Engineering, Characterization, Synthesis and Recycling, Université Libre de Bruxelles*). As lâminas finas dos materiais de análise foram preparadas por meio de eletropolimento de jato duplo (*twin-jet*) em solução química de 10% de ácido perclórico ($HClO_4$), 20% de glicerina e 70% de etanol a uma tensão de 25 V e temperatura de -30 ^oC. A análise por MET foi realizada nas amostras deformada ("como recebida") e solubilizada a 1150 ^oC.

Esta técnica de caracterização permite analisar defeitos nanométricos, tais como discordâncias e falhas de empilhamento, e observar fases de equilíbrio e precipitados de fases, ao exemplo dos nitretos intraganulares na fase ferrítica (Padilha; Ambrozio Filho, 2004).

4.2.5.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em um difratômetro de raios-X SHIMADZU modelo XRD-6000, utilizando a radiação Co-Kα (λ = 1,78919 Å), com monocromador de Ni e operado com tensão e corrente de 30 KV e 30 mA, respectivamente, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

As amostras de cada condição de tratamento térmico seccionadas em máquina de corte por eletroerosão a fio no formato de paralelepípedo (6 x 6 x 2 mm^3), com as superfícies de ensaio no plano tangencial ao eixo do tubo, foram posteriormente lixadas com lixa d'água de grãos de 600 mesh, sem embutimento.

As aquisições dos difratogramas de cada amostra foram conduzidas com varredura angular de 2θ variando-se de 45^o a 130^o, passo de 0,02^o e tempo por passo de 1 s.

Para a identificação dos microconstituintes dos materiais, os picos de difração das fases δ, γ e CrN foram comparados com a base de dados da *International Centre for Diffraction Data® (ICDD)*, associadas, respectivamente, com as fichas padrões PDF-4+(ICDD) 04-002-8852, 04-002-3692 e 04-007-9961, apresentandas no Anexo A.

Utilizando-se da função de forma *Pseudo-Voigt*, cada um dos ângulos de *Bragg* (θ) dos picos de difração foi obtido. A largura de pico experimental (β_{obs}) foi obtido mediante a função de perfil de pico *Gaussiano*. O valor de $\beta_{amostra}$ foi calculado por meio da Equação 20.

O alargamento instrumental (β_{instr}) foi determinado tomando-se como material de referência o Si policristalino e o modelo matemático de *Caglioti* (Equação 21). Os parâmetros *Caglioti* adotados neste trabalho foram: *U = 0,00243*, V = 0,0065 e *W = 0,00723*.

A densidade de discordâncias foi determinada por meio do modelo de *Williamson & Smallman* (Equação 22)., ao qual considera as contribuições dos parâmetros de tamanho de

cristalito (D_{fase}) e da microdeformação de rede (ε_{fase}) para efetuar o cálculo da densidade discordância $(\rho_{amostra}^{fase})$ de cada fase da amostra.

Os dados de tamanho de cristalito foram determinados por meio dos modelos: Equação de *Scherrer* (Equação 23), *Monshi-Scherrer* (Equação 24); e *Williamson-Hall (W-H) no modo quadrático* (Equação 26). Esse último modelo também proporcionou a microdeformação de rede. O modelo de *Stokes & Wilson* (Equação 25) determinou a microdeformação de rede quando os dois primeiros modelos foram utilizados na obtenção do tamanho de cristalito. Todos esses modelos utilizaram o parâmetro $\beta_{amostra}$ para os cálculos de *D* e ε. Considerando-se que $\beta_{amostra}$ foi calculado em *Gaussiana*, este trabalho se propõe a apresentar três resultados distintos de densidade de discordâncias para cada fase, uma para cada modelo.

4.2.6 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos realizados na pesquisa foram os de dureza e microdureza Vickers, impacto Charpy e de tração uniaxial convencional.

4.2.6.1 Ensaios de Dureza e de Microdureza Vickers

As medições de dureza Vickers nas amostras foram realizadas em durômetro *Wolpert Wilson*, modelo *930N* e série *930-170*, instalado no Laboratório de Ensaios de Dureza do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), com carga de 10 kgf (*HV1*0) e tempo de execução de 20 s por medição, segundo a norma ISO 6507-1:2018.

Os corpos de prova do ensaio de dureza foram inicialmente extraídos do tubo e posteriormente preparadas as superfícies seccionadas transversalmente e tangencialmente ao eixo do tubo por meio de lixamento com lixas d'água de granulometria de 100 até 600 mesh, sem embutimento, e finalmente com limpeza da região de interesse com água corrente e detergente neutro e secagem ao ar quente com secador de amostras. Para cada condição de tratamento térmico foram estabelecidos corpos de prova de dureza Vickers em formato de paralelogramo de dimensões 15,0 x 10,0 x 7,5 mm^3, considerando-se o plano transversal à direção de laminação do tubo nas superfícies de ensaio 15,0 x 10,0 mm^2, na totalidade de seis indentações em cada corpo de prova.

Os testes de microdureza Vickers das fases δ e γ foram realizados na superfície do plano transversal ao eixo do tubo em corpos de prova extraídos de modo semelhante aos do ensaio de dureza Vickers, considerando-se para cada condição de tratamento térmico em torno de 20 indentações. Os ensaios foram executados em um microdurômetro digital *Time Group Inc*., modelo *HVS-1000*, pertencente ao Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos

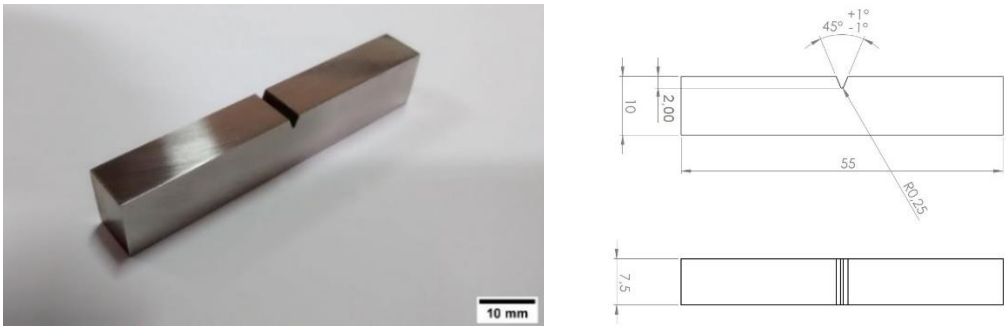
(LABMETT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF). Foi adotada a carga de 25 gf (*HV0,025*), aplicada durante 15 s por medição.

As superfícies de ensaio de corpos de prova para microdureza foram preparadas por lixamento, mediante lixas d'água de granulometria de 100 até 1200 mesh, sem embutimento, seguido de polimento em pasta de diamante de 1 µm de granulometria. Em seguida, as amostras passaram por ataque eletrolítico em solução aquosa de 8% de hidróxido de sódio (NaOH) com tensão de 3,0 V e tempo de ataque entre 30 e 60 s, visando a revelação tênue das fases de equilíbrio δ e γ.

4.2.6.2 Ensaio de Impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy foi realizado a temperatura de -46 °C em equipamento de pêndulo universal *Losenhausenwerk* com capacidade máxima de 300 J, pertencente à Tecmetal Soluções Tecnológicas em Materiais Ltda.

De modo a serem confeccionados os corpos de prova para o ensaio Charpy, partes do tubo foram cortados em máquina de corte por eletroerosão a fio, a partir da direção longitudinal do tubo, como mostrado na Figura 48, de modo a proporcionar sobremetal com formatos e dimensionais próximos aos da usinagem final, para posterior realização dos tratamentos térmicos (quando determinados); e após tais tratamentos, o entalhe em "V" de cada corpo de prova foi produzido por usinagem, com as retificações necessárias para se atingir as dimensões definitivas, considerando-se corpos de prova *subsize*, ou seja, de dimensões em tamanho reduzido de ¾ do tamanho padrão (55,0 x 10,0 x 7,5 mm^3), conforme previsto nas normas ASTM A370-20 (2020) e ASTM E23-18 (2018). A Figura 49 apresenta uma fotografia e um desenho esquemático de um corpo de prova *subsize* do ensaio Charpy, com entalhe em "V" centralizado.



(a) (b)

Figura 49 - (a) Fotografia de corpo de prova Charpy antes do ensaio; e (b) desenho esquemático dimensional do corpo de prova em tamanho reduzido de ¾ do tamanho padrão, com entalhe em "V" centralizado. As dimensões encontram-se em mm, exceto onde indicado.

Fonte: O próprio autor.

Os parâmetros obtidos nos ensaios de Impacto Charpy foram os seguintes: energia absorvida, expansão lateral e % de fratura de cisalhamento (ASTM A370-20 (2020); ASTM E23-

18 (2018)). Os ensaios foram conduzidos em duplicata para cada condição de tratamento térmico.

As superfícies de fratura (fractografias) dos corpos de prova rompidos (após cada ensaio) foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura *FEI* modelo *Inspect S50*, pertencente ao Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), com filamento de W operando em alto vácuo (aproximadamente 1,56 x 10^{-2} Pa) e tensão elétrica do feixe entre 20 e 30 kV, e com detector de elétrons secundários para operação em alto vácuo (ETD/SE). Além das análises microscópicas, foram extraídas imagens estereoscópicas das regiões de fratura.

4.2.6.3 Ensaio de Tração Convencional

Os ensaios de tração foram conduzidos a uma velocidade constante de 0,5 mm/min à temperatura ambiente, com umidade relativa de 50%, em uma máquina universal de ensaios *Instron* modelo *3382A* de capacidade de 100 kN (22500 lbf) no Laboratório de Ensaios de H_2S, CO_2 e Corrosividade (LAH_2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

Na preparação dos corpos de prova de tração, o material do tubo foi cortado inicialmente em cilindros em uma máquina de corte por eletroerosão a fio, a partir da direção longitudinal do tubo, como mostrado anteriormente no desenho esquemático da Figura 48, com sobremetal no dimensional, e após a realização dos tratamentos térmicos (quando necessários) esses cilindros foram usinados nos dimensionais finais de corpos de prova de tração de seção circular (comprimento da parte útil de 16,00 mm e diâmetro de 4,00 mm).

A Figura 50 apresenta uma fotografia de um corpo de prova de tração de seção circular antes do ensaio de tração, bem como um desenho esquemático com os dimensionais finais do referido corpo de prova, de acordo com a norma ASTM A370-20 (2020).

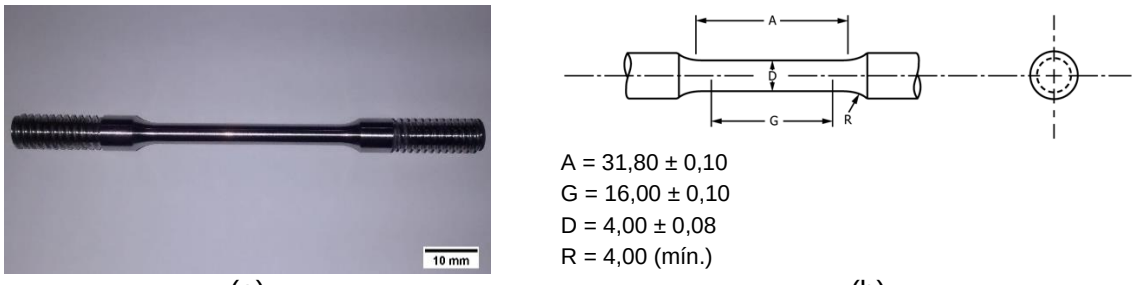


Figura 50 - (a) Fotografia do corpo de prova de tração de seção circular antes do ensaio; e (b) desenho esquemático dimensional do corpo de prova de tração de seção circular utilizado no trabalho. As dimensões encontram-se em mm.

Fonte: O próprio autor.

A partir de cada ensaio de tração de corpo de prova testado foram obtidas curvas de σ_N *vs* ε_N e de σ_R *vs* ε_R. Os ensaios de tração convencionais foram conduzidos em duplicata para

cada condição de tratamento térmico, obtendo-se uma curva média σ *vs* ε, considerando-se as respectivas curvas σ *vs* ε das amostras testadas, com os pontos representativos rearranjados de modo a serem obtidos os mesmos pontos ao longo do eixo da deformação (*eixo x*), de acordo com a Equação 59:

$$x_n = \frac{\sum_{i=1}^{k} p_n^i}{k} \qquad (59)$$

Onde *n* é o número de valores obtidos nos testes de tração e *k* o número de amostras avaliadas para cada condição de tratamento térmico.

Para cada amostra, os valores de tensão (*eixo y*) resultantes dos pontos de deformação rearranjados foram linearmente aproximados baseando-se nos seus respectivos pontos de aquisição (Chales et al., 2021).

Os modelos matemáticos de encruamento de *Hollomon* (Equação 17), *Ludwik* (Equação 18) e *Voce* (Equação 19) foram utilizados para comparar com as curvas σ_R *vs* ε_R.

Uma série de parâmetros foi obtida a partir dos ensaios de tração convencionais, dentre os quais podem ser destacados: tensão limite de escoamento (σ_{LE}); tensão limite de resistência à tração (σ_{RT}); medidas de ductilidade por meio dos alongamentos (AL) uniforme e plástico, e de reduções de área (RA) da seção transversal entre os corpos de prova antes e depois do ensaio (área da superfície de fratura); medida de tenacidade à tração por meio da área sob a curva σ *vs* ε (Souza, 1982; Garcia; Spim; Santos, 2000).

As superfícies de fratura dos corpos de prova após a realização dos ensaios de tração convencionais foram avaliadas por meio de macrofractografias por estereoscopia e por MEV.

4.2.7 Ensaios de Corrosão

Os ensaios de corrosão realizados nos materiais de estudo foram os de polarização potenciodinâmica cíclica (ASTM G61-86 (2018)); de determinação da temperatura crítica de pites (CPT) (ASTM G150-18 (2018)); de polarização eletroquímica por reativação cíclica (PERC) (ou *DL-EPR - Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation Test*) e o ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em ambientes ao ar atmosférico (ambiente de controle) e em meio corrosivo ácido (*sour media*) na presença de H_2S e CO_2 (NACE TM0177 (2016); ASTM G129-21 (2021)), combinando-se a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas em esforço de tração dos corpos de prova analisados.

4.2.7.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica

A avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada (resistência à corrosão por pites) de cada condição por meio do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica foi conduzida, mediante o método potenciostático, de acordo com a norma ASTM G61-86 (2018).

As medições foram realizadas em célula eletroquímica utilizando-se de uma folha de platina (Pt) como contra-eletrodo, de eletrodo de referência calomelano saturado (*SCE - saturated calomel electrode*) para medição do potencial do eletrodo, e do eletrodo de trabalho construído com a amostra embutida em resina epóxi. Ao longo de todo o ensaio foi utilizado um termômetro digital para a verificação e acompahamento da temperatura do ensaio.

A montagem da célula eletroquímica foi realizada com todos os componentes em um compartimento comum e em contato mútuo com meio eletrólito, porém cada qual ocupando um espaço predeterminado em um plano perfurado confeccionado em politetrafluoretileno (PTFE) sobre um bécker de borossilicato de 250 ml, sem contato físico entre si, em banho-maria, controlada por um potenciostato, conforme desenho esquemático da Figura 51:

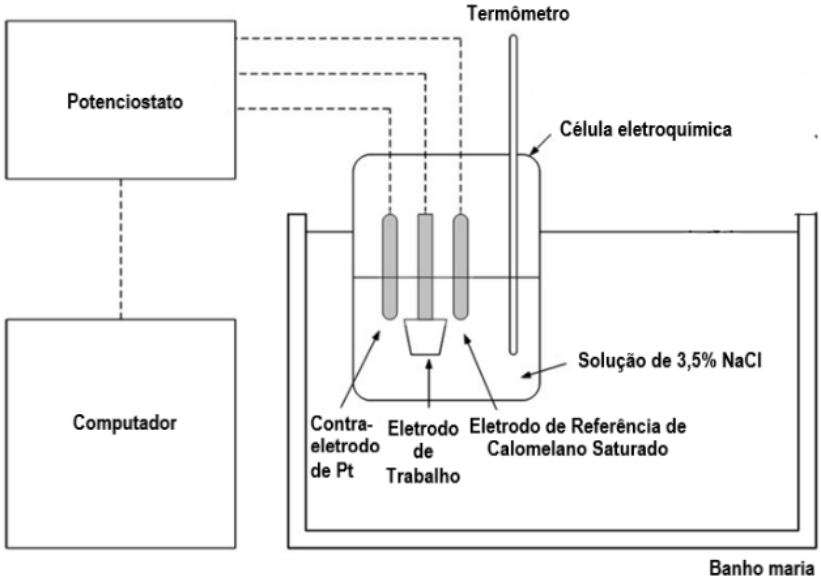


Figura 51 - Desenho esquemático da montagem da célula eletroquímica.
Fonte: Renton, Elhoud e Deans (2011) (adaptada).

A Figura 52 apresenta uma montagem do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica realizado no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense (UFF), contendo a célula eletroquímica e o potenciostato *μAutolab® Type III* da *Metrohm* acoplado a um *dummy cell*, além de microcomputador para registro e tratamento dos dados por meio do *software General Purpose Electrochemical System* (GPES). Antes de cada ensaio, a célula eletroquímica foi posta em banho-maria em recipiente aquecido por resistência elétrica até atingir a temperatura desejada, mantida constante sob o monitoramento contínuo em termômetro digital.

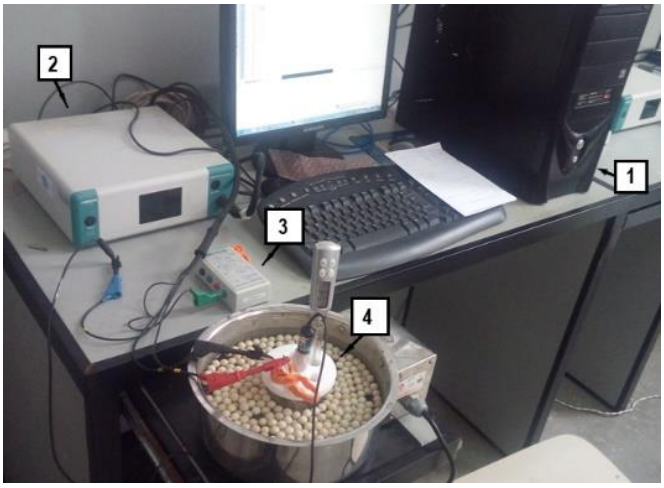


Figura 52 - Componentes do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica: 1 - computador para registro e tratamento de dados, 2 - potenciostato *μAutolab® Type III*, 3 - *dummy cell*, 4 - célula eletroquímica em banho-maria.

Fonte: O próprio autor.

Cada ensaio foi realizado em meio eletrólito composto de solução aquosa de concentração de 3,5% NaCl (0,62 M NaCl), em duas temperaturas distintas ((80 ± 2) ºC e (90 ± 2) ºC). Essas temperaturas foram selecionadas tomando-se por base os resultados do ensaio de determinação de temperatura crítica de pites (CPT), bem como especificamente para a temperatura limite de 80 ºC, observou-se a ficha de dados do AISD UNS S39274 emitida pelo fornecedor do componente metálico (Anexo B).

Cada eletrodo de trabalho foi confeccionado com uma amostra de material na condição analisada cortada e afixada a um fio de cobre inserido sob pressão por meio de um “rasgo” na superfície dessa amostra. Em seguida, essa peça é embutida em resina epóxi de cura a frio com o apoio de uma parede de tubo de policloreto de vinila (PVC). O embutimento mantém o fio dentro da resima e expõe apenas a superfície que será analisada. Posteriormente, a superfície metálica da amostra a ser ensaiada foi submetida ao lixamento com lixa d’água de granulometria de 100 até 1200 mesh, seguido de polimento em pasta de diamante com granulometria de 1 μm, de modo a proporcionar superfície espelhada para observação em microscópio após o ensaio. De modo a se evitar possível corrosão por frestas no material durante o ensaio, as laterais e os vértices do eletrodo em contato físico com a resina foram recobertos com esmalte incolor, mantendo-se apenas a área de interesse livre desse recobrimento. A Figura 53 apresenta um exemplar de eletrodo de trabalho antes do ensaio.



Figura 53 - Eletrodo de trabalho antes da realização do ensaio.
Fonte: O próprio autor.

Os testes foram iniciados após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) durante 1 h, utilizando-se aeração natural. Em seguida, o potencial foi aumentado na direção anódica com taxa constante de 1,00 mV_{SCE}/s até que uma densidade de corrente de 1,00 mA/cm^2 fosse atingida. Nesse momento, a varredura foi revertida para o sentido catódico, à mesma taxa. O teste finalizou quando o *loop* de histerese se aproximou do OCP.

Após os testes, as superfícies dos corpos de prova foram limpas em sabão neutro e água corrente e secos com secador de amostras, para posteriormente serem levemente atacadas eletroliticamente com solução aquosa de concentração 15% de hidróxido de potássio (KOH) para viabilização de verificação de microestruturas e de pites ao microscópio óptico.

Para cada condição de tratamento térmico foram estabelecidos três ensaios em cada temperatura de ensaio, possibilitando-se obter dados, tais como potencial de pite (E_p) e de corrosão (E_{corr}), além de intervalo de passivação ($E_p - E_{corr}$), a partir das curvas de polarização potenciodiâmica cíclica. Os dados apresentados nesta tese foram os mais representativos de cada par condição de tratamento térmico e temperatura de ensaio.

4.2.7.2 Ensaio de Determinação da Temperatura Crítica de Pites (CPT)

O referido ensaio determina o potencial independente da temperatura crítica de pites (*Critical Pitting Temperature - CPT*) por meio do método de polarização potenciostática, segundo a norma ASTM G150-18 (2018), de montagem semelhante ao do ensaio de polarização potenciodiâmica cíclica da norma ASTM G61-86 (2018), contendo também a célula eletroquímica de três eletrodos (a platina (Pt) como contra-eletrodo, o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência, e a amostra analisada como eletrodo de trabalho, essa última com a mesma preparação de superfície e de embutimento do eletrodo da Figura 53) abrigada em um recipiente de banho-maria com sistema de aquecimento por resistência elétrica e interconectados a um potenciostato *μAutolab®Type III* da *Metrohm* acoplado a um *dummy cell*, além de microcomputador para registro e tratamento dos dados por meio do *software* GPES,

dispondo-se também de termômetro digital para medição de temperatura ao longo do ensaio, conforme desenho esquemático da Figura 51.

Diferentemente do que ocorre no ensaio de polarização potenciodiâmica cíclica, mantido a uma temperatura constante ao longo do ensaio em um meio eletrólito de solução de 3,5% NaCl (0,62 M NaCl); no ensaio de determinação da temperatura crítica de pites, o eletrodo de trabalho é exposto ao meio eletrólito composto de solução aquosa de 1,0 M NaCl, partindo-se de aproximadamente 10 ^{o}C, e que após o tempo de estabilização da temperatura inicial, e em cerca de 60 s antes do início da varredura de temperatura, a amostra é polarizada anodicamente a um potencial acima da faixa de potencial de pite (E_p), e mantida em potencial constante de 700 mV_{SCE} durante toda a varredura, enquanto a solução da célula eletroquímica é aquecida a uma taxa constante de 1 ^{o}C/min. A corrente é monitorada durante a varredura de temperatura, e ao se perceber um aumento dela de forma abrupta é possível definir a CPT do material da amostra analisada no referido eletrólito, como sendo aquela temperatura em que a densidade de corrente ultrapassou 100 $\mu A/cm^2$ durante ao menos 60 s nesse patamar (ASTM G150-18 (2018)). Os ensaios das condições de tratamento térmico DEF-CR e SOL-1150 foram conduzidos de modo em triplicata. Ao término de cada ensaio produziu-se uma curva densidade de corrente *vs* temperatura, destacando-se a CPT obtida no referido ensaio.

4.2.7.3 Ensaio de Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC)

O Ensaio de Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC) (ou *Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation Test - DL-EPR*) é um teste eletroquímico que tem como função a quantificação do grau de empobrecimento de Cromo do aço inoxidável, ou seja, detecção de diminuição do teor de cromo do material, especialmente em regiões de maior energia, tais como contornos de grão, consequente da formação de fases deletérias, a exemplo de carbetos de cromo, além de outras, de modo a comprometer o material no que tange à possibilidade de redução de resistência à corrosão por meio de sensitização (ISO 12732:2006; Aquino; Della Rovere; Kuri, 2009; Tavares et al., 2010; ASTM G108-94 (2015); Iacoviello; Di Cocco; D'Agostino, 2017; Alvarez et al., 2017).

O ensaio PERC é realizado com uma amostra na condição analisada submetida a determinada solução eletrolítica de teste e velocidade de varredura do potencial. Para cada tipo de material analisado pode-se definir soluções eletrolíticas específicas, como por exemplo, a norma ASTM G108-94 (2015) adota a solução aquosa 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN e velocidade de varredura de 1,67 mV/s para o teste com o aço inoxidável austenítico AISI 304, enquanto a norma ISO 12732:2006, para o mesmo material, estabelece as concentrações mínimas e máximas do composto químico KSCN, proporcionano-se soluções entre 0,5 M H_2SO_4 + 0,001 M

KSCN e 0,5 M H_2SO_4 + 0,05 M KSCN, com o ensaio realizado a uma velocidade de varredura fixada entre 0,56 mV/s e 4,2 mV/s.

Nesta pesquisa, de modo a se avaliar a resistência à corrosão em aços inoxidáveis superduplex, em razão do desconhecimento de uma solução padronizada de teste para esta classe de materiais, os testes PERC foram conduzidos mediante três soluções de teste propostas na literatura:

(i) 2,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 1,0 M NaCl;

(ii) 3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl;

(iii) 3,0 M HCl.

As soluções de teste (i) e (ii) são variantes de solução de teste propostas por Arikan, Arikan e Doruk (2012), enquanto a solução de teste (iii) foi definida por Kölblinger et al. (2022).

Nessas soluções eletrolíticas, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl) atuam como geradores de filme passivo durante a polarização anódica, enquanto o KSCN remove esse filme durante a polarização inversa, preferencialmente nas regiões empobrecidas em cromo (Cr) caso o material esteja sensitizado, ou seja, participa como agente depassivador (Arikan; Arikan; Doruk, 2012; Almeida, 2017). O NaCl pode ser considerado na solução de teste um formador de pites na superfície metálica do corpo de prova analisado, de modo a simular uma agressividade resultante de meios corrosivos contendo cloretos.

As soluções de teste (i) e (ii) foram adotadas apenas para ensaios realizados nas amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150, enquanto a solução (iii) foi considerada apenas nos ensaios das amostras DEF-CR e SOL-1150.

As curvas de PERC foram obtidas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, contendo o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado (SCE)), uma folha de contra-eletrodo de Platina (Pt), e a amostra de material analisado na forma de eletrodo de trabalho); todos esses componentes em contato mútuo com um eletrólito, cada qual ocupando uma posição definida em um plano perfurado confeccionado em PTFE sobre um bécker de borossilicato de 250 ml, sem contato físico entre si, e controlados por um potenciostato.

A Figura 54 apresenta um desenho esquemático dos componentes do ensaio PERC:

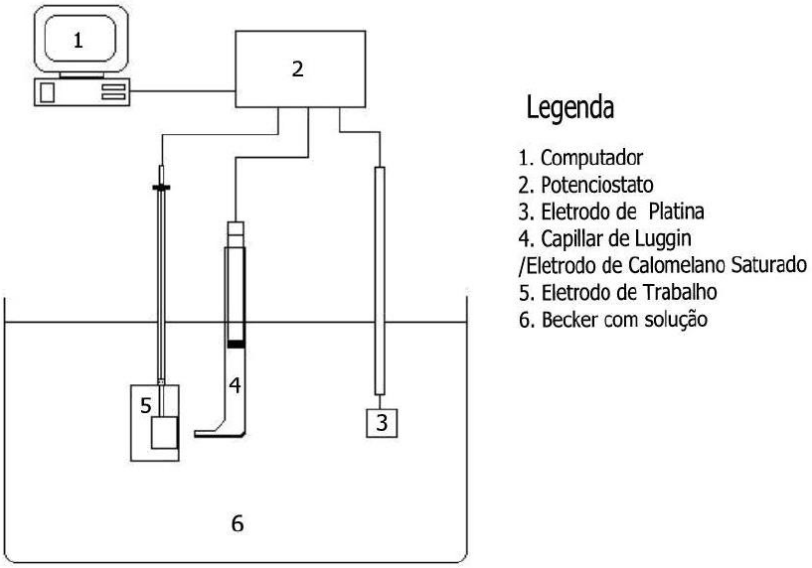


Figura 54 - Desenho esquemático dos componentes do ensaio PERC.
Fonte: Pardal (2009).

A Figura 55 mostra uma montagem do ensaio PERC realizada no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense (UFF), com a célula eletroquímica e o potenciostato *μAutolab® Type III* da *Metrohm* acoplado a um *dummy cell*, além de microcomputador para registro e tratamento dos dados com o *software GPES*.

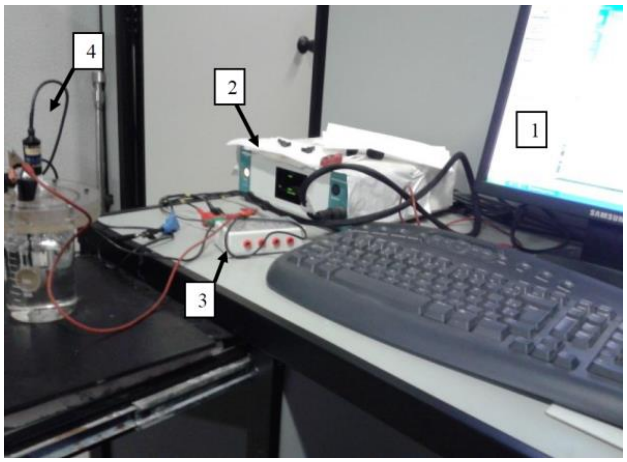


Figura 55 - Montagem do ensaio PERC: 1 - microcomputador para registro e tratamento de dados, 2 - potenciostato *μAutolab® Type III*, 3 - *dummy cell*, 4 - célula eletroquímica.
Fonte: Alvarez et al. (2017).

Os eletrodos de trabalho utilizados no ensaio foram confeccionados de modo semelhante aos do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica (Figura 53), porém com preparação de superfície de ensaio com lixamento em lixa d'água de granulometria variando-se de 100 a 400 mesh, seguido de recobrimento posterior dessa superfície com resina de esmalte incolor, mantendo-se descoberta apenas a área de interesse.

Os testes foram iniciados 5 min depois da imersão das amostras na célula eletroquímica. Inicialmente, a faixa de varredura do potencial na direção anódica foi entre -450 mV_{SCE} e +300 mV_{SCE}, e que após esse ponto a varredura de polarização foi inventida na direção catódica até atingir -450 mV_{SCE}. A taxa de varredura utilizada foi de 1,00 mV_{SCE}/s. Os testes foram realizados à temperatura ambiente.

O principal resultado do ensaio PERC é expresso em termos do Grau de Sensitização, definido na Equação 60 (Arikan; Arikan; Doruk, 2012; Della Rovere et al., 2013):

$$Grau\ de\ Sensitização = \left({I_r}/{I_a}\right) \qquad (60)$$

Onde:

I_r: pico da densidade de corrente de reativação (densidade de corrente máxima na varredura catódica da curva *densidade de corrente x potencial do eletrodo de referência*);

I_a: pico da densidade de corrente de ativação (densidade de corrente máxima na varredura anódica da curva *densidade de corrente x potencial do eletrodo de referência*).

Os ensaios em materiais não sensitizados ou de baixa sensitização apresentam valores de I_r aproximadamente nulos ou muito baixos, respectivamente, resultando em baixa razão I_r/I_a. Por outro lado, materiais altamente sensitizados podem apresentar valores de I_r tão alto que se aproximam o máximo possível de I_a, resultando em alta razão I_r/I_a. Durante a varredura anódica, toda a superfície metálica da região de interesse da amostra ensaiada está ativa e contribui para o pico de corrente. Porém, durante a varredura de reativação, apenas as regiões sensitizadas contribuem para a transição passiva-ativa (Arikan; Arikan; Doruk, 2012).

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição de tratamento térmico e solução de teste, apresentando-se nesta tese apenas os resultados mais significativos.

Após os testes PERC, os eletrodos de trabalho testados foram limpos embebidos em água corrente e detergente neutro e secos com secador de amostras, e posteriormente submetidos à observação da superfície da região de interesse ao microscópio óptico.

4.2.7.4 Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

O ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) foi utilizado neste trabalho para avaliação dos aços inoxidáveis superduplex (AISD) deformado e solubilizados em diferentes temperaturas (1050, 1100 e 1150 ^{o}C) relativo à susceptibilidade à corrosão sob tensão por sulfetos (H_2S) quando submetidos a um meio ácido corrosivo agressivo.

Considerando-se o ambiente corrosivo de interesse dominado pelo H_2S, a norma ISO 15156-3:2020 proporciona alguns dos requisitos de ensaios para a especificação de materiais

utilizados em sistemas OCTG, por exemplo, representados na Tabela 6 para AISD's de componentes tubulares de fundo de poço (*downhole*).

Tabela 6 - Requisitos de ensaios para a especificação de aços inoxidáveis superduplex utilizados em componentes tubulares de fundo de poço (*downhole*).

PREN	Condição	Teor de Ferrita	HRC	$T_{máx.}$	pH_2S máx.	Cl^- máx.	Elemento S	pH
		%		°C	kPa [psi]	g/l		
40 < PREN ≤ 45	SOL & DEF	35-65	≤ 36	NE	20 [3]	120	NE	NE

NE = Limite não especificado pela norma; SOL = Solubilização; DEF = Deformado a frio (Trabalho a frio)

Fonte: ISO 15156-3:2020.

Os testes de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em ambiente de controle (ao ar) e ao meio corrosivo foram conduzidos em duplicata para cada condição de tratamento térmico, de acordo com as normas NACE TM0198 (2020) e ASTM G129-21 (2021).

Para confeccionar os corpos de prova do ensaio, amostras de material foram cortadas a partir do tubo, inicialmente na forma cilíndrica mediante máquina de corte por eletroerosão a fio, para em seguida serem submetidas aos devidos tratamentos térmicos de solubilização, quando aplicáveis. Posteriormente, esses cilindros maciços passaram por usinagem de acabamento nas dimensões definitivas de corpo de prova *subsize*, segundo os requisitos das normas NACE TM0177 (2016) e NACE TM0198 (2020). Todos os corpos de prova foram extraídos da direção longitudinal, como mostrado na Figura 56:

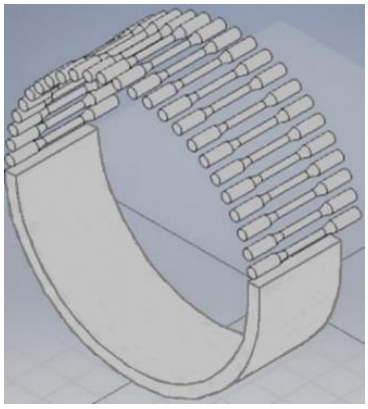
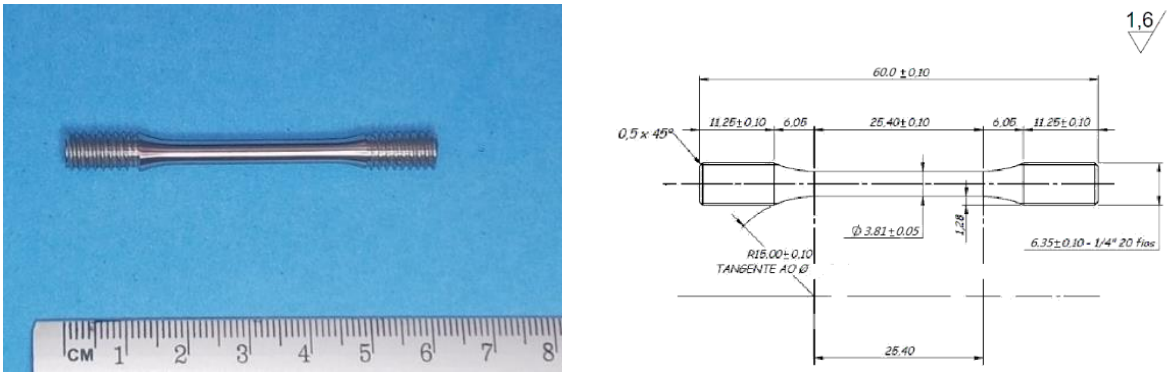


Figura 56 - Orientação longitudinal dos corpos de prova do ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) a respeito do tubo sem costura.

Fonte: O próprio autor.

A Figura 57 mostra uma fotografia e um desenho esquemático dimensional do corpo de provado ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) antes do ensaio.



(a) (b)

Figura 57 - (a) Fotografia e (b) desenho esquemático dimensional do corpo de prova para o ensaio de tração a BTD não ensaiado.

Fonte: O próprio autor.

Os ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) foram conduzidos no Laboratório de Ensaios de H_2S, CO_2 e Corrosividade (LAH_2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em máquina de tração *CORTEST* instalada em sala climatizada com condicionador de ar, em duas configurações distintas de montagem, conforme as condições ambientais dos testes: *i) ensaio ao ambiente de controle*, ou seja, com o material testado submetido ao ar atmosférico, à T_{amb}; e *ii) ensaio ao meio corrosivo*, quando o material é posto em contato com determinada solução de teste indicada na norma NACE TM0177 (2016) para o ensaio, além de outros requisitos, tais como àqueles indicados na norma ISO 15156-3:2020, apresentados anteriormente na Tabela 6, de modo a simular as situações a que os materiais poderão estar submetidos quando em operação. Os parâmetros de testes empregados nesta pesquisa para o ensaio de tração sob BTD estão apresentados na Tabela 7. Os ensaios realizados em ambos os ambientes de teste foram conduzidos em duplicata para cada condição de material.

Tabela 7 - Parâmetros de teste empregados nos ensaios de tração sob BTD.

Parâmetros de Teste	**Ambiente de controle**	**Meio corrosivo**
	Ar atmosférico	Solução de teste C (NACE TM0177 (2016))
Pressão Parcial de H_2S – (pH_2S), kPa [psi]	N/A	20 [3,0]
Pressão Parcial de CO_2 – (pCO_2), kPa [psi]	N/A	80 [11,6]
Pressão Total – *pTotal*, kPa [psi]	N/A	100 [14,5]
Cl^-, g/l	N/A	72,8
Temperatura do meio – (T_{meio}), ºC	25 ± 2	80 ± 2
pH	N/A	3,5
Razão Volume/Área, ml/cm^2	> 20	
Taxa de carregamento, s^{-1}	2,54 x 10^{-6}	

Fontes: Van Gelder et al. (1987); NACE TM0177 (2016); ISO 15156-3:2020.

Os corpos de prova usinados nas dimensões definitivas foram previamente submetidos às operações de limpeza em detergente e água corrente, além de banho de ultrassom durante 10 min em álcool isopropílico, e posterior secagem ao ar frio por 5 min.

Para o ensaio ao ar atmosférico, cada corpo de prova foi montado na máquina de teste, conforme a configuração da Figura 58, e depois submetido ao ensaio de tração propriamente dito à T_{amb} com taxa de carregamento de 2,54 x 10^{-6} s^{-1} até a ocorrência do rompimento da peça. Em seguida, o corpo de prova rompido foi retirado da máquina e limpo com água corrente e detergente neutro e enxague em álcool isopropílico e secagem em secador de amostras, para torná-lo pronto à observação das superfícies de fratura em MEV e estereoscopia.

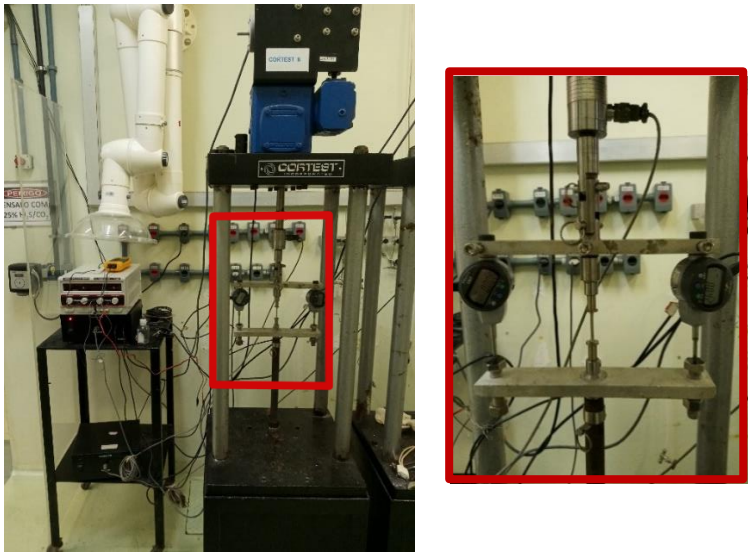


Figura 58 - Montagem do ensaio de tração sob BTD ao ar atmosférico, destacando-se a disposição do corpo de prova no referido ensaio.

Fonte: O próprio autor.

Para o ensaio ao meio corrosivo, cada corpo de prova foi montado segundo a mostrado na Figura 59, o qual permanece ao longo de todo o ensaio no interior de uma autoclave fabricada em hastelloy C-276, acoplado a um sistema de aquecimento e com acesso à solução de teste.

Na definição do meio corrosivo indicado na Tabela 7, a solução de Teste C da norma NACE TM0177 (2016), composta de solução aquosa de 0,4 g/l (5 mM) de Acetato de Sódio (CH_3COONa) e 120000 ppm (120 g/l) de Cloreto de Sódio (NaCl), correspondente à concentração de 72,8 g/l do íon Cloreto (Cl^-), em água destilada Tipo IV especificada na norma ASTM D1193-06 (2018), foi a adotada nos ensaios.

A mistura de gases utilizada nos ensaios ao meio corrosivo foi a de 20% H_2S/CO_2 (balanço) com uma pressão total de 1 bar(a) (100 kPa ou 14,5 psia) e pressões parciais de H_2S (pH_2S) e de CO_2 (pCO_2) de, respectivamente, 20 kPa (0,2 bar(a) ou 3,0 psia) e 80 kPa (0,8 bar(a) ou 11,6 psia), considerando-se os limites superiores impostos ao material, conforme apresentado na Tabela A.25 da norma ISO 15156-3:2020 (Vide Anexo C).

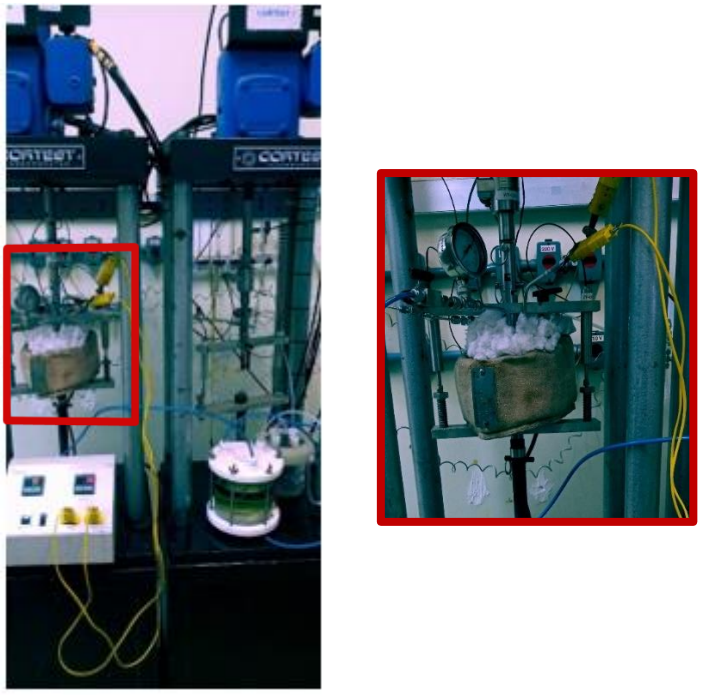


Figura 59 - Montagem do ensaio de tração sob BTD ao meio corrosivo, destacando-se a disposição do corpo de prova no interior de uma autoclave em *hastelloy* C-276, com sistema de aquecimento acoplado e acesso à solução de teste.

Fonte: O próprio autor.

O pH adotado para a solução de teste do ensaio foi 3,5. A seleção do par pH da solução de teste *vs* pH_2S empregada na pesquisa, a qual define a severidade do meio corrosivo, está representado na Figura 60.

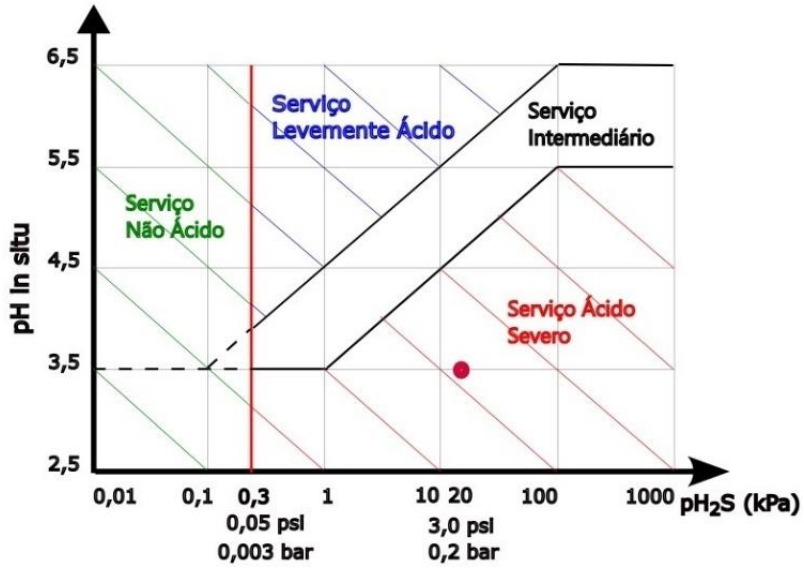


Figura 60 - Gráfico de pH do meio *vs* pressão parcial de H_2S (pH_2S) mostrando as regiões de severidade ambiental, com destaque para o ponto indicativo das condições adotadas na pesquisa como meio corrosivo (pH 3,5 e pH_2S de 20 kPa).

Fonte: Cao, He e Gao (2017) (adaptada).

Ainda para o ensaio ao meio corrosivo, após as medições iniciais de pH do meio corrosivo e eventuais ajustes desse parâmetro por meio de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 37%, houve os procedimentos de desoxigenação da célula de ensaio, das linhas de gases e da solução de teste durante 1 h, de modo a viabilizar a transferência da solução de teste para a célula de ensaio. Antes do ensaio propriamente dito, realizou-se, nessa ordem, pré-aquecimento da autoclave à temperatura de 60 ºC, saturação da solução de ensaio com a presença da mistura de gases de teste por 1 h à vazão de aproximadamente 100 ml/min, e finalmente aquecimento constante a 80 ºC, com redução do borbulhamento para aproximadamente 30 bolhas/min. A temperatura de teste de 80 ºC foi escolhida em linha com os resultados de Van Gelder et al. (1987).

Após determinar os parâmetros de teste, preparar e montar cada corpo de prova na máquina de tração na configuração previamente definida conforme o ambiente analisado, o ensaio se inicia de fato com a aplicação e a manutenção da taxa de carregamento considerada previamente até ocorrer a ruptura do corpo de prova ensaiado.

Ao final de cada ensaio, procedeu-se com a retirada e a limpeza do corpo de prova rompido utilizando-se de escova de cerdas macias em água corrente e detergente neutro, além de rinso com álcool isopropílico e secagem em secador de amostras, visando a preservação das superfícies fraturadas, as quais em seguida, foram observadas em estereoscópio e em microscópio eletrônico de varredura.

Além do exame visual, de modo a evidenciar possíveis trincamentos e superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados observados por microscopia, outras medidas de propriedades mecânicas obtidas por meio das curvas de tração *vs* deformação (de engenharia e real) do ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) também são consideradas, a exemplo da tensão limite de escoamento e da tensão limite de resistência, bem como os parâmetros que determinam a ductilidade do material, ao serem comparados os corpos de prova submetidos ao meio corrosivo e ao ar atmosférico, destacando-se: i) Deformação Plástica Total (ε_P); e ii) Redução de Área (RA) (NACE TM0198 (2020)).

As Equações 46-49 foram utilizadas para efetuar os cálculos dos parâmetros $R\ \varepsilon_P(\%)$, $R\ RA$ (%), $R\ \varepsilon_T$ (%), $R\ Área\ \sigma \times \varepsilon$ (%), respectivamente, em cada uma das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Simulações Termodinâmicas e Análises microestruturais

5.1.1 Simulações Termodinâmicas

Um diagrama de equilíbrio de fases do AISD UNS S39274 simulado termodinamicamente entre 1000 e 1500 ºC, com dois destaques: *i) % fases até 70% entre 1000 e 1200 ºC; ii) % fases até 0,10% entre 1000 e 1500 ºC)*, por meio do *software JMatPro*®, é mostrado na Figura 61. A temperatura simulada na qual há a fração volumétrica "igual" entre as fases ferrita (δ) e austenita (γ) é em torno de 1115 ºC, diferentemente de resultados experimentais, aos quais demonstrarão posteriormente que esse equilíbrio de fases tender a ocorrer pouco acima de 1150 ºC. Uma possibilidade dessa discrepância ocorrer decorre de uma distribuição desigual de elementos entre o simulado e o experimental, ou em razão da presença de inclusões (Liu et al., 2020).

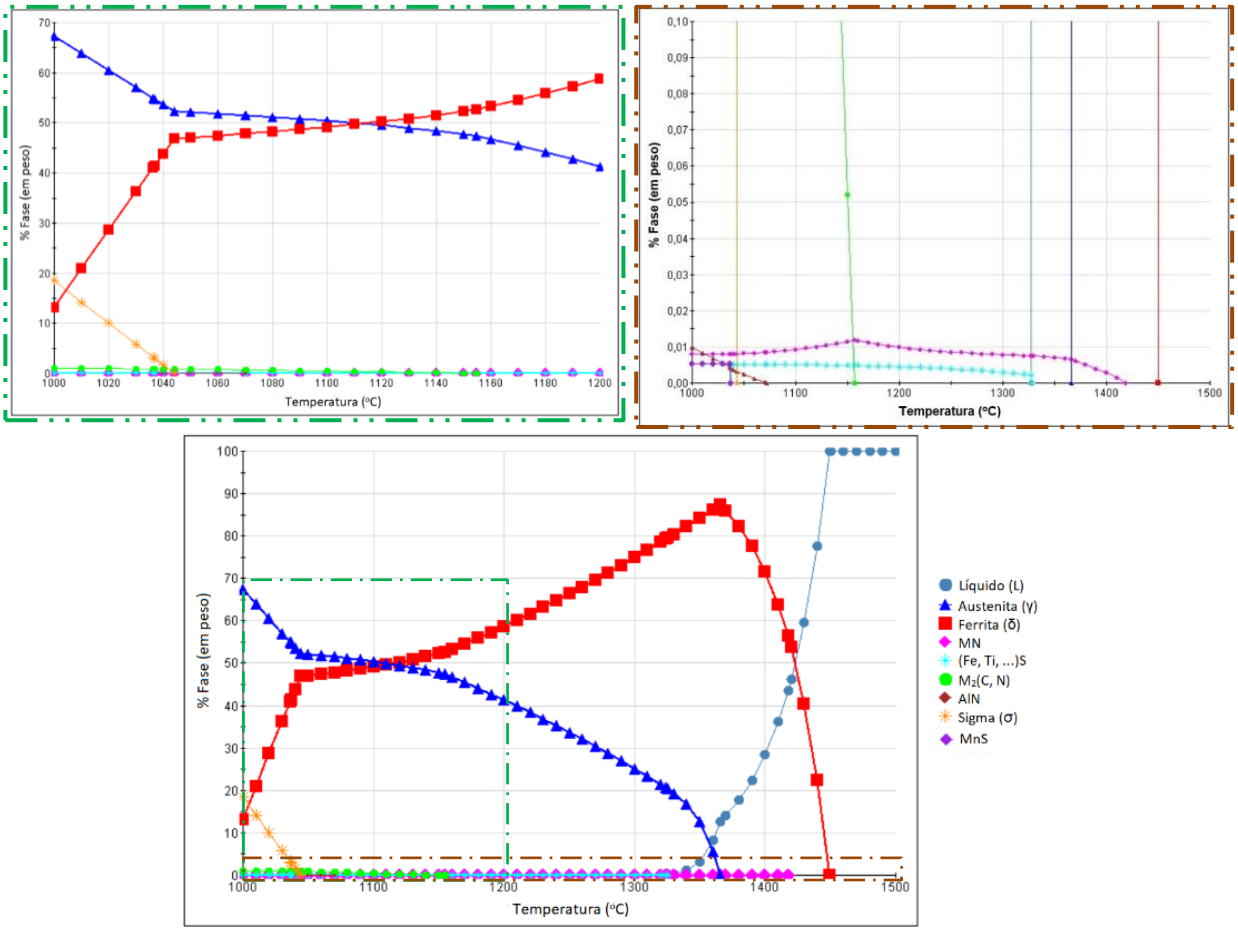


Figura 61 – Simulação termodinâmica com o *software JMatPro*® da fração de fases em função da temperatura para o material UNS S39274 entre 1000 e 1500 ºC, com dois destaques: i) % fases até 70% entre 1000 e 1200 ºC; ii) % fases até 0,10% entre 1000 e 1500 ºC.

Fonte: O próprio autor.

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados de simulações termodinâmicas, obtidos, respectivamente, por meio dos *softwares JMatPro*® e *Thermo-Calc*®.

Tabela 8 - Frações (em peso) de fases entre 1000 e 1200 ºC obtidas por simulação termodinâmica (*software JMatPro*®).

Temp. (ºC)	% Fases (em peso)						
	Ferrita (δ)	Austenita (γ)	Sigma (σ)	$M_2(C,N)$	MN	AlN	(Fe,Ti, ...)S + MnS
1000	13,13	67,82	17,70	1,3100	0,0138	0,02640	0,00691
1050	46,48	52,32	0,00	1,1700	0,0139	0,00615	0,00678
1100	48,58	50,79	0,00	0,6000	0,0157	0,00000	0,00663
1150	51,69	48,24	0,00	0,0453	0,0189	0,00000	0,00637
1200	58,19	41,79	0,00	0,0000	0,0162	0,00000	0,00589

Fonte: O próprio autor.

Tabela 9 - Percentuais de fases, teores de elementos (%peso) e valores de $PREN_W$ de fases entre 1000 e 1200 ºC, utilizando-se simulação termodinâmica (*software Thermo-Calc®).*

Temp. (ºC)	Fase	% Fase	Composição Química (% peso)							$PREN_W$
			Cr	Ni	Mo	W	N	C	Fe	
1000	Ferrita (δ)	7,48	27,026	4,226	2,996	1,699	0,0225	0,0067	Balanço	40,08
	Austenita (γ)	73,84	22,641	7,672	1,878	1,004	0,3430	0,0403	Balanço	35,98
	Sigma (σ)	18,68	31,956	8,255	4,522	3,458	0,0000	0,0000	Balanço	52,58
1050	Ferrita (δ)	41,88	26,638	4,682	3,903	2,143	0,0314	0,0079	Balanço	43,56
	Austenita (γ)	56,43	23,202	8,133	2,460	1,314	0,4272	0,0476	Balanço	40,32
	Sigma (σ)	1,69	30,522	9,982	5,604	3,742	0,0000	0,0000	Balanço	55,19
1100	Ferrita (δ)	49,06	26,271	4,975	3,935	2,136	0,0416	0,0088	Balanço	43,45
	Austenita (γ)	50,94	23,310	8,223	2,506	1,364	0,4641	0,0512	Balanço	41,26
1150	Ferrita (δ)	54,38	25,936	5,250	3,828	2,058	0,0546	0,0099	Balanço	42,84
	Austenita (γ)	45,62	23,369	8,274	2,467	1,369	0,4990	0,0549	Balanço	41,75
1200	Ferrita (δ)	60,89	25,630	5,522	3,718	1,986	0,0712	0,0113	Balanço	42,31
	Austenita (γ)	39,11	23,453	8,317	2,428	1,375	0,5424	0,0598	Balanço	42,41

$PREN_W = \%Cr + 3{,}3 \cdot (\%Mo + 0{,}5 \cdot (\%W)) + 16 \cdot (\%N)$

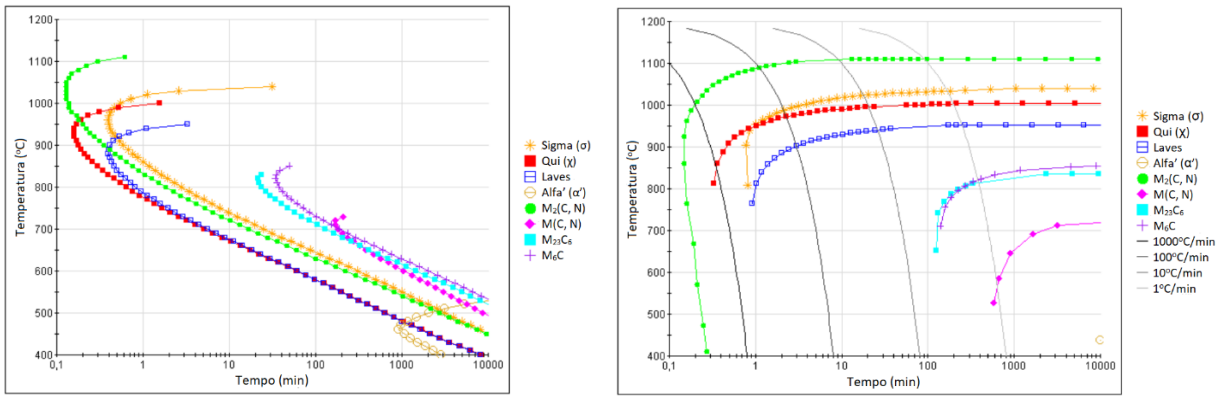
Fonte: o próprio autor.

A Tabela 8 mostra as frações (em peso) das fases encontradas nessas temperaturas, com destaque para a δ e para a γ, simuladas com o *software JMatPro*®, percebendo-se que à medida que ocorre aumento de temperatura a fração volumétrica de δ sobe, enquanto a da γ tende a cair, em linha com o estabelecido no diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 61. Além das fases de equilíbrio também se verificou concentrações de outras fases, tais como σ, nitretos e carbonitretos de cromo (MN e M_2(C, N), onde M = Cr), bem como sulfetos (traços).

A simulação em *software Thermo-Calc*® por sua vez mostrou os teores dos elementos presentes nas fases δ, γ e σ conjuntamente com dados de fração volumétrica e de $PREN_W$

dessas fases está mostrada na Tabela 9. Observou-se que a fração volumétrica das fases de equilíbrio seguiu o mesmo comportamento daquele demonstrado na Tabela 8 e na Figura 61, ou seja, um aumento no teor de δ e uma redução gradual no teor de γ com o incremento das temperaturas, bem como alto teor de fase σ na temperatura de 1000 ºC, ainda com resquício dessa fase na temperatura subsequente (1050 ºC). Nesta simulação não foram percebidas nitretos e carbonitretos de cromo, provavelmente por estarem "mascarados" nas fases de equilíbrio. Um ponto que merece destaque, e que pode ser observado na Tabela 9, é o efeito da fase σ na diminuição do PRENw das fases δ e γ, observa-se que a presença da fase σ diminui significativamente a resistência a corrosão por pites dessas fases, fato que pode ser atribuído à grande presença de Mo e Cr na fase deletéria.

Nas Figuras 62 (a-b) são apresentadas, respectivamente, as curvas tempo-temperatura-transformação (TTT) e as curvas de resfriamento contínuo (CCT) simuladas para o material (UNS S39274), de modo que a taxa de resfriamento do material tratado termicamente acima de 1000 ºC torna-se um fator primordial para a precipitação de fases.



(a) (b)

Figura 62 - (a) Curvas Tempo-Temperatura-Transformação (TTT); e (b) Curvas de Resfriamento Contínuo (CCT) do material UNS S39274 simuladas no *software JMATPro*®.

Fonte: O próprio autor.

5.1.2 Análises Microestruturais

5.1.2.1 Microscopias Óptica, Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas do AISD UNS S39274 deformado "como recebido" (DEF-CR) e solubilizados a 1050, 1100 e 1150 ºC (SOL-1050; SOL-1100; SOL-1150) são mostrados nas Figuras 63 (a-d). Em todas essas amostras percebeu-se a natureza duplex do material, contendo a δ como fase contínua ao longo de toda a estrutura e a γ como que em "ilhas" ou "tiras" dispersas na região ferrítica.

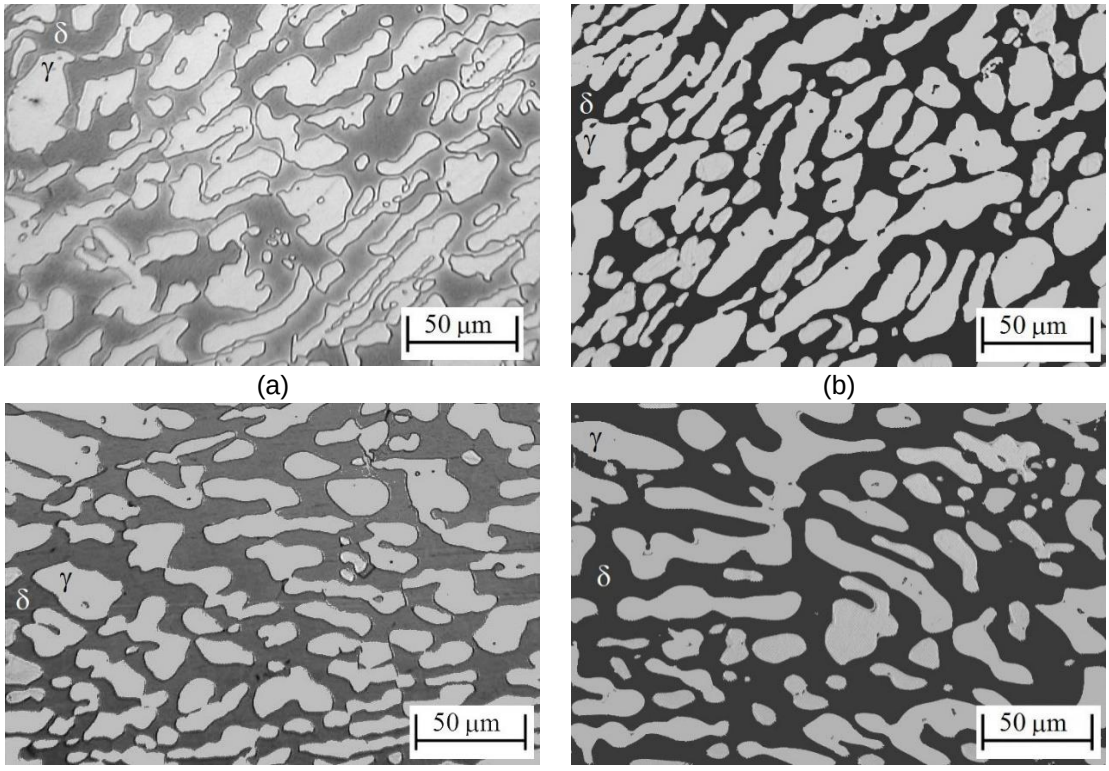


Figura 63 - Micrografias utilizadas na quantificação das fases de equilíbrio no plano transversal do eixo do tubo: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Ataque metalográfico: Beraha modificado. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

As porcentagens das fases δ e γ das amostras medidas por metalografia quantitativa estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Porcentagens das fases de equilíbrio por metalografia quantitativa no plano transversal do eixo do tubo.

Material	**Teor de Fases (%)**		**Precisão Relativa (%RA) (Norma ASTM E562)**
	Ferrita (δ)	**Austenita (γ)**	
DEF-CR	43,9 ± 7,2	56,1 ± 7,2	11,80
SOL-1050	39,2 ± 8,5	60,8 ± 8,5	15,58
SOL-1100	47,6 ± 5,1	52,4 ± 5,1	7,68
SOL-1150	48,8 ± 4,9	51,3 ± 4,9	7,22

Fonte: O próprio autor.

A Figura 64 mostra um comparativo dos resultados de frações volumétricas de δ e γ das condições solubilizadas extraídos das Tabelas 9 e 10.

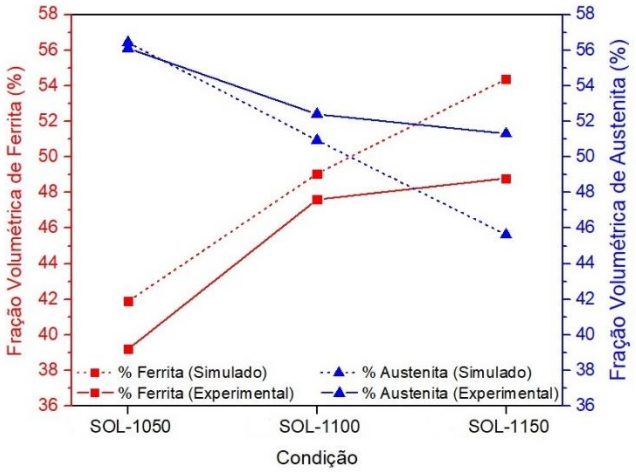


Figura 64 - Gráfico comparativo de frações volumétricas das fases de equilíbrio em cada condição de solubilização a partir dos dados das Tabelas 9 e 10.

Fonte: O próprio autor.

Os valores experimentais de frações volumétricas das fases de equilíbrio (Tabela 10) diferem ligeiramente dos valores previstos (simulados) para as mesmas temperaturas de solubilização (Tabelas 8 e 9), contudo seguem a mesma tendência de aumento de teor de δ com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Os teores de δ encontrados são aceitos pela maioria das normas internacionais para aços inoxidáveis superduplex, a exemplo da NORSOK M-630 (2020) (35-55% δ) e ISO 15156-3:2020 (35-65% δ), todavia valores inferiores a 40,0% de δ, tal como aconteceu com a amostra SOL-1050, devem ser evitados. Além disso, o tratamento da solubilização a 1050 ^{o}C também resultou na simulação de traços de fase σ deletéria (1,69%, de acordo com a Tabela 9), embora essa fase não tenha sido detectada por microscopia óptica em nenhuma das amostras analisadas. Na Tabela 10, os dados de precisão estatística, segundo a norma ASTM E562-19e1 (2019), em que quanto maior o valor de %RA (*relative accuracy*) maior a necessidade de campos de medição, mostraram que as condições SOL-1100 e SOL-1150 obtiveram os resultados mais favoráveis para esse parâmetro.

Os resultados de simulações termodinâmicas (Tabela 8 (*JMatPro*®) e Tabela 9 (*Thermo-Calc*®)) a 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 ^{o}C demonstraram que a fase σ pode estar presente em torno de 1000 a 1050 ^{o}C. A consequência dessa fase deletéria é uma forte fragilização do material, acarretando danos irreparáveis nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (Lippold; Kotecki, 2005; Colpaert, 2018). Segundo a análise termodinâmica, a dissolução completa da fase σ ocorreu entre 1050 e 1100 ^{o}C para o aço estudado. No entanto, de acordo com a norma ASTM A790/A790M-20 (2020), a faixa de temperaturas para solubilizar o AISD UNS S39274 é entre 1025 e 1125 ^{o}C, significando que solubilizações em temperaturas mais baixas podem resultar em microestrutura com remanescência de fase σ indesejável.

Os teores de δ e %N de equilíbrio aumentam com a temperatura de 1000 a 1200 ^{o}C, conforme mostrado na Tabela 9. A respeito do N, decorrente da forte partição desse elemento

entre a γ e a δ, a maior parte dele se concentra no interior da γ, porém com a supressão dessa fase à medida que se aumenta a temperatura, a δ tenderá a tornar-se supersaturada desse elemento (Ramirez; Brandi; Lippold, 2004). Analisando as três temperaturas selecionadas para a solubilização neste trabalho (1050, 1100 e 1150 ^{o}C), o %N de equilíbrio na fase δ aumentou de 0,0313 para 0,0546%. É razoável supor que o encharcamento (*soaking*) por 40 min durante a solubilização seja suficiente para atingir o equilíbrio nas altas temperaturas do tratamento térmico. A solubilidade do N cai vertiginosamente com o resfriamento a baixas temperaturas, e a "têmpera" com água não pode evitar a precipitação dos chamados nitretos de cromo de têmpera (*quenched-in chromium nitrides*) (Perren et al., 2001; Knyazeva; Pohl, 2013b; Pettersson et al., 2019). O termo "têmpera" é aqui utilizado entre aspas, com ressalvas, pois se trata de um tratamento térmico de solubilização (alta taxa de resfriamento); e não da têmpera propriamente dita, visto que não ocorre transformação martensítica.

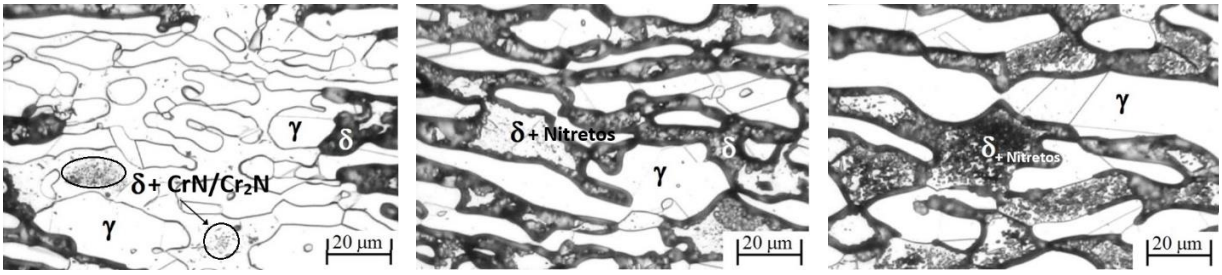
Nessas condições, com o teor de δ mais alto, sob condições de resfriamento rápido, favorece-se uma intensa precipitação de nitretos de cromo intragranulares na fase δ durante o resfriamento, uma vez que o limite de solubilidade da δ é excedido e o N não dispõe de tempo suficicente para se particionar na γ, fazendo com que parte desse elemento permaneça "preso" no interior do grão ferrítico. Como o equilíbrio de fases nos aços inoxidáveis superduplex depende muito da difusão dos elementos, o N é um elemento-chave para se manipular o equilíbrio de fases sob condições de resfriamento do material. Isso ocorre pois, em geral, os elementos de liga nesses aços são átomos substitucionais volumosos, de modo que eles possuem taxas de difusão baixas. Por outro lado, o C e o N, exceções à essa regra, são átomos intersticiais pequenos, e possuem taxas de difusão muito mais altas em temperaturas iguais ou superiores às temperaturas normais de solubilização até o limite de temperatura de "solvus" da δ, ou seja, são bastante móveis na microestrutura em temperaturas nas quais os elementos substitucionais têm difusividade extremamente baixa. O C, todavia, é indesejável, devido aos efeitos adversos sobre a resistência à corrosão (especialmente de risco de sensitização), procurando-se mantê-lo na concentração menor possível (Lippold; Kotecki, 2005).

A respeito dos nitretos e carbonitretos de cromo listados na Tabela 8, a soma dos teores deles encontra-se maior em temperaturas mais baixas entre 1000 e 1050 ^{o}C, o que do ponto de vista cinético soa contraditório, conforme mostrado nas curvas TTT e CCT apresentadas na Figura 62, haja visto que se espera a precipitação de nitretos de cromo de têmpera em casos de temperatura mais altas (Ramirez; Brandi; Lippold, 2004). Entretanto, para que esses nitretos intragranulares da fase ferrítica se destaquem torna-se necessário um resfriamento rápido; e os dados da Tabela 8 mostram uma simulação em cenário de equilíbrio, ou seja, de teores de nitretos e carbonitretos de cromo em condição isotérmica para cada temperatura de solubilização considerada, e neste caso, provavelmente se trate de nitretos isotérmicos, termicamente estáveis. A precipitação intergranular dos nitretos foi favorecida ao longo dos

contornos δ/γ e δ/δ, em virtude da maior difusão do N da δ para a γ (Sathirachinda et al., 2011; Bettini et al., 2014; Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015).

A precipitação das partículas de nitretos de cromo pode ser qualitativamente avaliada por meio de microscopias ópticas, confocal e MEV, contudo é inviável quantificar precisamente esses nitretos no interior dos grãos ferríticos com essas técnicas, embora haja metodologias diretas ou indiretas para essa hercúlea missão, não sendo consideradas nesta pesquisa.

A comparação entre as Figuras 65 (a-c) mostra qualitativamente que o aumento da temperatura da solubilização promove o aumento no quantitativo de nitretos de cromo intragranulares após o resfriamento. Sabendo-se que o ataque eletrolítico com solução aquosa de 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ é capaz de corroer áreas com nitretos de cromo, e que o nível de corrosão localizada depende dos parâmetros adotados, tais como tensão e tempo de ataque, fixando-se a tensão de 9,0 V e o tempo de 60 s, observou-se que a amostra SOL-1150 apresentou todos os grãos de δ atacados, enquanto a amostra SOL-1050 possuiu apenas alguns grãos ferríticos corroídos, e a amostra SOL-1100 demonstrou um comportamento intermediário.

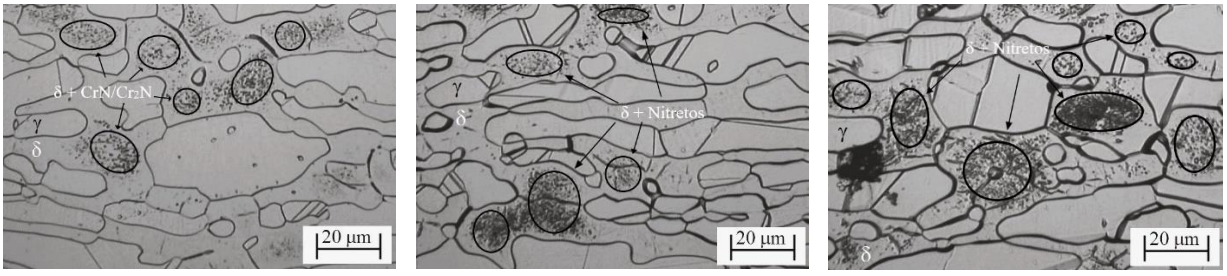


(a) (b) (c)

Figura 65 - Microestruturas das amostras na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s): (a) SOL-1050; (b) SOL-1100; (c) SOL-1150. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

As Figuras 66 (a-c) apresentam imagens da amostra SOL-1100 atacada eletroliticamente em solução aquosa de 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ com tensão de 9,0 V durante 30, 60 e 90 s, respectivamente. O aumento do tempo de ataque da superfície causou um aumento do ataque localizado no interior dos grãos de δ, bem como nos contornos desses grãos.

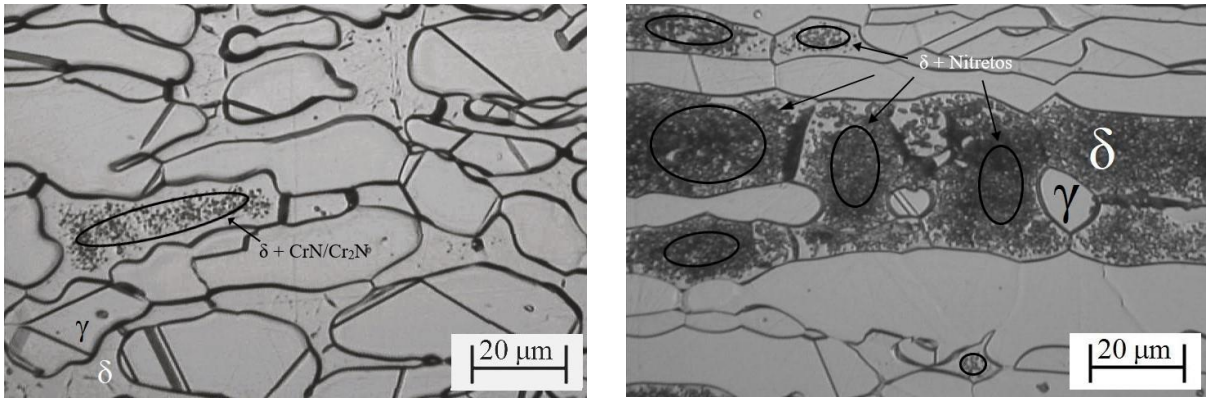


(a) (b) (c)

Figura 66 - Microestruturas da amostra SOL-1100 na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico em solução aquosa de 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 9,0 V: (a) 30 s; (b) 60 s; (c) 90 s. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

As Figuras 67 (a-b) comparam as microestruturas das amostras SOL-1050 e SOL-1150 atacadas eletroliticamente em solução aquosa de 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ com tensão de 9,0 V durante 60 s.

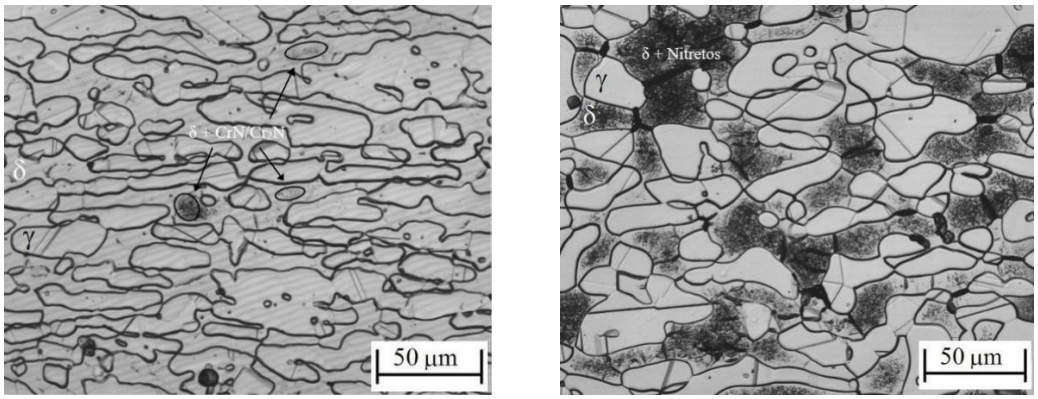


(a) (b)

Figura 67 - Microestruturas das amostras na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s): (a) SOL-1050; (b) SOL-1150. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

Outras comparações de microestruturas estão apresentadas nas Figuras 68 (a-b) e 69, em microscocopia confocal; e nas Figuras 70 (a-d), em MEV, as quais todas as amostras analisadas foram submetidas ao ataque eletrolítico em solução aquosa de 10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s. Observou-se, qualitativamente, que a ação corrosiva no ataque eletrolítico com ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) decorrente à precipitação de nitretos de cromo aumentou com o aumento da temperatura da solubilização de 1050 a 1150 ºC. Na amostra SOL-1050, apenas alguns grãos ferríticos e contornos de grão δ/δ foram atacados, enquanto o oposto aconteceu em SOL-1150, em que todos os grãos ferríticos e muitos contornos de grão δ/δ e de interfaces de fases δ/γ foram corroídos. Em geral, os grãos austeníticos não sofreram corrosão causadas pelo ataque eletrolítico.



(a) (b)

Figura 68 - Microestruturas das amostras na seção transversal ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s): (a) SOL-1050; (b) SOL-1150. Microscopia confocal.

Fonte: O próprio autor.

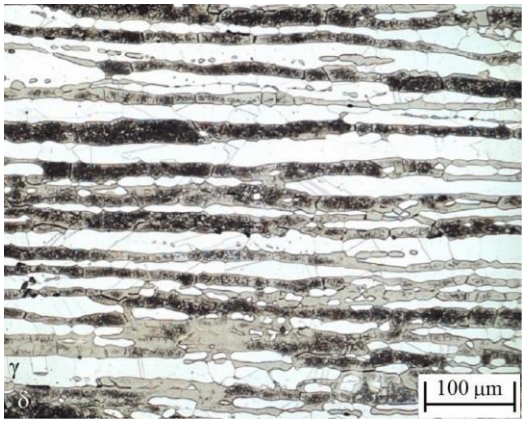


Figura 69 - Microestruturas da amostra SOL-1150 na seção tangencial ao eixo do tubo, reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s). Microscopia confocal.

Fonte: O próprio autor.

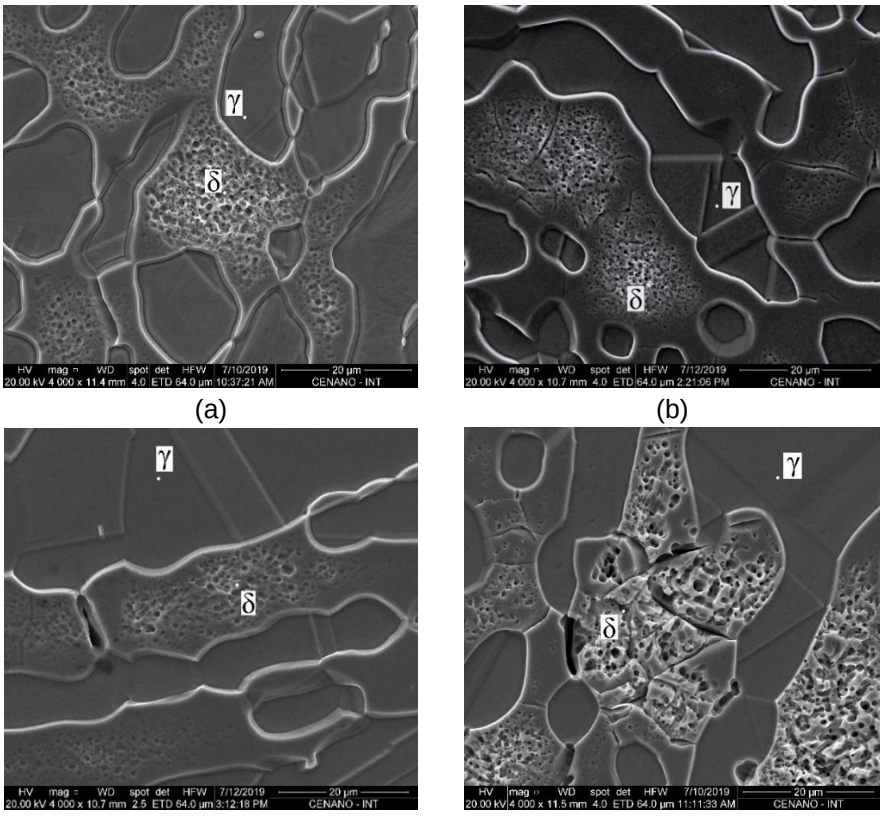


Figura 70 - Microestruturas reveladas por ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s) em superfícies do plano transversal das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. MEV com elétrons secundários.

Fonte: O próprio autor.

O ataque eletrolítico (10% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 9,0 V; 60 s) provocou intenso ataque da δ onde os nitretos de cromo se precipitaram, acarretando-se numerosos orifícios (*holes*) ou covas (*dimples*), como observado nas imagens de MEV das Figuras 70 (a-d). Os contornos de grão e de sub-grãos da δ também sofreram fortemente esses danos causados pelo ataque eletrolítico.

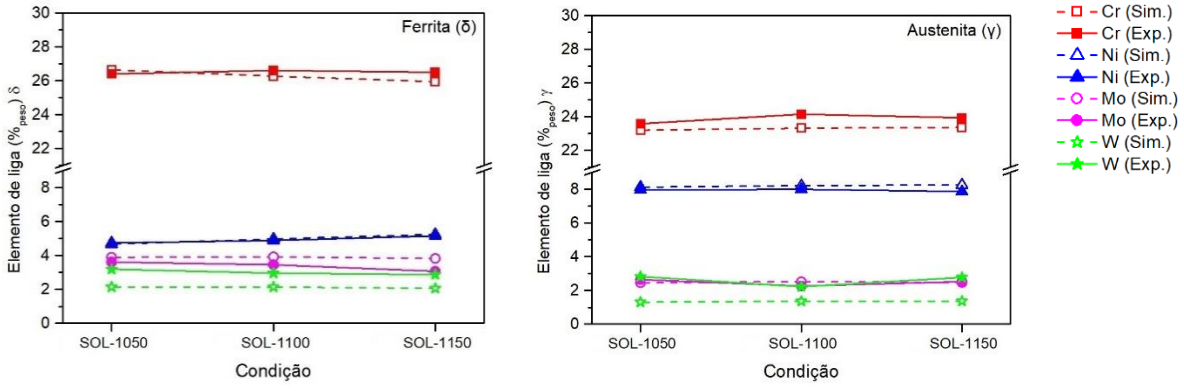
Nas condições das Figuras 70 (a-d) foram realizadas microanálises semiquantitativas de elementos químicos de pontos das fases δ e γ, por meio do detector de raios-X de EDS acoplado ao MEV, com resultados mostrados na Tabela 11. Uma limitação importante da espectroscopia por dispersão de energia é quanto aos elementos detectáveis, aos quais somente podem ser considerados aqueles com número atômico (Z) > 11, ou seja, a partir do Mg (Z = 12), de modo que B, C, N, O e F, por exemplo, não são considerados na técnica, requerendo-se para tais elementos recorrer a outras opções, a exemplo dos detectores de raios-X característicos por dispersão em comprimento de onda (WDS) (Dedavid; Gomes; Machado, 2007).

Tabela 11 - Microanálises semiquantitativa de elementos químicos de pontos das fases γ e δ, obtidos por detector de raios-X de EDS acoplado ao MEV.

Material	**Fase**	**Teores de Elementos Químicos (% peso)**					
		Cr	**Ni**	**Mo**	**W**	**Si**	**Fe**
DEF-CR	Austenita (γ)	23,75	7,85	2,45	2,17	0,78	Balanço
	Ferrita (δ)	26,00	5,12	3,71	3,42	1,13	
SOL-1050	Austenita (γ)	23,58	7,97	2,65	2,82	0,45	
	Ferrita (δ)	26,40	4,75	3,62	3,19	0,36	
SOL-1100	Austenita (γ)	24,14	8,00	2,27	2,22	0,37	
	Ferrita (δ)	26,60	4,89	3,46	2,96	0,38	
SOL-1150	Austenita (γ)	23,93	7,87	2,52	2,77	0,89	
	Ferrita (δ)	26,50	5,16	3,07	2,88	0,92	

Fonte: O próprio autor.

As Figuras 71 (a-b) e 72 apresentam, respectivamente, um compilado de resultados de teores de elementos de liga (Cr, Ni, Mo e W) (% em peso) de cada uma das fases γ e δ, e de coeficientes de partição $\left(K_i^{\delta/\gamma}\right)$ dos mesmos elementos de liga (*i*) entre as fases δ e γ, nas condições de solubilização 1050, 1100 e 1150 ºC do material, a partir de dados simulados da Tabela 9 e de dados experimentais da Tabela 11.



(a) (b)

Figura 71 - Teores de elementos de liga (Cr, Ni, Mo, W) (%peso) nas fases em função da temperatura de solubilização obtidos por simulação *Thermo-Calc*® (linha tracejada) e por técnicas experimentais (linha contínua): (a) δ; (b) γ.

Fonte: O próprio autor.

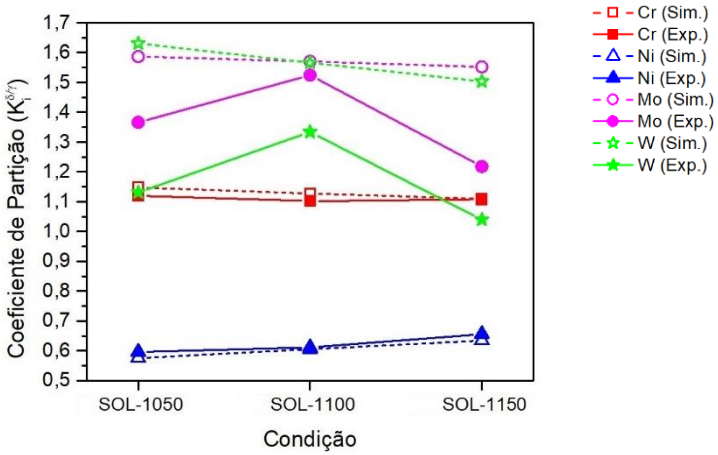


Figura 72 - Coeficientes de partição dos elementos de liga *i* (Cr, Ni, Mo e W) entre as composições químicas nas fases δ e γ em função da temperatura de solubilização obtidos por simulação *Thermo-Calc*® (linha tracejada) e por técnicas experimentais (linha contínua).

Fonte: O próprio autor.

A distribuição dos elementos de liga em cada uma das fases de equilíbrio segue essencialmente os princípios da solubilidade, sendo mais significativo quanto menor a temperatura e maior o tempo de tratamento térmico; e decorrente aos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos no interior da estrutura cristalina, elementos tais como C e N possuem até duas ordens de magnitude de solubilidade superiores na estrutura CFC do que na estrutura CCC (máximas solubilidades de C e N nas fases δ e γ, respectivamente, 0,03 % em peso e 2,1 % em peso (C), e 0,1% em peso e 2,8% em peso (N)). As máximas solubilidades de outros elementos de liga nas fases δ e γ, respectivamente, são: Cr (CCC) 100% em peso e 12,5% em peso; Ni (CFC) 6% em peso e 100% em peso; Mo (CCC) 31% em peso e 1,7% em peso; W (CCC) 35% em peso e 4,7% em peso; Mn (CFC) 3,5% em peso e 100% em peso; Cu (CFC) 2,1% em peso e 12% em peso; Si (estrutura cristalina do diamante) 11% em peso e 1,7% em peso (Knyazeva; Pohl, 2013a).

Em função não apenas dos limites de solubilidade dos elementos em estruturas CCC e CFC, especialmente para átomos intersticiais, com as fases ferrítica e austenítica de diferentes composições químicas; mas também influenciado pelos tratamentos térmicos, incluindo-se a temperatura e a duração da solubilização, e as taxas de resfriamento, resfriando-se rapidamente a liga metálica e formando-se posteriormente a γ, a distribuição dos elementos, representado como partição dos elementos de liga, ocorre entre as fases δ e γ, de modo que o enriquecimento de elementos ferritizantes (p.e., Cr, Mo, W) ocorre na δ, enquanto os elementos austenitizantes (p.e., Ni, C, Mn, N, Cu) tendem a se concentrar na γ (Byrne et al., 2004; Lippold; Kotecki, 2005; Tan et al., 2009; Guo et al., 2011; Knyazeva; Pohl, 2013a). De acordo com a Tabela 11 e as Figuras 71 (a-b), a composição química de cada fase variou à medida que se alterou a temperatura de solubilização. De fato, em todas as amostras analisadas percebeu-se que os

teores de elementos ferritizantes estiveram mais concentrados na δ, embora também presentes na γ, com exceção do Si, que na condição solubilizada a 1050 ºC houve uma inversão na distribuição desse elemento, com percentual levemente superior na γ do que na δ, provavelmente decorrente a uma maior proximidade dos limites de solubilidade desse elemento entre as duas fases, em comparação com outros elementos, devendo-se levar em em consideração as limitações da técnica de EDS por MEV, visto que elementos primordiais, tais como C e N não são detectados em função dos menores números atômicos, além da não percepção de outros elementos aos quais na análise química por espectroscopia de emissão óptica foram estabelecidos. Em termos de coeficiente de partição dos principais elementos de liga entre as fases δ e γ, quanto maior permaneceu a temperatura de tratamento térmico, mais uniforme tendeu a ser a partição de Cr, Ni, Mn e Mo, por exemplo, visto que a γ começa a dissolver-se à medida que se transforma em δ (Weisbrodt-Reisch et al., 2006).

Com a elevação da temperatura de solubilização de 1050 a 1150 ºC, ocorreu o incremento da fração volumétrica de δ, conforme mostra a Tabela 10, de modo que se induz a um curto efeito de diluição, nos quais os elementos que formam a δ tendem a serem espalhados por volume maior e consequentemente diluídos, fazendo com que no interior desta fase as concentrações dos elementos ferritizantes se tornem cada vez mais empobrecidas, enquanto os teores de elemento austenitizante remanescente na δ tendem a serem enriquecidos (Lai; Wong; Li, 1995; Tan et al., 2009; Cervo; Ferro; Tiziani, 2010).

Ainda de acordo com os dados da Tabela 11 e das Figura 71 (a-b), os elementos Mo e W (ferritizantes) foram empobrecidos na fase δ, e o Ni (austenitizante) foi enriquecido na mesma fase, ambos com o aumento de temperatura de solubilização, conforme mostrado nas simulações. Entretanto, o Cr, por sua vez, o qual seria esperado pela simulação também um empobrecimento na δ com o aumento de temperatura, esse fato somente aconteceu entre 1100 e 1150 ºC, enquanto entre 1050 e 1100 ºC ocorreu enriquecimento.

A respeito das variações de teores dos elementos na fase γ, o aumento da temperatura de solubilização causou uma redução da fração volumétrica desta fase, conforme mostrado na Tabela 10. No interior da γ, as concentrações de elementos ferritizantes e austenitizantes tendem a disporem apenas de leves aumentos com a temperatura de solubilização.

A partir da Tabela 11 e das Figura 71 (a-b) observou-se que os teores experimentais dos elementos ferritizantes Cr, Mo e tugstênio (W) na fase γ não seguiram exatamente conforme as simulações, de modo que o primeiro elemento sofreu com uma leve queda de teor entre 1100 e 1150 ºC, enquanto os segundo e terceiro obtiveram um alta de teores desses na temperatura mais baixa (1050 ºC) seguido de queda a 1100 ºC e posterior subida a 1150 ºC, porém em um patamar de teores de elementos inferior ao da temperatura de 1050 ºC. O teor de elemento austenitizante Ni, por sua vez, se comparado ao valor simulado, obteve leve queda a 1150 ºC, com valor mais baixo do que o obtido na temperatura de 1050 ºC.

Além de causar efeitos sobre a fração volumétrica e sobre a composição química das fases, a temperatura de solubilização também exerce influência na distribuição, na morfologia e nos tamanhos de grãos ferríticos e austeníticos, de modo que o aumento desse parâmetro pode conduzir a grãos de ambas as fases cada vez maiores, bem como a uma redução da anisotropia da forma deles, tendendo a torná-los mais equiaxiais, quando visualizados no plano transversal (Lai; Wong; Li, 1995; De Lacerda; Cândido; Godefroid, 2015; Forgas Júnior; Otubo; Magnabosco, 2016; Luo et al., 2017).

As imagens das Figuras 73 e 74 apresentam os contornos de fases e de grãos de γ e de δ revelados por ataque eletrolítico com 50% HNO_3 à tensão elétrica de 1,5 V durante 120 s. As imagens foram extraídas a partir de seções dos planos transversal e radial, respectivamente, ao eixo do tubo das amostras, utilizadas essencialmente na metalografia quantitativa de determinações dos tamanhos de grãos (ASTM G) austeníticos e dos espaçamentos entre austenitas, neste último caso, apenas nas imagens da seção do plano radial. A Tabela 12 apresenta os resultados de valores médios de tamanho de grão (ASTM G) da γ e de espaçamento entre austenitas das amostras analisadas.

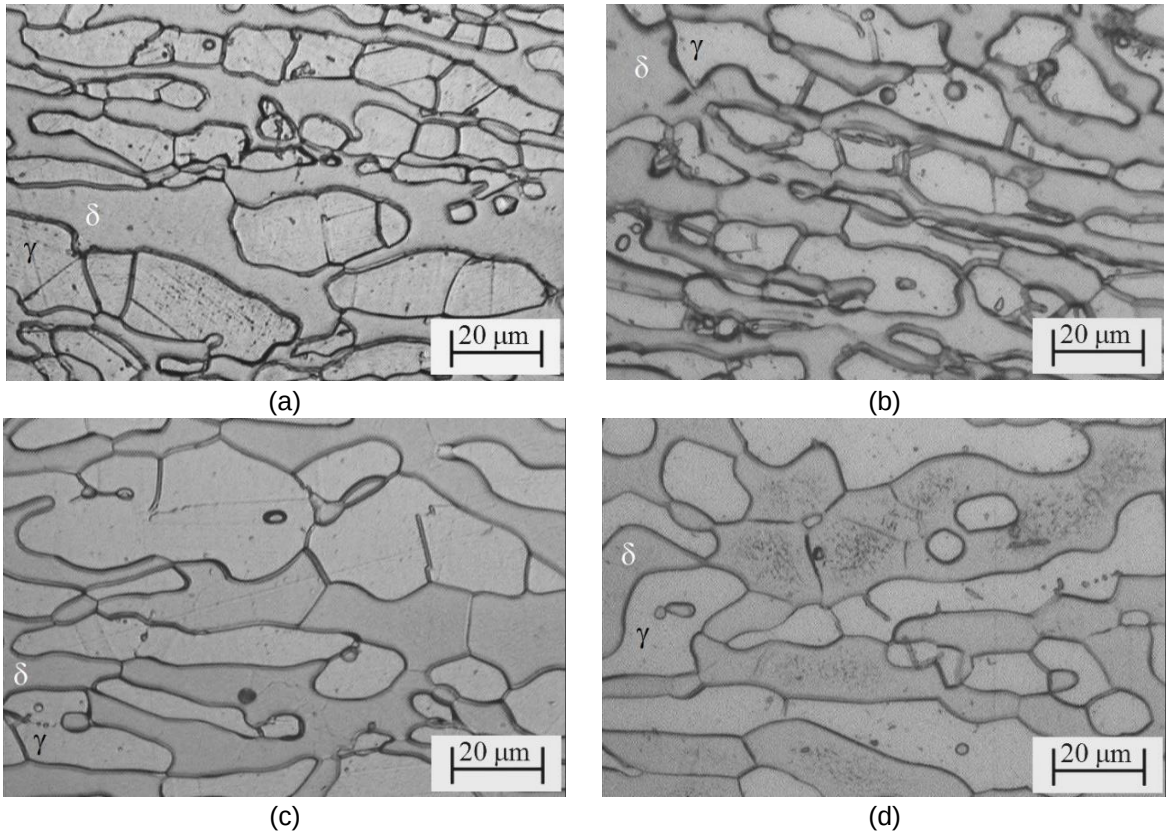


Figura 73 - Microestruturas de contornos de grãos e interfases reveladas por ataque eletrolítico (50% HNO_3; 1,5 V; 120 s) na seção transversal ao eixo do tubo das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

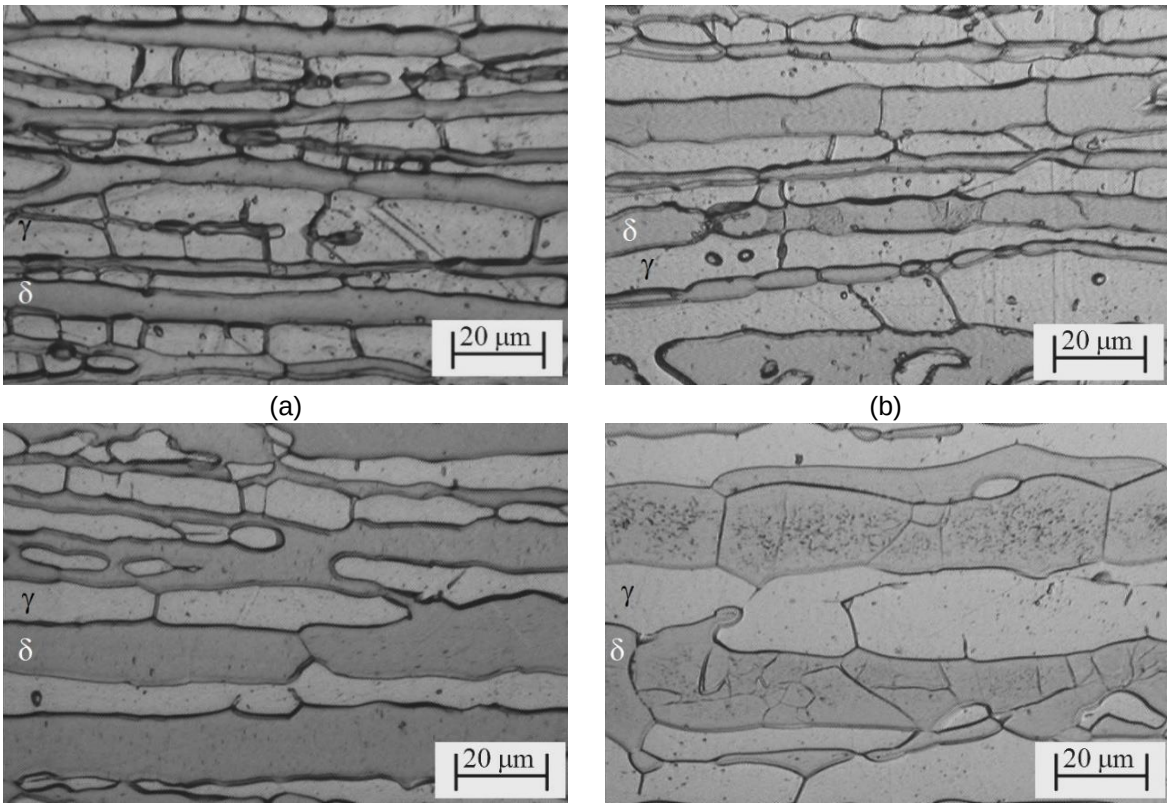


Figura 74 - Microestruturas de contornos de grãos e interfases reveladas por ataque eletrolítico (50% HNO_3;1,5 V; 120 s) na seção radial ao eixo do tubo das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

Tabela 12 - Valores médios de tamanho de grão ASTM G de γ e de espaçamentos entre austenitas a partir de metalografia quantitativa.

Amostra	**Seção do Plano**	**Tamanho de Grão de Austenita (γ)**	**Espaçamento entre Austenitas**
		(ASTM G)	**(μm)**
DEF-CR	Transversal	6,85 ± 0,75	N/A
	Radial	7,47 ± 0,11	8,32 ± 5,77
SOL-1050	Transversal	7,14 ± 0,67	N/A
	Radial	7,31 ± 1,21	6,97 ± 3,58
SOL-1100	Transversal	6,49 ± 0,40	N/A
	Radial	6,04 ± 0,59	8,42 ± 4,49
SOL-1150	Transversal	5,97 ± 0,45	N/A
	Radial	5,35 ± 0,36	12,42 ± 7,40

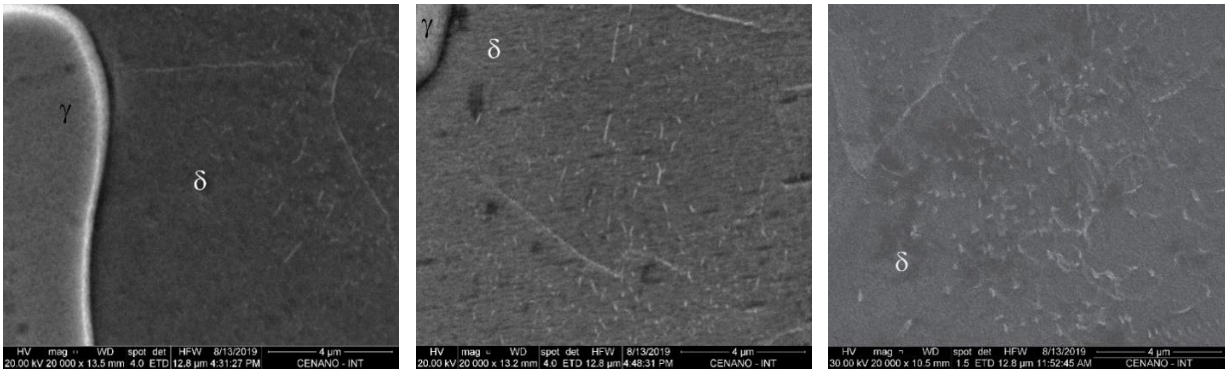
N/A – Não aplicável.

Fonte: O próprio autor.

Os resultados da Tabela 12 indicam que as amostras analisadas dispunham de valores médios de espaçamentos entre austenitas inferiores a 30 μm, de modo a classificá-las como possuidoras de espaçamentos entre austenitas “finos”, segundo a norma DNV DNV-RP-F112 (2019). Entretanto, percebeu-se que, dentre as amostras solubilizadas, os espaçamentos entre austenitas e os tamanhos de grão de γ aumentaram conforme também houve elevação das

temperaturas de solubilização. Combinando-se com os dados simulados e experimentais das Tabelas 9 e 10, respectivamente, nas mesmas condições ocorreram subidas dos teores de δ e quedas dos teores de γ. Também se constataram concentrações simuladas de N crescentes com a temperatura de solubilização, tanto na δ quanto na γ, comparando-as entre si, e sempre as maiores concentrações desse elemento na γ. Esse compilado de resultados demonstrou que as altas taxas de resfriamento do tratamento térmico de solubilização e os espaçamentos de austenitas exerceram efeitos significativos na promoção da precipitação de nitretos nos grãos de δ, especialmente nas maiores temperaturas. Como exemplo, a amostra SOL-1150, na qual os maiores teores de N retidos em maiores frações volumétricas da fase δ com maiores espaçamentos entre austenitas resultaram, qualitativamente, em maior densidade de precipitados de nitretos intragranulares, dispondo-se tanto de nitretos mais grosseiros, distribuídos principalmente como empilhamentos ao longo dos contornos de subgrãos de δ, quanto de nitretos mais finos, encontrados mais facilmente no interior dos grãos. É provável que a variação nos tamanhos dos nitretos seja resultante de uma nucleação heterogênea favorecida em contornos de subgrãos e discordâncias (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015).

As Figuras 75 (a-c) referentes às microestruturas reveladas em ataque eletrolítico (40% HNO_3; 1,1 V; 60 s) na seção transversal ao eixo do tubo das amostras SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150, mostram, pelo menos qualitativamente, que a precipitação de nitreto de cromo na δ aumentou no sentido crescente de 1050 a 1150 ^oC, novamente destacando-se a correlação com maior da concentração de N na fase δ quando a temperatura da solubilização é elevada (Tabela 9).



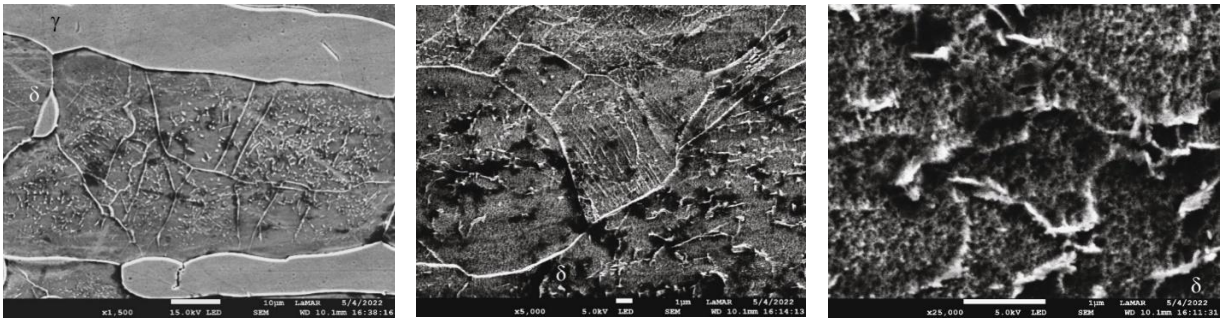
(a) (b) (c)

Figura 75 - Microestruturas reveladas por ataque eletrolítico (40% HNO_3; 1,1 V; 60 s) na seção transversal ao eixo do tubo das amostras: (a) SOL-1050; (b) SOL-1100; (c) SOL-1150. MEV com elétrons secundários.

Fonte: O próprio autor.

As Figuras 76 (a-c) mostram as microestruturas na seção do plano transversal ao eixo do tubo da amostra SOL-1150 reveladas por ataque eletrolítico (50% HNO_3; 1,5 V; 120 s), em diferentes ampliações. É possível observar a presença dos precipitados de nitretos

concentrados no centro dos grãos da fase δ, bem como em contornos de subgrãos no interior dessa fase, com áreas adjacentes aos grãos de γ livres de nitretos.



(a) (b) (c)

Figura 76 - Microestruturas reveladas por ataque eletrolítico (50% HNO_3; 1,5 V; 120 s) na seção transversal ao eixo do tubo da amostra SOL-1150. MEV com elétrons secundários.

Fonte: O próprio autor.

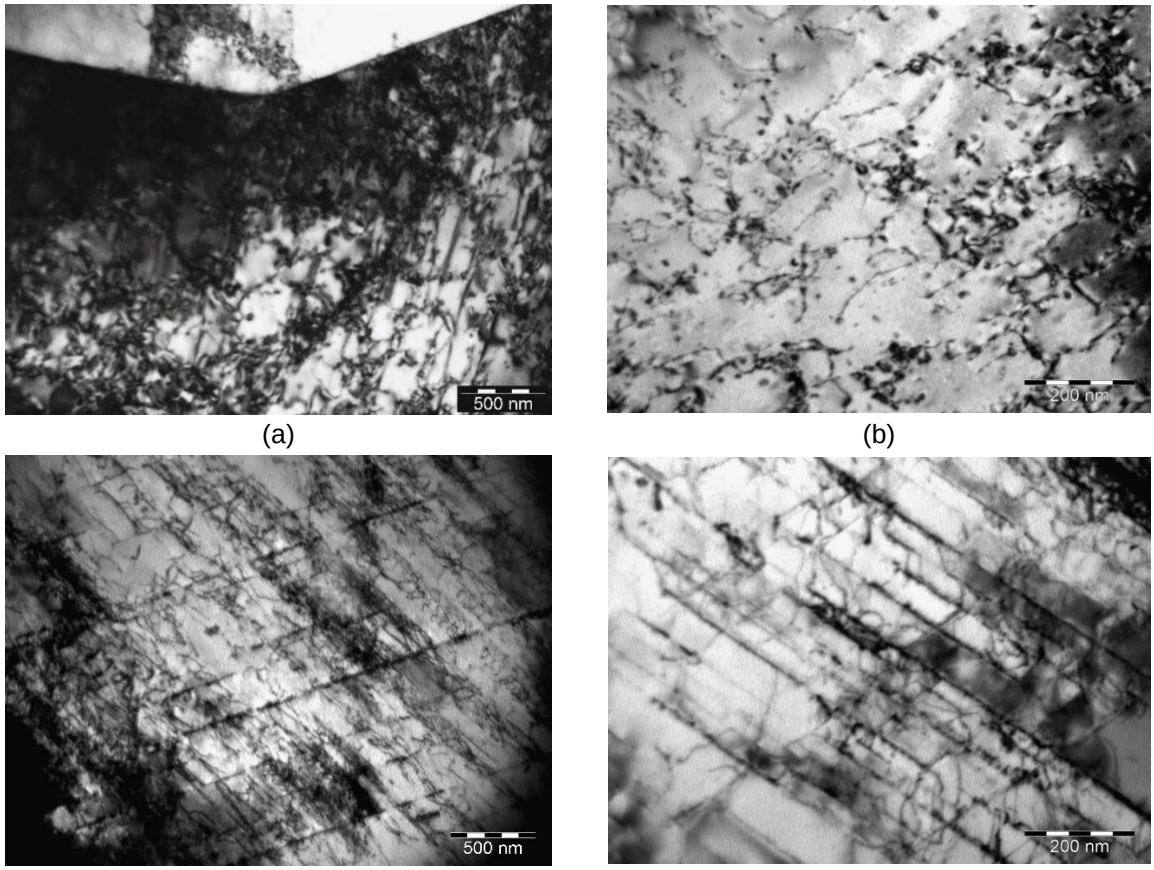
Os contornos de grãos em cada uma das fases de equilíbrio e as interfaces interfásicas, atuam como sítios de nucleação heterogênea na microestrutura. Logo, um grande número de nitretos intragranulares na δ tem potencial para proporcionar sítios suficientes para promover nucleações heterogêneas mais rápidas e de maior extensão. Durante o resfriamento rápido, como ocorre na solubilização a partir de altas temperaturas, a formação de γ é suprimida. Decorrente do forte particionamento do N entre as fases de equilíbrio, a fase δ torna-se supersaturada em N, e consequentemente a precipitação dos nitretos tende a se iniciar nas temperaturas de solubilização mais altas (Ramirez; Brandi; Lippold, 2004).

Mediante as imagens de MEV com elétrons secundários das Figuras 76 (a-c) foram observados precipitados grosseiros de nitretos de cromo intragranulares revelados na fase δ. Na Figura 76 (c) os precipitados aparecem como lamelas orientadas aleatoriamente. Vale ressaltar que, mesmo tendo um teor de γ próximo a 50%, que é considerado o equilíbrio ideal, o AISD UNS S39274 estudado tem uma alta densidade de nitretos como resultado do tratamento de solubilização a 1150 ^{o}C (Tavares et al., 2023).

5.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises microestruturais por MET foram realizadas nas seguintes amostras: i) deformado a frio “como recebido” (DEF-CR); ii) solubilizado a 1150 ^{o}C (SOL-1150).

As análises de MET em campo claro da amostra trabalhada a frio “como recebida” mostradas nas Figuras 77 (a-d) revelam algumas morfologias de discordâncias diferentes nos grãos de δ e de γ. Nas micrografias eletrônicas de transmissão, as discordâncias aparecem como linhas escuras.



(a) (b)

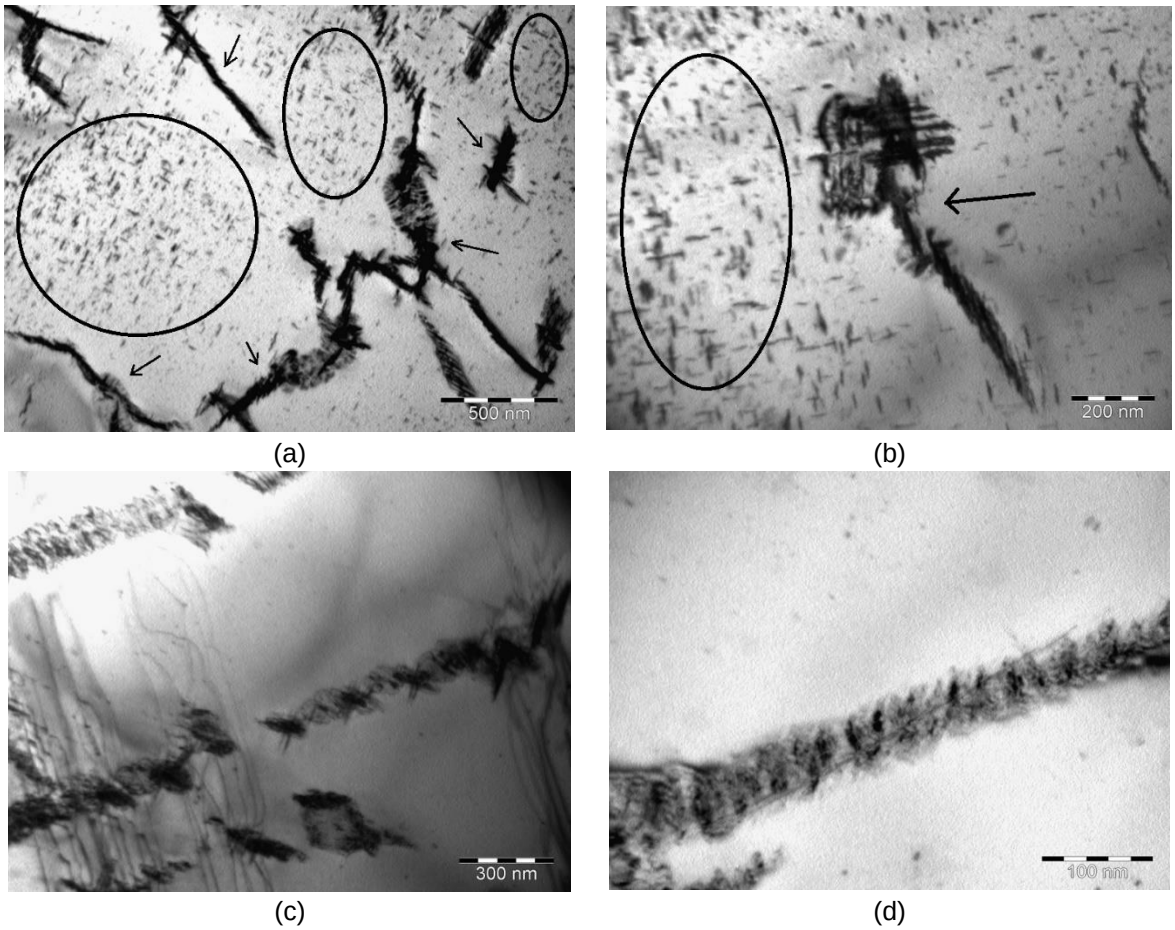
(c) (d)

Figura 77 - Imagens de MET em campo claro da amostra DEF-CR em grãos de: (a) e (b) δ; (c) e (d) γ.
Fonte: O próprio autor.

Nas imagens das Figuras 77 (a-b) foram observadas matrizes de discordâncias orientadas aleatoriamente e fixadas por nitretos nanométricos na fase δ. A imagem de MET das células de discordância na δ é mostrada na Figura 77 (b). Essas células de discordâncias são formadas por meio de discordâncias emaranhadas, que aumentarão gradualmente a deformação da fase com o processamento de trefilação a frio, conforme observado por Gao, Li e Wang (2019). Um fato interessante é a percepção da presença de precipitados de nitretos, responsáveis por fixar discordâncias na fase δ, na amostra da condição deformada a frio “como recebida”; com a explicação para esse fato, provavelmente, decorrente ao processo de fabricação, como reza a norma ASTM A790/A790M-20 (2020), para a produção de tubos sem costura, antes da realização da trefilação a frio, como alternativa ao tratamento térmico térmico final em um forno contínuo ou em um forno do tipo batelada, imediatamente após a conformação a quente, enquanto a temperatura dos tubos não for inferior à temperatura mínima especificada para o tratamento térmico de solubilização, os tubos devem ser individualmente resfriados em água ou resfriados rapidamente por outros meios; de modo que quando submetidos à deformação à frio, para conferir maior resistência mecânica, como última etapa da manufatura, os nitretos presentes na δ seriam resultantes dessa solubilização prévia realizada.

A matriz de discordâncias por sua vez é diferente na fase de γ, onde estão presentes diversas bandas de discordâncias (Figuras 77 (c-d)). A deformação por deslizamento múltiplo resulta em alto grau de endurecimento por deformação devido à interação entre discordâncias em duas interseções de sistemas de deslizamento (primário e conjugado) (Dieter, 1988). Com o aumento do trabalho a frio, muitas bandas de deformação são geradas na γ as quais possuem baixa E.F.E (Zhou et al., 2019). A deformação plástica é frequentemente concentrada em bandas de deslizamento (*slip bands*) (Dowling; Kampe; Kral, 2020). As Figuras 77 (a-d) demonstram a dificuldade em se medir densidade de discordâncias por meio de MET em AISD contendo nitretos de cromo no interior da ferrrita (δ) e bandas de deslizamento na γ.

As imagens de MET de campo claro das Figuras 78 (a-d) mostram que no interior dos grãos de δ da amostra solubilizada 1150 ºC foram observados precipitados de nitretos de cromo de dois tamanhos distintos – finos nanométricos, e lamelares mais grosseiros – ambos identificados nas Figuras 78 (a-b). A coexistência de dois tipos de precipitados foi relatada anteriormente por Pettersson, Pettersson e Wessman (2015) em um AISD UNS S32750. Os precipitados mais grosseiros são mostrados em detalhes nas Figuras 78 (c-d).



(a) (b)

(c) (d)

Figura 78 - Imagens de MET em campo claro da amostra SOL-1150 no interior de grãos da fase δ em diferentes ampliações: (a) e (b) precipitados grosseiros e finos de nitretos, identificadas por setas e círculos, respectivamente; (c) e (d) precipitados grosseiros de nitretos em detalhes.

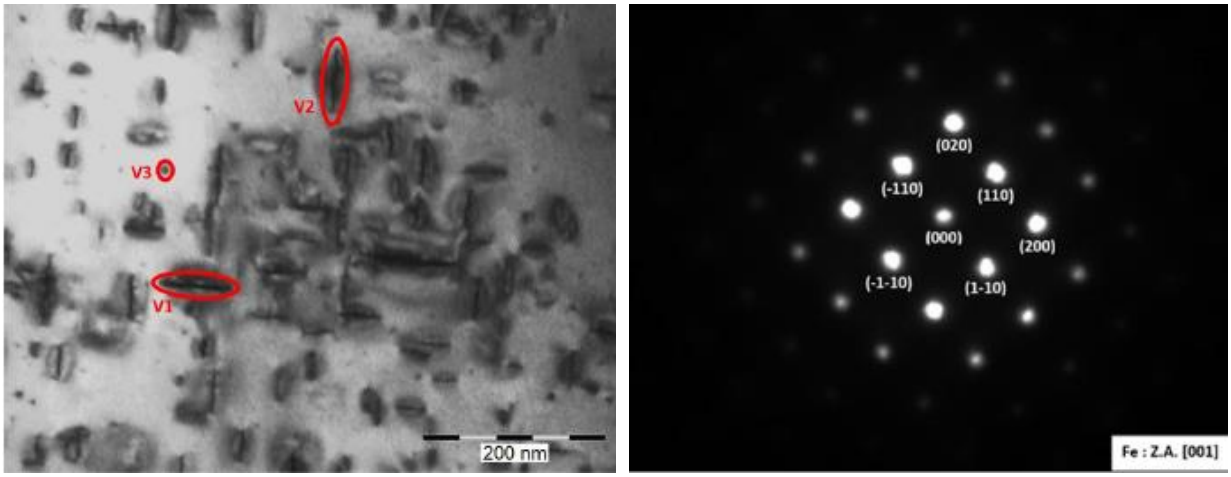
Fonte: O próprio autor.

Pettersson, Pettersson e Wessman (2015) mostraram que em um grão de δ contendo nitretos em um AISD UNS S32750 solubilizado a 1250 ºC em diferentes tempos de permanência com taxas de resfriamento altas, os precipitados de nitretos estavam localizados principalmente no centro do grão, com as áreas adjacentes aos grãos de γ livres de nitretos. Foram observados tanto nitretos mais finos (nanométricos) quanto grosseiros, sendo esses últimos distribuídos especialmente como pilhas ao longo dos contornos dos subgrãos de δ, enquanto os primeiros dispersos predominantemente no interior do grão dessa fase. Essa variação no tamanho dos nitretos se deveu essencialmente à nucleação heterogênea nos contornos de subgrãos, além de discordâncias, estas representadas mediante linhas onduladas na região clara, como observada na Figura 78 (c).

O maior teor de N retido na δ causado por resfriamento rápido e/ou maior espaçamento da γ poderia explicar a razão pela qual os nitretos nessas condições crescem até um tamanho maior. Pettersson et al. (2019) explicaram que o rápido resfriamento do tratamento térmico de solubilização é o responsável pela alta densidade de nitretos de cromo no interior dos grãos de δ, em razão da supersaturação de N, bem como identificaram os precipitados mais grosseiros como que uma mistura de Cr_2N e CrN. A morfologia e o tamanho dos precipitados mais grosseiros da amostra SOL-1150 são compatíveis com os precipitados de lamelas observados por MEV em amostras atacadas eletroliticamente com solução aquosa de 40% de HNO_3 (Figura 75 (c)) e de 50% de HNO_3 (Figura 76 (c)).

As Figuras 77 (a-d) e 78 explicitam a dificuldade de medição das densidades de discordâncias por meio de MET em um AISD contendo nitretos de cromo na δ e bandas de deslizamento na γ.

Os precipitados nanométricos no interior dos grãos de δ da amostra SOL-1150 foram investigados de modo mais detalhado por meio de imagem de MET em campo claro (Figura 79 (a)), revelando-se três variantes desses precipitados, denominados “V1”, “V2” e “V3”. As variantes “V1” e “V2” apresentam-se como hastes (*rods*), enquanto a variante “V3” se mostra como pontos (*points*). Isso indica que os precipitados CrN possuem morfologia em forma de agulhas (*needles*). Até a realização desta pesquisa, percebeu-se que essa observação não fora mencionada na literatura para os aços inoxidáveis superduplex, contudo ela está bem documentada para os aços ferríticos nitretados (Locquet et al., 1997; Sennour; Jacq; Esnouf, 2004; Miyamoto et al., 2006). Na camada nitretada, as três variantes de CrN, ortogonais entre si, coexistem e respeitam a Relação de Orientação (RO) de *Baker-Nutting* (B-N) com a ferrita: $(100)_{CrN} \parallel (100)_{\delta-Fe}$; $[110]_{CrN} \parallel [001]_{\delta-Fe}$ (Tavares et al., 2023).



(a) (b)

Figura 79 - (a) Imagem de MET em campo claro de precipitados CrN nanométricos observados no interior de grãos de δ da amostra SOL-1150; (b) padrão de difração eletrônica da mesma região (eixo de zona: ferrita [001]).

Fonte: O próprio autor.

A Relação de Orientação (RO) de *Baker-Nutting* (B-N) foi observada na camada nitretada por plasma de um aço inoxidável ferrítico Fe-18%Cr, juntamente com outras RO's, tais como *Kurdjumov-Sachs* (K-S) e *Nishyiama-Wassermann* (N-W) (Miyamoto et al., 2006). As relações de orientação entre CrN e δ (CCC) também foram investigadas por MET em aços inoxidáveis austeníticos submetidos à nitretação, mas somente as RO's K-S e N-W foram relatadas (Xu et al., 2000; Ye et al., 2020). Essa RO de B-N correspondeu de forma bastante aproximada às posições atômicas no interior plano de hábito, porém induziu forte desajuste na direção perpendicular, levando a precipitados de morfologias semelhantes a agulhas ou discos (Skiba et al., 2018).

Quando a folha fina (*thin foil*) é perpendicular à direção [100] da δ, a comparação da imagem de campo claro (Figura 79 (a)) com o padrão de difração de elétrons (Figura 79 (b)) da mesma região indica que as interfaces entre δ e os precipitados correspondem a um plano {100} de δ e revela que as agulhas de CrN são ortogonais entre si e paralelas à direção [100] da δ. A variante V1 mostra-se paralela à direção da δ [100], enquanto a variante V2 está paralela à direção da δ [010] e a variante V3 aparece como um ponto na imagem de campo claro do MET e, portanto, perpendicular à folha fina e paralela ao eixo da zona de δ [001] (Tavares et al., 2023).

A Figura 80 mostra algumas discordâncias fixadas (*pinned*) por precipitados finos (nanométricos) de CrN no interior dos grãos ferríticos da amostra SOL-1150. Os comprimentos das agulhas de CrN são menores que 100 nm. Pode ser notado que há discordâncias afixadas por precipitados CrN finos, e o contraste "grão de café" (*coffee-bean*) observado nas regiões de δ adjacentes aos precipitados CrN se deve ao campo de deformação induzido pela coerência da interface entre a δ e o precipitado de CrN (Tavares et al., 2023). A precipitação coerente de

precipitados nanométricos em relação à matriz ferrítica pode explicar a maior microdureza da δ em relação à γ, conforme resultados posteriores na seção de ensaios mecânicos.

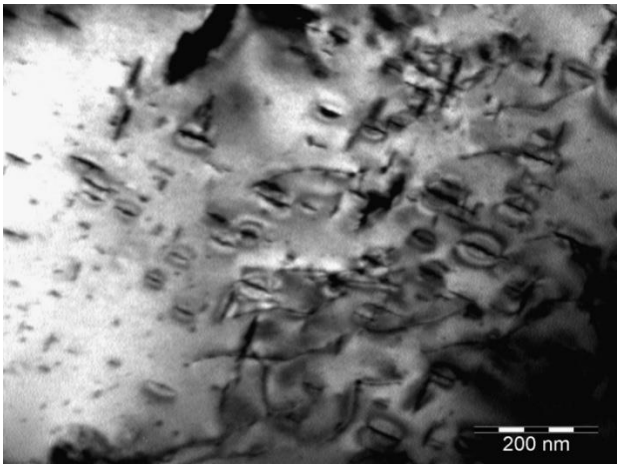


Figura 80 - Imagem de MET em campo claro de precipitados nanométricos CrN com o contraste “grão de café” no interior de grãos de δ da amostra SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

5.1.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados da análise de DRX consistem em uma série de padrões de difração de raios-X das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150, mostrados na Figura 81. Esses padrões de difração apresentaram apenas os picos das fases γ, δ e CrN, de acordo com os planos cristalográficos *(hkl)* característicos de cada fase.

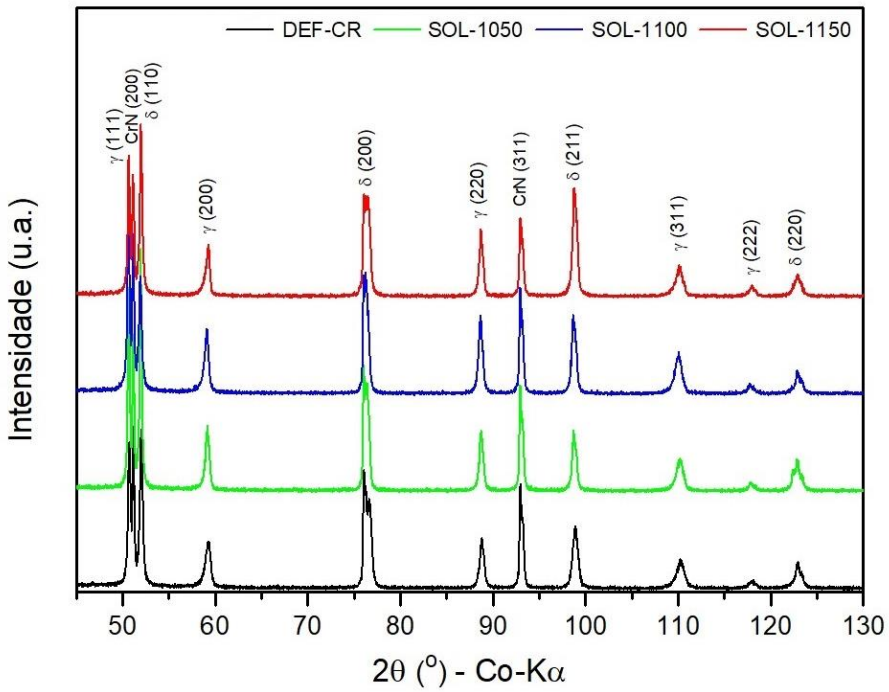


Figura 81 - Padrões de difração de raios-X das amostras indicadas.

Fonte: O próprio autor.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros cristalográficos das três componentes estruturais de rede regular aplicando-se a função *Pseudo-Voigt* de forma do pico:

- γ: CFC e simetria $Fm\bar{3}m$ (225); planos *(111)*, *(200)*, *(220)*, *(311)* e *(222)* (PDF-4+ (ICDD) 04-002-3692);
- δ: CCC e simetria $Im\bar{3}m$ (229); planos *(110)*, *(200)*, *(211)* e *(220)* (PDF-4+ (ICDD) 04-002-8852); e
- CrN: CFC e simetria $Fm\bar{3}m$ (225), planos *(200)* e *(311)* (PDF-4+ (ICDD) 04-007-9961).

Tabela 13 - Parâmetros cristalográficos das fases a partir da função *Pseudo-Voigt* de forma do pico.

Amostra	**Fase**	$(hkl)_{fase}$	d_{hkl}	$a_{cél.}$
			[nm]	[nm]
DEF-CR	γ (CFC)	$(111)_{\gamma}$	0,20863	0,36169
		$(200)_{\gamma}$	0,18109	
		$(220)_{\gamma}$	0,12787	
		$(311)_{\gamma}$	0,10906	
		$(222)_{\gamma}$	0,10437	
	δ (CCC)	$(110)_{\delta}$	0,20409	0,28858
		$(200)_{\delta}$	0,14466	
		$(211)_{\delta}$	0,11775	
		$(220)_{\delta}$	0,10181	
	CrN (CFC)	$(200)_{CrN}$	0,20693	0,41132
		$(311)_{CrN}$	0,12326	
SOL-1050	γ (CFC)	$(111)_{\gamma}$	0,20914	0,36202
		$(200)_{\gamma}$	0,18126	
		$(220)_{\gamma}$	0,12794	
		$(311)_{\gamma}$	0,10910	
		$(222)_{\gamma}$	0,10439	
	δ (CCC)	$(110)_{\delta}$	0,20422	0,28881
		$(200)_{\delta}$	0,14483	
		$(211)_{\delta}$	0,11784	
		$(220)_{\delta}$	0,10188	
	CrN (CFC)	$(200)_{CrN}$	0,20735	0,41177
		$(311)_{CrN}$	0,12327	
SOL-1100	γ (CFC)	$(111)_{\gamma}$	0,20918	0,36231
		$(200)_{\gamma}$	0,18154	
		$(220)_{\gamma}$	0,12802	
		$(311)_{\gamma}$	0,10921	
		$(222)_{\gamma}$	0,10446	
	δ (CCC)	$(110)_{\delta}$	0,20443	0,28888
		$(200)_{\delta}$	0,14487	
		$(211)_{\delta}$	0,11787	
		$(220)_{\delta}$	0,10180	
	CrN (CFC)	$(200)_{CrN}$	0,20718	0,41161
		$(311)_{CrN}$	0,12328	
SOL-1150	γ (CFC)	$(111)_{\gamma}$	0,20890	0,36196
		$(200)_{\gamma}$	0,18122	
		$(220)_{\gamma}$	0,12796	
		$(311)_{\gamma}$	0,10915	
		$(222)_{\gamma}$	0,10439	
	δ (CCC)	$(110)_{\delta}$	0,20416	0,28869
		$(200)_{\delta}$	0,14474	
		$(211)_{\delta}$	0,11779	
		$(220)_{\delta}$	0,10185	
	CrN (CFC)	$(200)_{CrN}$	0,20708	0,41150
		$(311)_{CrN}$	0,12327	

Fonte: O próprio autor.

As variações dos parâmetros de rede da célula unitária ($a_{cél}$) das fases estão representadas nas Figuras 82 (a-c).

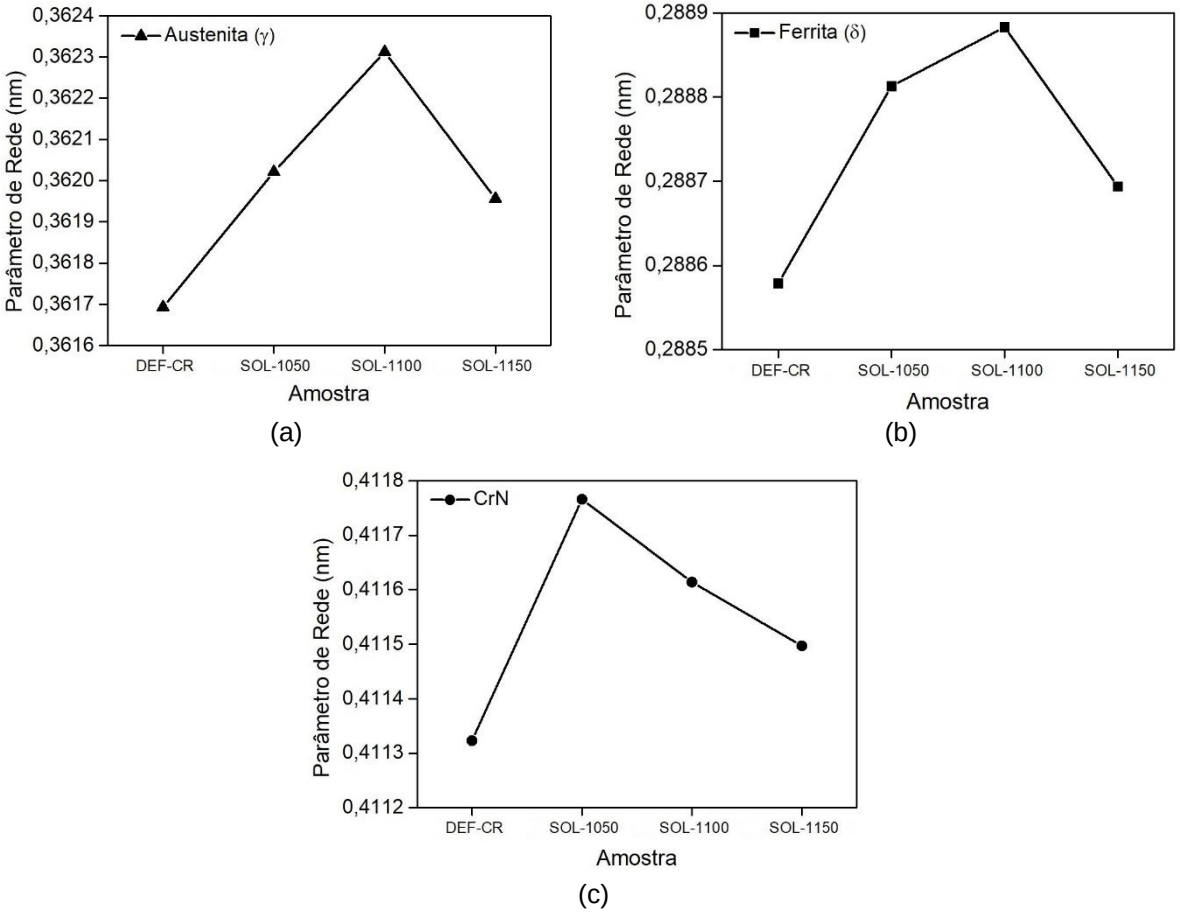


Figura 82 - Parâmetros de rede da célula unitária das fases: (a) γ; (b) δ; (c) CrN.
Fonte: O próprio autor.

Os parâmetros de rede $a_{cél}$ das fases indicadas na Tabela 13 e nas Figuras 82 (a-c) em todas as condições de materiais analisadas foram bastante aproximados aos das fichas ICDD com valores referenciais para a γ, δ e CrN, 0,3613 nm, 0,2872 nm e 0,4140 nm, respectivamente. Para cada fase γ e δ, os valores máximos de $a_{cél}$ foram observados em SOL-1100, seguido da SOL-1050, enquanto DEF-CR apresentou os valores mínimos de $a_{cél}$ para essas fases. Para a fase precipitada de CrN, o valor máximo de $a_{cél}$ foi na amostra SOL-1050, decrescendo-o na ordem SOL-1100, SOL-1150 e DEF-CR. Os menores valores dos parâmetros de rede na amostra DEF-CR foram associados com o apreciável endurecimeto do material causado pela deformação a frio (Courtney, 2005). Contudo, em geral, os parâmetros de rede mantiveram-se praticamente inalterados em cada fase, observando-se apenas ligeiros aumentos de valores à medida que a temperatura de solubilização é reduzida. Nos estudos de Guo et al. (2012), não foram percebidas variações consideráveis dos parâmetros de rede das fases δ e γ de um AISD UNS S32750 antes e após a solubilização a 1050, 1100 e 1150 °C durante 40 min,

respetivamente, concluindo-se que o tratamento térmico não alterou significativamente a estrutura cristalina das fases δ e da γ, algo também observado neste presente estudo.

Na Tabela 14, os resultados de tamanho de cristalito (D_{fase}) obtidos mediante as metodologias da *Equação de Scherrer* (Equação 23), *Monshi-Scherrer* (Equação 24) e *Williamson-Hall (W-H)* (Equação 26);e de microdeformação da rede (ε_{fase}) por meio dos métodos *Stokes & Wilson* (Equação 25) e de *Williamson-Hall (W-H)*, foram utilizados na determinação das densidades de discordâncias das fases $(\rho_{amostra}^{fase})$. Foi aplicado o modelo de *Williamson & Smallman* (Equação 22), o qual considera as contribuições dos tamanhos de cristalitos e da microdeformação da rede. Em todos esses casos, a obtenção dos dados de $\rho_{amostra}^{fase}$ contou com a correção do alargamento *Gaussiano* FWHM e da função de forma do perfil de pico *Pseudo-Voigt*. Os valores das densidades de discordâncias calculados por diferentes métodos estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 14 - Dados de tamanho de cristalitos e microdeformação de rede obtidos por diferentes metodologias.

Amostra	**Fase**	D_{fase} **[nm]**			ε_{fase} **[x 10^{-3}]**	
		Scherrer	***Monshi-Scherrer***	***Williamson-Hall (WH)***	***Stokes & Wilson***	***Williamson-Hall (WH)***
DEF-CR	γ	18,93	18,51	17,82	7,14	1,44
	δ	20,91	19,06	16,53	6,57	2,97
SOL-1050	γ	24,16	32,38	40,45	5,58	4,61
	δ	25,59	32,81	32,60	5,32	4,01
SOL-1100	γ	23,72	28,58	29,92	5,63	3,62
	δ	25,96	24,92	24,24	5,39	1,66
SOL-1150	γ	23,05	27,53	27,96	5,88	3,70
	δ	25,42	26,85	22,31	5,65	2,14

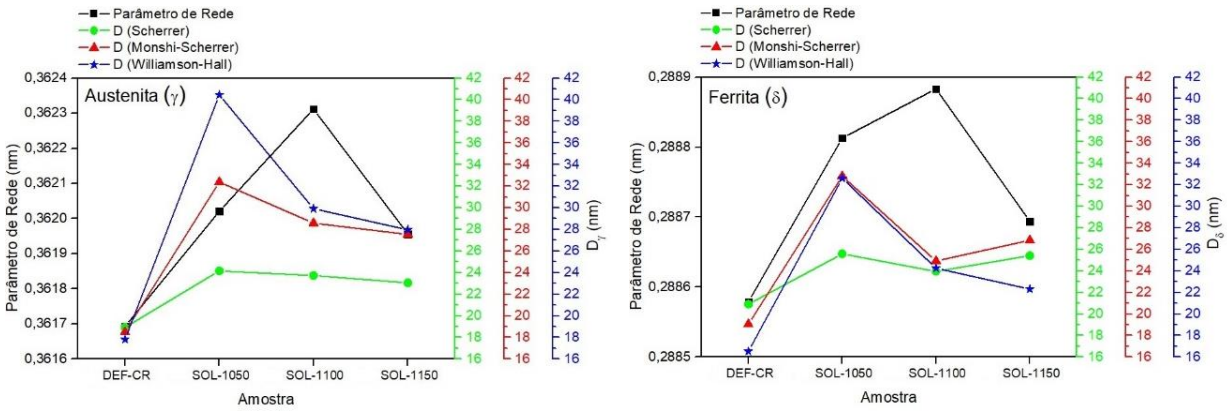
Fonte: O próprio autor.

Tabela 15 - Densidades de discordâncias obtidas a partir de dados de tamanho de cristalitos e microdeformação de rede obtidos por diferentes metodologias.

Amostra	**Fase**	$\rho_{amostra}^{fase}$ **[x 10^{15} m/m^3] por *Williamson-Smallman***		
		ε_{fase} **por *Stokes & Wilson***		ε_{fase} **e** D_{fase} **por *Williamson-Hall (WH)***
		D_{fase} **por *Scherrer***	D_{fase} **por *Monshi-Scherrer***	
DEF-CR	γ	10,80	11,06	2,20
	δ	9,93	9,70	4,74
SOL-1050	γ	6,92	4,79	3,10
	δ	6,54	4,42	3,24
SOL-1100	γ	6,88	5,51	3,29
	δ	6,21	5,87	1,81
SOL-1150	γ	7,60	6,02	3,60
	δ	7,49	5,87	2,53

Fonte: O próprio autor.

As Figuras 83 (a-b) por sua vez resumem os resultados obtidos de D_{fase} por diferentes metodologias e os comparam com os parâmetros de rede da célula unitária ($a_{cél}$). Não se observou que a variação dos tamanhos de cristalito pudesse estar altamente associada à variação do parâmetro de rede (linha preta), especialmente entre 1050 e 1100 ºC, uma vez que esses parâmetros atingiram maiores superiores na amostra SOL-1100 e os tamanhos de cristalito demonstraram valores pouco mais elevados em SOL-1050 para ambas as fases (γ e δ). Dentre as metodologias, as Equações de *Scherrer* e de *Monshi-Scherrer* (*Scherrer Modificado*) sugeriram que a amostra tratada termicamente a 1150 ºC dispuseram de elevação do tamanho dos cristalitos na δ, enquanto a de *Williamson-Hall (W-H)* retornou redução de tal variável. Para a γ, os tamanhos dos cristalitos demonstraram evolução mais consistente nas três metodologias, com valores mais elevados na amostra tratada a 1050 ºC e decrescendo-os à medida que ocorreu aumento da temperatura de solubilização. Os tamanhos de cristalitos obtidos pela Equação de *Scherrer* quando comparados aos das metodologias de *Scherrer Modificado* e *Williamson-Hall (W-H)* apresentaram para ambas as fases (γ e δ) valores inferiores. Por conseguinte, como exposto por Michler et al. (2015), uma das limitações da Equação de *Scherrer* é o fato dela negligenciar o alargamento causado pela deformação da rede e subestimar o tamanho do cristalito.



(a) (b)

Figura 83 - Comparação dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalito das fases: (a) γ; e (b) δ.
Fonte: O próprio autor.

A Figura 84 resume os resultados obtidos para microdeformação de rede de cada fase (ε_{fase}) utilizando-se os métodos de *Stokes & Wilson* e de *Williamson-Hall (W-H)* para γ e δ. Todas as metodologias de determinação de tamanhos de cristalitos (D_{fase}) demonstraram que esse parâmetro é muito pequeno na amostra trabalhada a frio (Figuras 83 (a-b)). Verificou-se também que o trabalho a frio reduziu o tamanho dos cristalitos e aumentou a microdeformação da rede nas fases γ e δ (Murugesan et al., 2012). Na Figura 84, a microdeformação da rede é maior para a amostra DEF-CR em ambas as fases indicadas, exceto para os resultados de *Williamson-Hall (W-H)*. O procedimento de trabalho a frio resultou na presença de

microdeformações da rede, indicando uma maior distorção da rede devido a um aumento da população de discordâncias (Michler et al., 2015; Zappa et al., 2022). O tratamento térmico de solubilização reduz esses efeitos. Para Falodun et al. (2021), observou-se que a morfologia ondulada das fases γ e δ altera significativamente com o tratamento térmico de solubilização.

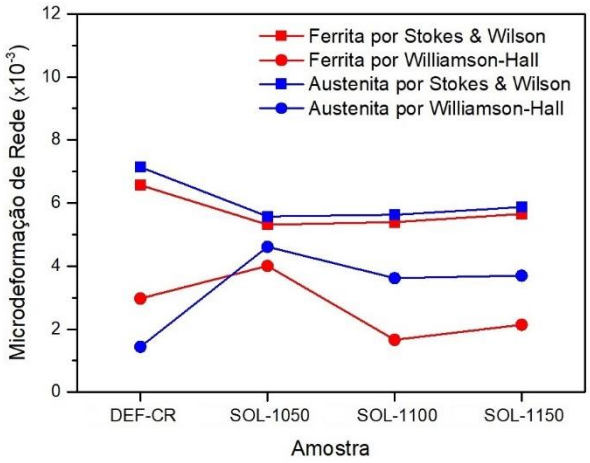
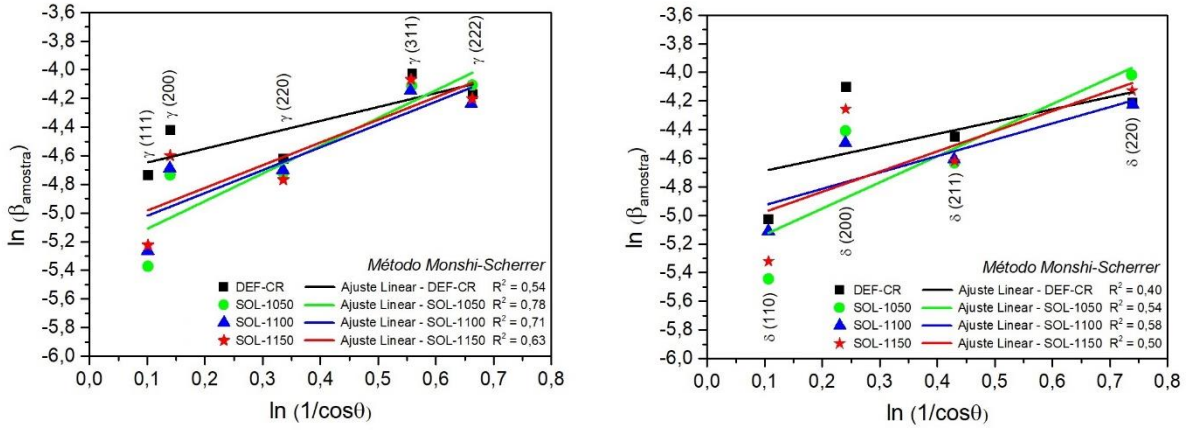


Figura 84 - Microdeformações de rede de γ e δ obtidas por diferentes metodologias.
Fonte: O próprio autor.

As Figuras 85 (a-b) apresentam os gráficos lineares de $ln(\beta_{amostra})$ *vs* $ln\left(\frac{1}{cos\,\theta}\right)$, termos da Equação 24. No método *Monshi-Scherrer*, todos os picos da mesma fase foram considerados para determinar o tamanho de cristalito de cada fase (D_{fase}). O intercepto (coeficiente linear) da reta corresponde a $ln\frac{K_S\lambda}{D_{fase}}$, termo da Equação 24. Assim, é possível determinar o D_{fase}. Estes valores de D_{fase} obtidos para cada fase foram apresentados na Tabela 14.

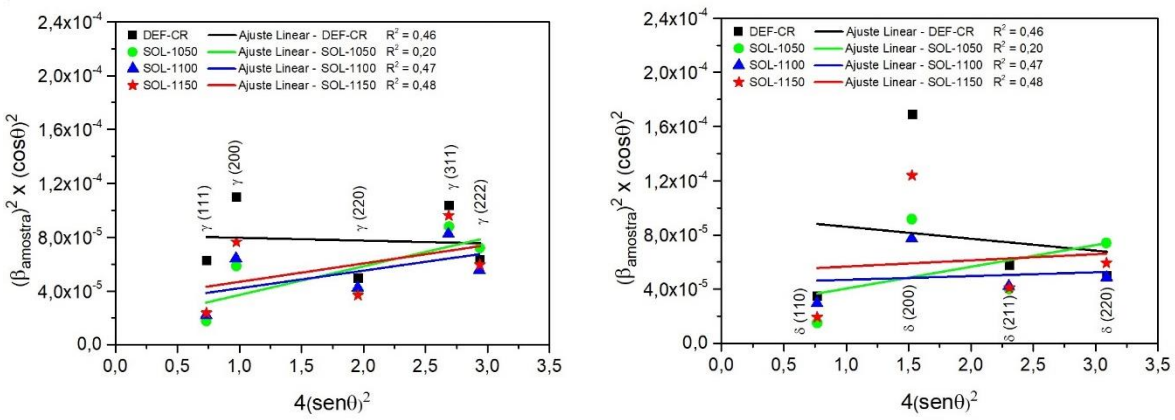


(a) (b)

Figura 85 - Ajustes lineares das curvas de *Monshi-Scherrer* (*Scherrer Modificado*) para obtenção dos tamanhos de cristalito de: (a) γ; e (b) δ.
Fonte: O próprio autor.

As Figuras 86 (a-b) mostram os gráficos *Williamson-Hall (W-H) Q*uadráticos para γ e δ, com os ajustes lineares de $4(sen\,\theta)^2$ *vs* $(\beta_{amostra})^2 \cdot (cos\,\theta)^2$, em todos os picos dessas fases,

para se estimar a microdeformação da rede (ε_{fase}) e o tamanho do cristalito (D_{fase}) a partir da inclinação da reta (*slope*) e do intercepto no eixo y, respectivamente.



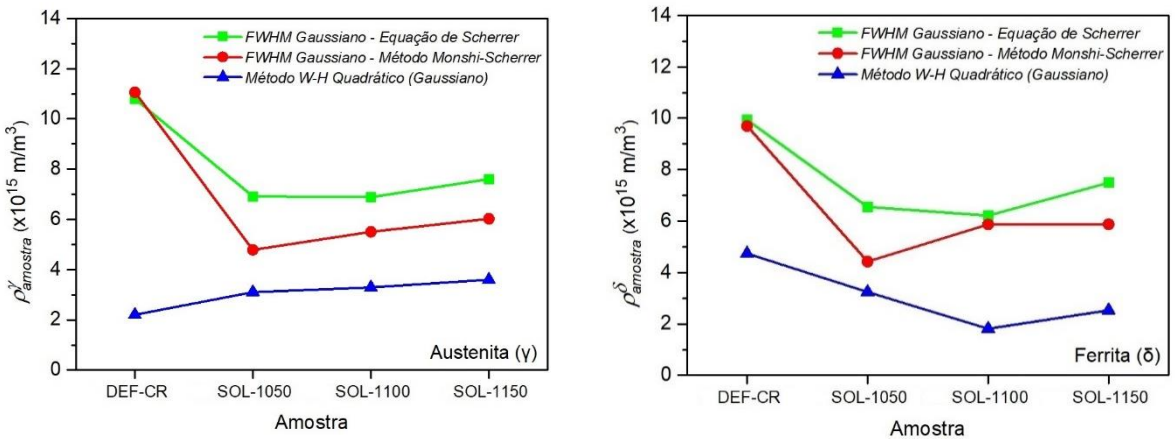
(a) (b)

Figura 86 - Ajustes lineares das curvas de *Williamson-Hall (W-H) Quadrático* para obter tamanhos de cristalito e microdeformações de rede das fases: (a) γ; e (b) δ.

Fonte: O próprio autor.

Nos gráficos dos ajustes lineares do método *Williamson-Hall (W-H) Quadrático* (*Gaussiano*) das Figuras 86 (a-b), o intercepto no eixo y deve ser muito próximo de zero para grandes tamanhos de cristalitos; e a incerteza neste aspecto pode levar a valores negativos de intercepto y (Howard; Snyder, 1989; Zappa et al., 2022). A inclinação da reta dá a microdeformação da rede, e o sinal do coeficiente angular reflete a razão para a deformação. O declive positivo proporciona uma deformação trativa, enquanto o declive negativo indica uma deformação compressiva na rede. Por conseguinte, o declive horizontal indica um cristal livre de microdeformação de rede (Sarkar; Das, 2018). A partir dos resultados da Tabela 14, para ambas as fases (γ e δ) de todas as amostras, as microdeformações da rede são trativas ($\varepsilon_{fase} > 0$).

As Figuras 87 (a-b) mostram as densidades de discordâncias para a fase γ ($\rho^{\gamma}_{amostra}$), e para a fase δ ($\rho^{\delta}_{amostra}$), respectivamente. Esses gráficos resumem os resultados da Tabela 15, obtidos utilizando-se a metodologia de *Williamson & Smallman* com posições de pico a partir da função deforma do perfil de pico *Pseudo-Voigt* e da correção *FWHM Gaussiana*.



(a) (b)

Figura 87 - Densidades de discordâncias das fases (a) γ; e (b) δ, por meio da metodologia *Williamson & Smallman*, obtidas a partir dos resultados da Equação de *Scherrer*, e dos métodos *Monshi-Scherrer* e *Willliamson-Hall (W-H) Quadrático*.

Fonte: O próprio autor.

A Figura 87 (a) revelou uma discrepância nos gráficos *Willliamson-Hall (W-H)* Quadrático (Gaussiano) para os valores de $\rho^{\gamma}_{amostra}$. Na amostra DEF-CR, verificou-se que o parâmetro $\rho^{\gamma}_{amostra}$ é ligeiramente inferior ao das amostras solubilizadas. Também, para ambas as fases, os valores de $\rho^{fase}_{amostra}$ do método *Williamson–Hall (W-H)* são muito inferiores àqueles obtidos nas equações de *Scherrer* e de *Monshi-Scherrer* (Figuras 87 (a-b)). Ao se considerar cada uma dessas últimas metodologias, notou-se que os valores de $\rho^{\gamma}_{amostra}$. foram ligeiramente superiores aos de $\rho^{\delta}_{amostra}$ para as amostras DEF-CR, SOL-1050 e SOL-1100. Nos monocristais, o comportamento elástico é muito diferente em cada plano cristalino. Nos padrões de DRX de metais ou fases de rede cristalina CCC (p.e., na δ), os planos {110}, {211} e {220}, por exemplo, possuem o mesmo módulo de Young, pelo que o valor da microdeformação da rede pode ser obtido para esses metais nos gráficos *Williamson–Hall (W-H)* utilizando-se os dados de alargamento de linha desses três planos. Por outro lado, este "método clássico W-H" não poderia ser aplicado tão bem para as fases de rede cristalina CFC (p.e., na γ) visto que os planos possuem módulos de Young distintos (Takaki et al., 2018).

Vale a pena recordar que os gráficos *Williamson–Hall (W-H)* (Figura 87) devem ser utilizados quando se espera que o alargamento da microdeformação da rede cristalina seja o efeito dominante na amostra. A discrepância na fase γ pode estar relacionada com a anisotropia do campo de deformação do material, no caso especial da amostra DEF-CR, embora o comportamento da fase δ tenha permanecido estável. Observando-se a Figura 87 (b), nota-se uma tendência em se aumentar a densidade de discordâncias com o aumento da temperatura de tratamento da solubilização a fase de δ. Este comportamento é provavelmente devido a nitretos de cromo intragranulares mais grosseiros revelados na δ, como se pode ver na imagem de MEV (Figura 76) da amostra SOL-1150.

Um tipo de banda de deformação formada na δ deve-se à deformação plástica da própria fase no interior do seu grão. Outra banda de deslizamento formada decorre do resultado de uma grande deformação no grão austenítico quando os grãos γ (CFC) - δ (CCC) adjacentes estão bem combinados cristalograficamente (Elhoud; Renton; Deans, 2010; Renton; Elhoud; Deans, 2011). As diferentes temperaturas de solubilização causaram efeitos sobre as propriedades mecânicas dos materiais, em especial no alongamento à fratura, caracterizado pela ausência de bandas de deformação significativas e de riscos mecânicos graves (Elhoud; Renton; Deans, 2010; Hengsbach et al., 2017). No entanto, para a amostra SOL-1150 houve aumentos nos parâmetros de $\rho^{\gamma}_{amostra}$ e de $\rho^{\delta}_{amostra}$, embora menores que os da DEF-CR. Isto deve-se, provavelmente, à redução do teor de γ entre as amostras solubilizadas, quando se eleva a temperatura de tratamento térmico até 1150 ºC, tal como mostrado na Tabela 10. Uma elevada tensão limite de resistência acompanhada de um comportamento de ductilidade bastante baixo no material SOL-1150 poderia ser atribuída à elevada densidade de discordâncias (Tabela 15) e provavelmente devido aos nitretos presentes na δ, tal como demonstrado na Figura 76. Os nitretos impedem o movimento de discordâncias e, consequentemente, causam endurecimento no material (Hengsbach et al., 2017).

Com a presença de N no AISD, a investigação da precipitação de nitretos tornou-se mais importante. Como mostrado na Figura 81, dois picos de nitreto de cromo (CrN) foram observados nos difratogramas. A solubilidade do N na fase δ é considerada ser cerca de 0,05%, sendo o restante particionado para a fase γ (Gholami; Hoseinpoor; Moayed, 2015). Durante o resfriamento rápido em água a partir de temperaturas de solubilização elevadas, por exemplo a 1150 ºC, o N próximo dos contornos de fase escapa para a fase γ adjacente, que proporciona uma solubilidade muito maior para este elemento. A presença de uma elevada densidade de discordâncias (linhas de discordância simples) nos contornos de subgrão dos domínios de δ dificulta a difusão do N remanescente, e a consequência é que o teor de desse elemento no centro da fase δ é saturado em excesso e os nitretos de cromo são precipitados como fases secundárias, impedindo-se a difusão do N nessas linhas de discordâncias durante o resfriamento rápido (Perren et al., 2001; Deng et al., 2010; Gholami; Hoseinpoor; Moayed, 2015; Hengsbach et al., 2017). Estes nitretos de cromo precipitados durante o tratamento não-isotérmico são acumulados principalmente no centro das regiões ferríticas e raramente se encontram próximos aos contornos δ-γ (Perren et al., 2001; Gholami; Hoseinpoor; Moayed, 2015). Essa característica pode ser observada na imagem MEV da Figura 76, na qual nitretos mais grosseiros foram revelados com ataque eletrolítico em solução de ácido nítrico (HNO_3). Os precipitados são vistos como uma massa em torno dos contornos de subgrãos, mas sim como agulhas ao longo de uma linha, que essa linha deve ser ou um contorno de baixo ângulo ou uma linha de discordância simples, também indicando que a nucleação é também preferida em certas posições dentro dos grãos (Perren et al., 2001; Hereñú et al., 2014).

5.2 Ensaios Mecânicos

5.2.1 Ensaios de Dureza e Microdureza Vickers e Ensaios de Impacto Charpy

A Tabela 16 compara os resultados de dureza dos materiais analisados e de microdureza das fases δ e γ do material deformado (encruado) por trefilação a frio e das condições solubilizadas a 1050, 1100 e 1150 ^{o}C.

Tabela 16 - Dureza Vickers (HV10) e Microdureza Vickers (HV0,025) das fases δ e γ no plano transversal ao eixo do tubo.

Material	**Dureza Vickers (*HV10*)**	**Microdureza Vickers (*HV0,025*)**	
		Ferrita (δ)	**Austenita (γ)**
DEF-CR	(344 ± 7)	323 $\pm$ 20	331 $\pm$ 16
SOL-1050	(281 ± 9)	317 $\pm$ 15	265 $\pm$ 11
SOL-1100	(285 ± 5)	299 $\pm$ 16	257 $\pm$ 11
SOL-1150	(279 ± 2)	273 $\pm$ 11	246 $\pm$ 10

Fonte: O próprio autor.

Dentre os valores de dureza Vickers da Tabela 16, a amostra DEF-CR apresentou o valor mais alto, bem como dispôs dos maiores valores de microdureza Vickers de ambas as fases, quando comparado com os resultados das amostras solubilizadas. Não houve variação significativa de dureza com a temperatura de tratamento de solubilização no intervalo investigado (1050 – 1150 ^{o}C), apesar do ligeiro aumento da microdureza de ambas as fases com a diminuição da temperatura da solubilização. Também vale a pena observar que o aumento da densidade dos precipitados de nitretos de cromo na δ com o aumento da temperatura da solubilização não acarretou incremento da microdureza da referida fase, como se poderia supor a partir de pesquisas anteriores, tais como as de Horvath et al. (1997) e Hereñú et al. (2014). Antes de sofrer industrialmente a trefilação a frio, o tubo foi tratado termicamente por solubilização, provavelmente em temperatura entre 1050 a 1125 ^{o}C, de acordo com a norma de fabricação ASTM A790/A790M-20 (2020). É interessante notar que na condição de solubilizado os valores de microdureza da fase δ são superiores aos da fase γ. Os elementos Cr, Mo e W promovem endurecimento por solução sólida da δ, enquanto o N aumenta a resistência mecânica da γ. Após o tratamento térmico de solubilização pelo fabricante de tubos, em uma estimativa aproximada com base nos resultados da Tabela 16, as microdurezas da δ e da γ estavam próximas de 300 HV10 e 250 HV10, respectivamente. Após a trefilação a frio, a microdureza da γ ficou mais alta do que a da δ, o que significa que aquela fase possui maior

endurecibilidade de deformação do que a δ no AISD UNS S39274. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem maiores endurecibilidades de deformação do que aqueles ferríticos visto que a γ (CFC) dispõe de 12 sistemas de deslizamento simétricos compostos por planos supercompactos {111}, enquanto a δ (CCC) possui 48 sistemas de deslizamento possíveis, contudo em nenhum deles há planos supercompactos e, portanto, muitos deles são inoperantes na temperatura ambiente. É digno de nota que essa característica também foi observada na microestrutura bifásica de γ e δ do AISD.

Os resultados dos ensaios de impacto Charpy em corpos de prova com entalhe em "V" de todas as condições de materiais estão mostrados na Tabela 17. A resistência ao impacto na forma de energia absorvida é a quantidade de energia necessária para fraturar um material em alta velocidade por meio de testes de impacto, sendo uma forma de se estudar a tenacidade ao impacto do material. Esse método pode ser usado para prever a probabilidade de fratura frágil em determinada temperatura (Kangas; Chai, 2013). Em todos os corpos de prova, os parâmetros de energia absorvida no impacto, de expansão lateral e de fratura de cisalhamento (%), respectivamente, foram típicos daqueles materiais que apresentam falha dúctil ou de cisalhamento, com os menores valores médios obtidos nos casos tratados a 1150 ºC (165,5 J; 2,04 mm; 69,0%). Esses valores são pouco menores do que os de tenacidade ao impacto dos corpos de prova deformados a frio "como recebido" (170,5 J; 2,21 mm; 71,0%). Embora os AISD's raramente sejam empregados a temperaturas na ordem de -46 ºC, essa temperatura de teste é frequentemente adotada, de modo mais conservador, por exemplo, pela norma de referência NORSOK M-630 (2020). Em termos de energia de impacto, os valores mínimos especificados por essa norma para corpos de prova de tamanho menor (*subsize*) são 37,5 J para médias e 28 J para corpos de prova individuais.

Tabela 17 - Resultados de ensaios de impacto Charpy em corpos de prova com entalhe em "V" a -46 ºC.

Material	**Energia Absorvida (J)**		**Expansão Lateral (mm)**		**Fratura de Cisalhamento (%)**	
	Testes	**Média**	**Testes**	**Média**	**Testes**	**Média**
DEF-CR (A)	172,0	(170,5 ± 2,1)	2,24	(2,21 ± 0,04)	75	(71,0 ± 5,7)
DEF-CR (B)	169,0		2,18		67	
SOL-1050 (A)	269,0	(265,5 ± 17,7)	2,51	(2,52 ± 0,01)	86	(84,5 ± 2,1)
SOL-1050 (B)	244,0		2,53		83	
SOL-1100 (A)	294,0	(294,0 ± 0,0)	2,59	(2,42 ± 0,25)	94	(94,5 ± 0,7)
SOL-1100 (B)	294,0		2,24		95	
SOL-1150 (A)	179,0	(165,5 ± 19,1)	2,20	(2,04 ± 0,23)	72	(69,0 ± 4,2)
SOL-1150 (B)	152,0		1,88		66	

Fonte: O próprio autor.

A deformação a frio provavelmente diminuiu a tenacidade ao impacto, porém os valores mínimos e médios em DEF-CR, mostrados na Tabela 17, permaneceram amplamente

superiores aos mínimos exigidos em norma. A respeito dos corpos de prova na condição SOL-1150, o valor médio de energia absorvida Charpy mais baixo em comparação aos das outras temperaturas de solubilização (1050 e 1100 ºC) podem ser atribuídos ao seu maior teor de δ e aos precipitados de nitretos de cromo. Os dados de expansão lateral e de percentual de fratura de cisalhamento também apontaram para caracteríticas de fratura superficial dúctil de todos os corpos de prova testados. De acordo com Ramirez, Lippold e Brandi (2003), a formação de precipitados de nitreto na δ reduz a mobilidade das discordâncias, e a transição dúctil-frágil depende desta mobilidade, reduzindo-se a tenacidade do AISD à medida que o teor de nitretos aumenta (Hereñú et al., 2014). Embora os resultados desse trabalho mostrem que os nitretos de Cr_2N/CrN não causaram um endurecimento efetivo do aço, a diminuição da tenacidade ao impacto observada nos corpos de prova solubilizados a 1150 ºC indica que esses precipitados ainda exerceram efeitos de fragilização.

A Figura 88 estabelece um gráfico de correlação de diferentes parâmetros, dentre eles os de fração volumétrica das fases de equilíbrio γ e δ (Tabela 10); os de microdureza Vickers (HV0,025) das ambas as fases e de dureza Vickers (HV10) (Tabela 16); de espaçamento entre austenitas (Tabela 12); e de energia absorvida Charpy a -46 ºC (Tabela 17) dos corpos de prova DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150.

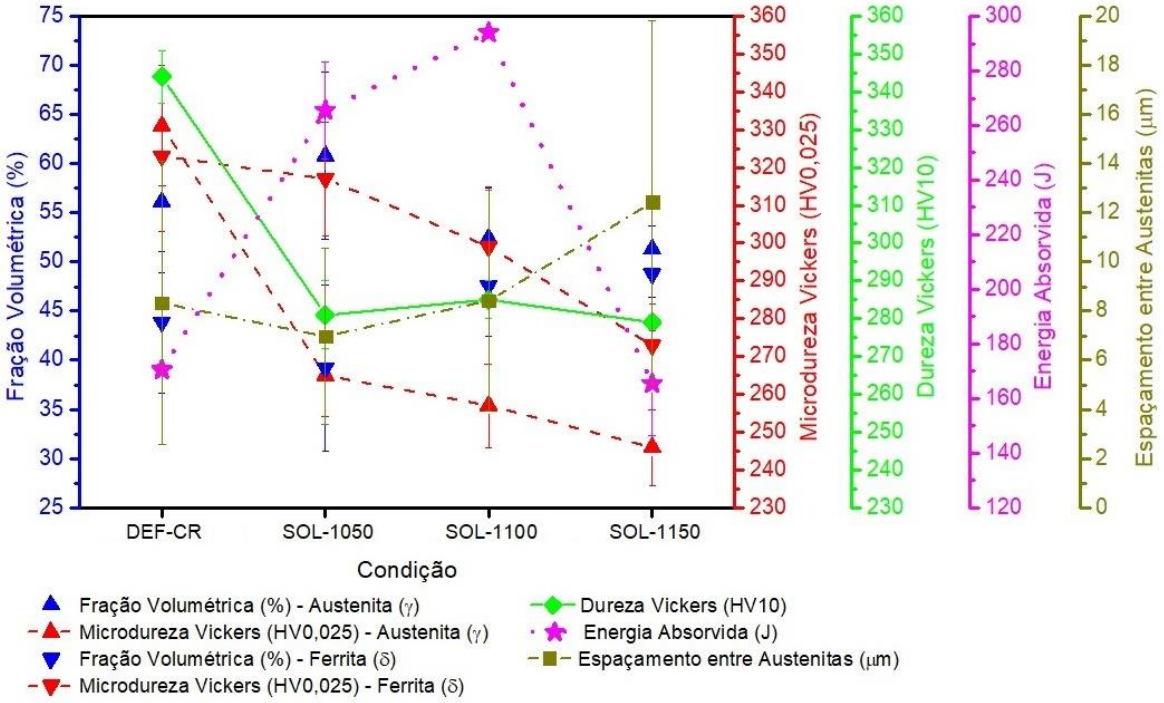


Figura 88 - Gráfico de correlação dos parâmetros de fração volumétrica (%) e de microdureza Vickers (HV0,025) das fases γ e δ, de dureza Vickers (HV10), de espaçamento entre austenitas e de energia absorvida Charpy a -46 ºC dos corpos de prova DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

Um ponto importante a ser considerado, a partir da Figura 88 combinada com os dados das Tabelas 12 e 17, é a correlação entre espaçamento entre austenitas e energia absorvida

Charpy a -46 ºC, em que, especialmente entre as condições solubilizadas, observou-se que na temperatura de solubilização a 1150 ºC (SOL-1150) houve o maior espaçamento entre austenitas na seção radial, caracterizado também pelo menor tamanho de grão austenítico, dentre todas as condições, tanto na seção transversal quanto na seção radial, bem como uma queda acentuada de tenacidade ao impacto ao se comparar com a condição SOL-1100, provavelmente decorrente à maior densidade de nitretos no interior da δ na maior temperatura de solubilização, embora o comportamento ainda permanecesse altamente tenaz.

As morfologias de fratura observadas por MEV após os ensaios Charpy estão apresentadas nas Figuras 89 (a-c) para o corpo de prova DEF-CR (A), Figuras 89 (d-f) para o SOL-1050 (A), Figuras 89 (g-i) para o SOL-1100 (B) e as Figuras 89 (j-l) para o SOL-1150 (A). De acordo com as imagens da Figura 89, os aspectos de fratura reforçam os dados das Tabelas 16 e 17, ou seja, em todos os casos percebeu-se a ductilidade das fraturas, com formação de novelos principalmente nas regiões centrais e irregularidades superficiais, contudo, as amostras SOL-1100 e SOL-1050, nessa ordem, possuíram, dentre as amostras analisadas, comportamentos de fratura mais dúcteis. De acordo com Iversen (2012), o ensaio de impacto Charpy em uma amostra solubilizada com alta densidade de nitretos intragranulares na δ pode desencadear efeito fragilizante mediante a redução da tenacidade ao impacto. Na amostra SOL-1150 observou-se aspecto de fratura menos dúctil que as demais condições, com presença de determinados planos de clivagem, conjuntamente com a amostra deformada (DEF-CR), evidenciando-se nessa última microtrincas no interior das cavidades de fratura. Segundo Bernås et al. (2017), desde que um aumento na fração volumétrica de δ, em relação ao ideal, para um material solubilizado, retira tanto o Cr quanto o N da solução sólida; e ao mesmo tempo, a redução da fração volumétrica de γ ultrapassa o limite de solubilidade do nitrogênio, acarretando-se a precipitação de nitretos intragranulares no interior dos grãos ferríticos, e consequente diminuição da tenacidade ao impacto. Byrne et al. (2004) avaliou o AISD UNS S32760 com amostras de variados teores de nitretos e observou que a tenacidade ao impacto a -46 ºC foi significativamente reduzida quando os teores de nitretos eram mais altos. Iversen (2012), efetuando-se a investigação dos aspectos de fratura após os ensaios de impacto Charpy de amostras de AISD UNS S32760 tratadas termicamente a 1120 e 1160 ºC, observou que na condição a 1120 ºC, situação em que não foi constatada a presença de nitretos intragranulares, as superfícies de fratura apresentaram comportamento dúctil, com topologias de desbaste com extremidades irregulares e bordas cisalhadas consistentes com a fratura dúctil, e altos valores de enegia absorvida; enquanto na condição a 1160 ºC, caso em que a precipitação de nitretos intragranulares foi claramente visível, houve considerável redução dos valores de energia absorvida e superfícies de fratura com extremidades lisas, indicando menos fratura dúctil.

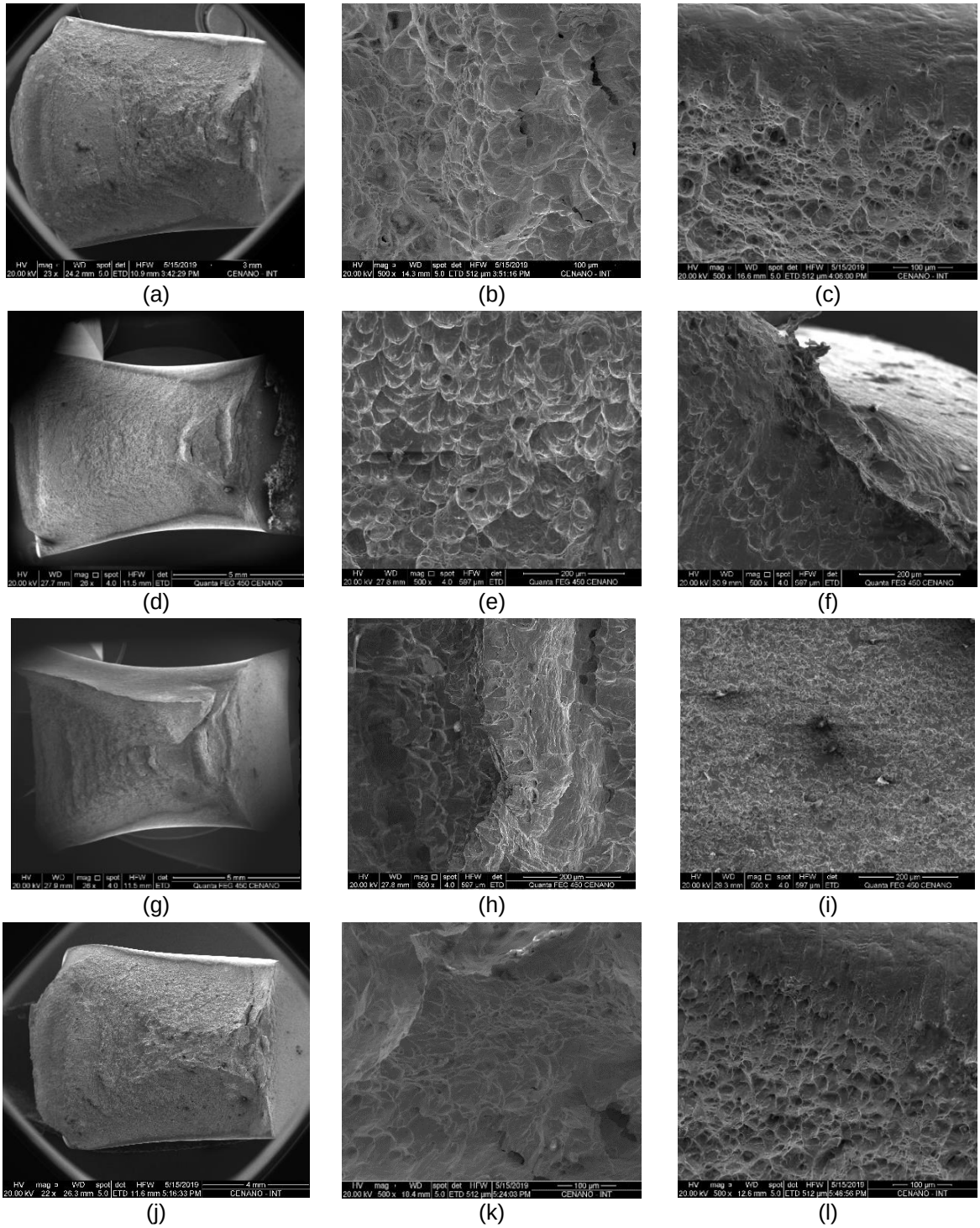


Figura 89 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de impacto Charpy a -46 ºC: (a), (b) e (c) DEF-CR (A); (d), (e) e (f) SOL-1050 (A); (g), (h) e (i) SOL-1100 (B); e (j), (k) e (l) SOL-1150 (A). Imagens panorâmicas: (a), (d), (g) e (j); do centro do corpo de prova: (b), (e), (h) e (k); e da área cisalhada: (c), (f), (i) e (l). MEV com elétrons secundários.

Fonte: O próprio autor.

5.2.2 Ensaios de Tração

As Figuras 90 (a-d) e 91 (a-d) apresentam, respectivamente, os conjuntos de curvas de tensão nominal (σ_N) *vs* deformação nominal (ε_N) e de tensão real (σ_R) *vs* deformação real (ε_R) das condições de tratamento térmico testadas por meio de ensaio de tração, incluindo-se em todos os casos as representações das devidas curvas médias. As Figuras 92 (a-b) comparam as curvas médias σ_N *vs* ε_N e σ_R *vs* ε_R, respectivamente.

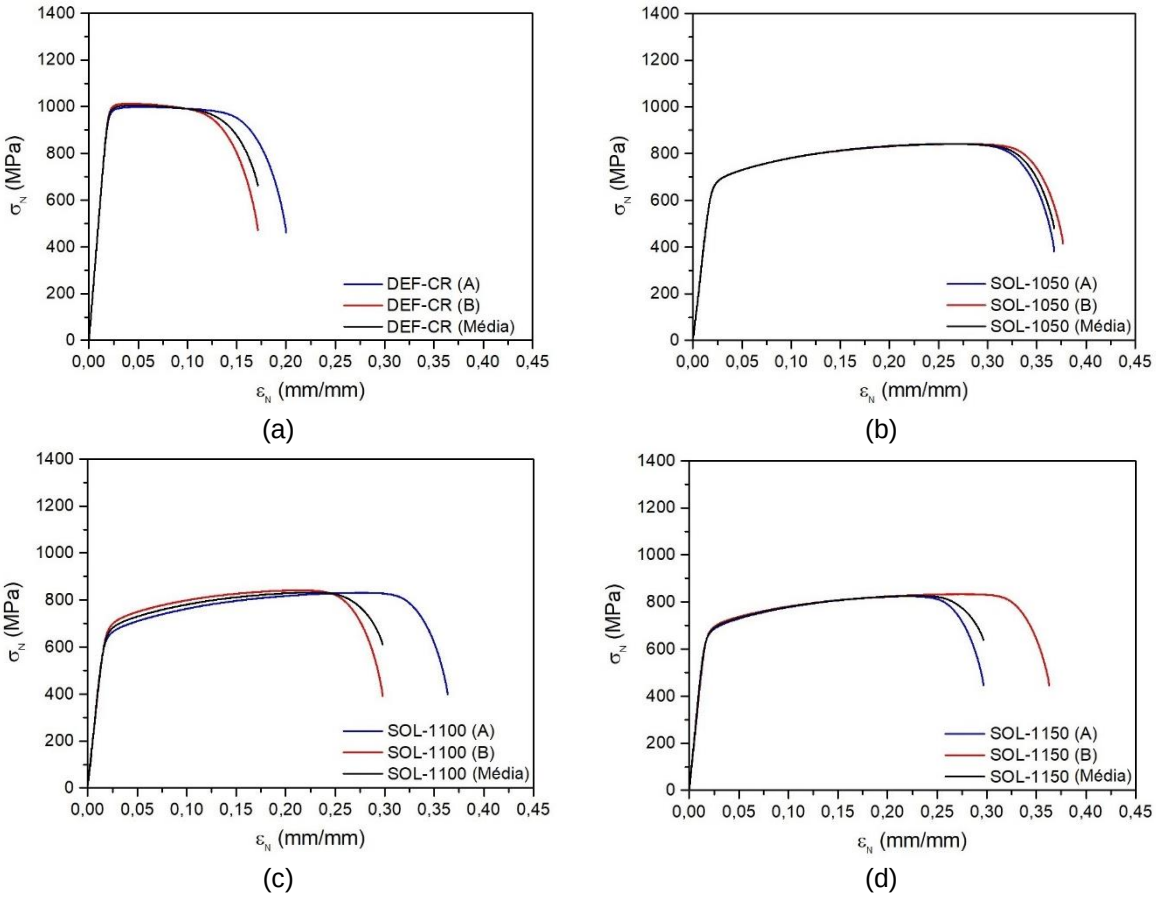


Figura 90 - Curvas σ_N *vs* ε_N a partir de ensaios de tração em duplicata e curvas médias das condições: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

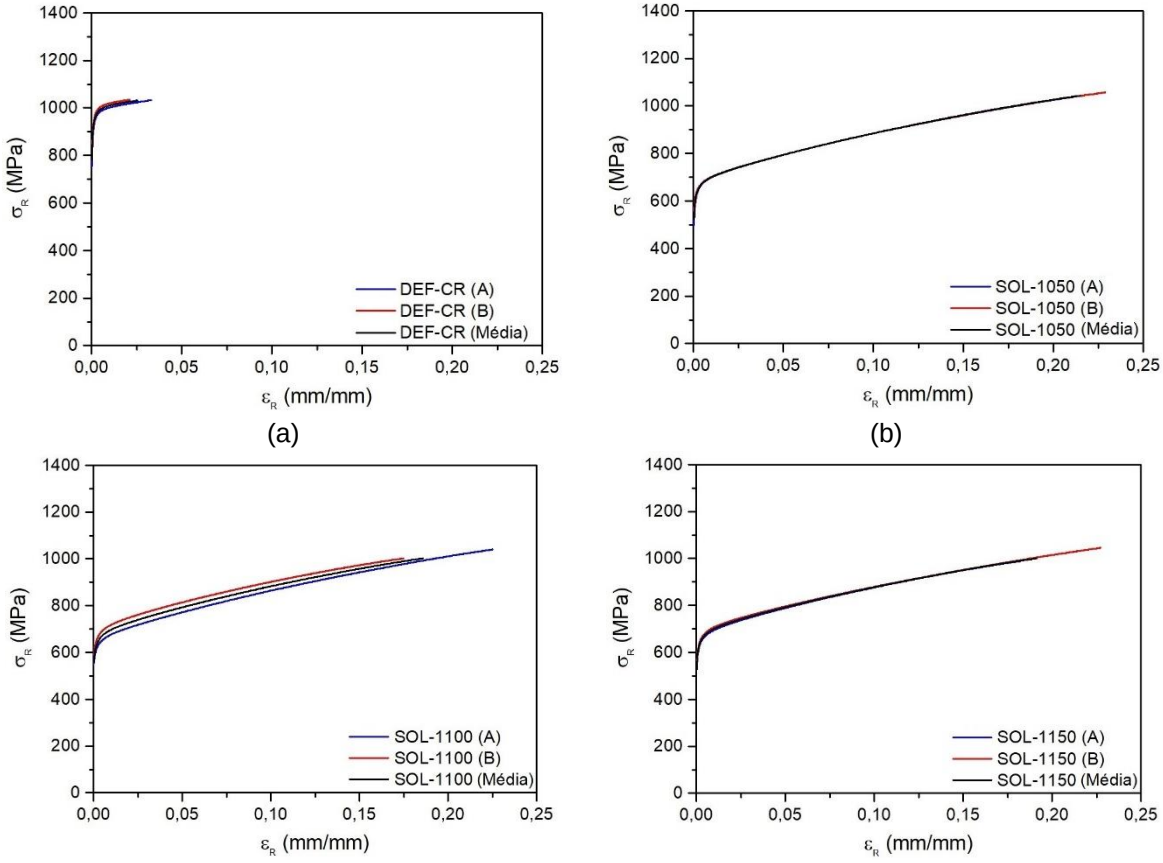


Figura 91 - Curvas σ_R *vs* ε_R a partir de ensaios de tração em duplicata e curvas médias das condições: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

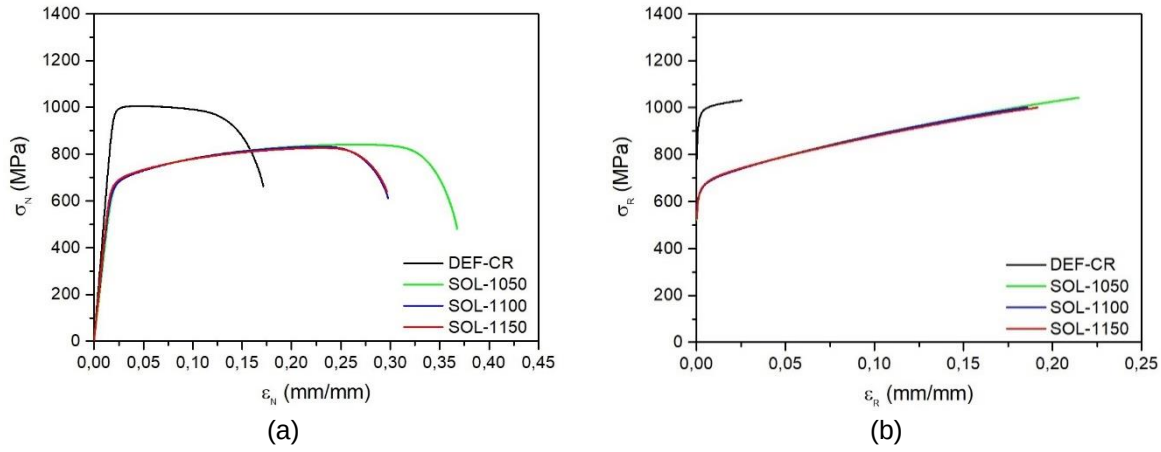


Figura 92 - Curvas médias σ-ε a partir de ensaios de tração das condições DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100, SOL-1150: (a) σ_N *vs* ε_N; (b) σ_R *vs* ε_R.

Fonte: O próprio autor.

A Tabela 18 apresenta as propriedades mecânicas extraídas das curvas σ_N *vs* ε_N. A condição DEF-CR possui tensões limite de escoamento (960 MPa) e de resistência (1007 MPa) significativamente superiores as das condições tratadas por solubilização (SOL-1050; SOL-1100; SOL-1150), bem como parâmetros de ductilidade bastantes inferiores, tal como esperado.

Comparando-se as temperaturas de tratamento da solubilização, as amostras SOL-1100 e SOL-1150 apresentaram as curvas de tração e as propriedades muito semelhantes entre si, enquanto a condição SOL-1050 possui parâmetros de ductilidade ligeiramente mais altos. Em condições de temperaturas de solubilização mais altas, tais como 1150 ºC, a menor fração volumétrica de γ, conforme dados da Tabela 10, acarretou menores parâmetros de alongamento (plástico e uniforme) e de redução de área e, dessa maneira, o maior teor de γ torna as propriedades mecânicas mais desejáveis, quando são consideradas as três temperaturas de solubilização mencionadas anteriormente. O N é um forte elemento estabilizador da γ e influencia a distribuição das fases δ e γ. Além disso, o teor desse elemento na δ é incrementado com o aumento da temperatura, o que torna mais suceptível à formação de nitretos durante o resfriamento rápido, conforme foi constatado neste trabalho e nas referências Pettersson, Pettersson e Wessman (2015), e Hengsbach et al. (2017).

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de tração realizados em duplicata por condição (valores médios também apresentados).

Propriedades de Tração		**Condição**							
		DEF-CR		**SOL-1050**		**SOL-1100**		**SOL-1150**	
		(A)	**(B)**	**(A)**	**(B)**	**(A)**	**(B)**	**(A)**	**(B)**
σ_{LE} (MPa)		947	974	628	641	609	652	632	646
		(960 ± 19)		(634 ± 9)		(630 ± 30)		(639 ± 10)	
σ_{LR} (MPa)		999	1014	842	841	831	841	824	833
		(1007 ± 10)		(842 ± 0)		(836 ± 8)		(829 ± 6)	
Alongamento (%)	**Plástico**	19,1	16,2	35,7	36,5	35,4	28,8	28,6	35,2
		(17,7 ± 2,1)		(36,1 ± 0,6)		(32,1 ± 4,7)		(31,9 ± 4,6)	
	Uniforme	5,3	4,1	26,3	28,0	27,4	21,3	21,9	27,6
		(4,7 ± 0,9)		(27,2 ± 1,2)		(24,4 ± 4,3)		(24,7 ± 4,0)	
Redução de Área (%)		78,3	74,7	81,5	83,0	81,6	82,3	80,4	73,9
		(76,5 ± 2,6)		(82,2 ± 1,1)		(82,0 ± 0,5)		(77,2 ± 4,6)	
Área sob σ *x* ε (10^{12} J/m^3)		178,2	151,3	279,5	287,8	272,4	225,0	221,0	276,9
		(164,7 ± 19,0)		(283,7 ± 5,9)		(248,7 ± 33,5)		(249,0 ± 39,5)	

Fonte: O próprio autor.

As curvas σ *vs* ε foram modeladas matematicamente por meio das Equações 17 (*Hollomon*), 18 (*Ludwik*) e 19 (*Voce*), a partir das curvas σ_R *vs* ε_R em cada condição de tratamento térmico. As Figuras 93 (a-d) comparam os três modelos citados com os dados experimentais das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150, respectivamente. As Tabelas 19, 20

e 21 mostram os parâmetros obtidos mediante os ajustes em cada modelo, na ordem *Hollomon*, *Ludwik* e *Voce*, com os respectivos coeficientes de correlação R^2.

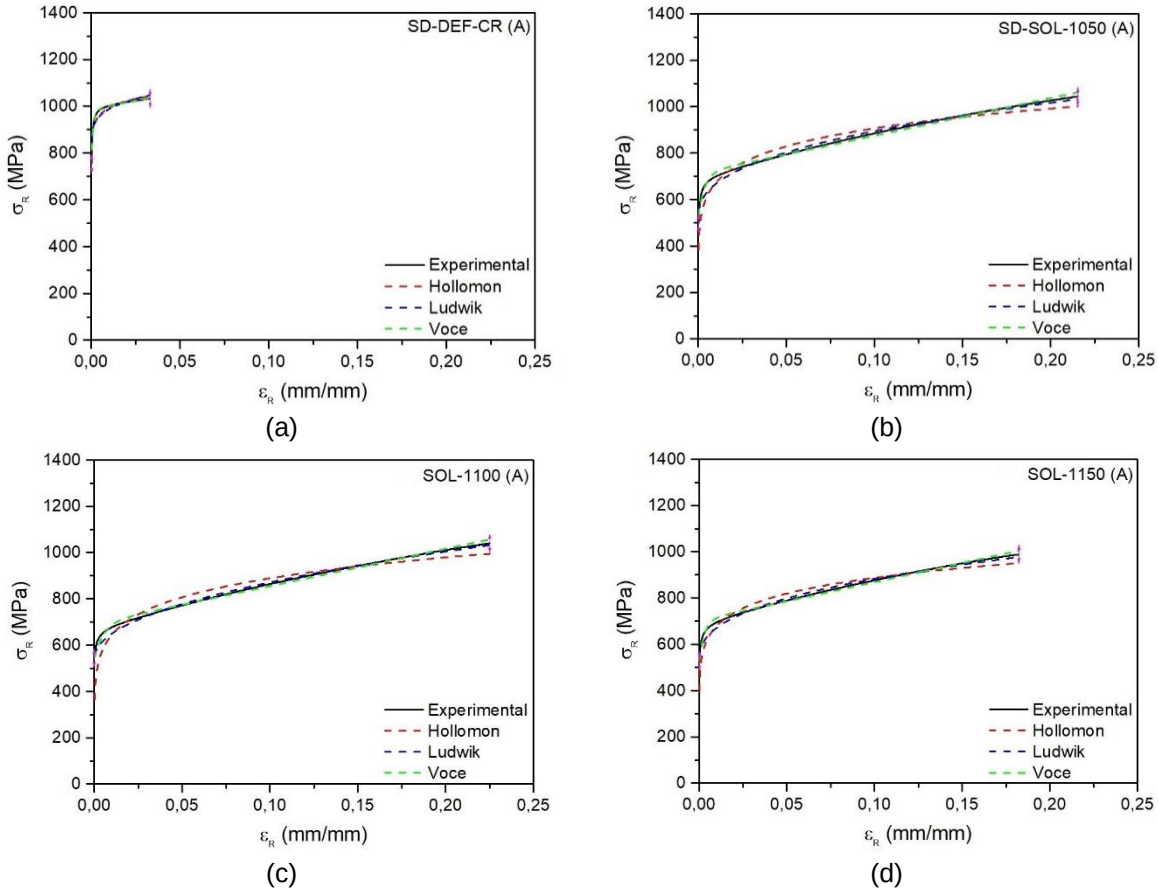


Figura 93 - Curvas σ_R *vs* ε_R obtidas por ensaio de tração e as indicações das curvas dos modelos *Hollomon*, *Ludwik* e *Voce* das amostras: (a) DEF-CR (A); (b) SOL-1050 (A); (c) SOL-1100 (A); (d) SOL-1150 (A).

Fonte: O próprio autor.

Tabela 19 - Parâmetros de ajuste do modelo de encruamento de *Hollomon* nas curvas de tração das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150.

Material	K_H	n_H	R^2	Modelo ajustado
	MPa	-	-	
DEF-CR (A)	1202,7	0,042	0,930	$\sigma_R = 1202{,}7 \times \varepsilon_R^{0{,}042}$
DEF-CR (B)	1239,0	0,043	0,939	$\sigma_R = 12390 \times \varepsilon_R^{0{,}043}$
DEF-CR	1220,8	0,042	-	-
SOL-1050 (A)	1222,0	0,130	0,929	$\sigma_R = 1222{,}0 \times \varepsilon_R^{0{,}130}$
SOL-1050 (B)	1224,0	0,129	0,862	$\sigma_R = 1224{,}0 \times \varepsilon_R^{0{,}129}$
SOL-1050	1223,0	0,129	-	-
SOL-1100 (A)	1225,0	0,139	0,893	$\sigma_R = 1225{,}0 \times \varepsilon_R^{0{,}139}$
SOL-1100 (B)	1162,2	0,107	0,865	$\sigma_R = 1162{,}2 \times \varepsilon_R^{0{,}107}$
SOL-1100	1193,6	0,123	-	-
SOL-1150 (A)	1151,6	0,113	0,922	$\sigma_R = 1151{,}6 \times \varepsilon_R^{0{,}113}$
SOL-1150 (B)	1201,8	0,124	0,915	$\sigma_R = 1201{,}8 \times \varepsilon_R^{0{,}124}$
SOL-1150	1176,7	0,118	-	-

Fonte: O próprio autor.

Tabela 20 - Parâmetros de ajuste do modelo de encruamento de *Ludwik* nas curvas de tração das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150.

Material	σ_o	K_L	n_L	R^2	Modelo ajustado
	MPa	MPa	-	-	
DEF-CR (A)	755	546,4	0,184	0,865	$\sigma_R = 755 + 546{,}4 \times \varepsilon_R^{0{,}184}$
DEF-CR (B)	773	617,5	0,203	0,870	$\sigma_R = 773 + 617{,}5 \times \varepsilon_R^{0{,}203}$
DEF-CR	764	582,0	0,194	-	-
SOL-1050 (A)	499	944,8	0,376	0,985	$\sigma_R = 499 + 944{,}8 \times \varepsilon_R^{0{,}376}$
SOL-1050 (B)	510	944,6	0,388	0,934	$\sigma_R = 510 + 944{,}6 \times \varepsilon_R^{0{,}388}$
SOL-1050	505	944,7	0,382	-	-
SOL-1100 (A)	533	1001,9	0,470	0,939	$\sigma_R = 533 + 1001{,}9 \times \varepsilon_R^{0{,}470}$
SOL-1100 (B)	553	856,0	0,384	0,841	$\sigma_R = 553 + 856{,}0 \times \varepsilon_R^{0{,}384}$
SOL-1100	543	929,0	0,427	-	-
SOL-1150 (A)	510	867,5	0,365	0,986	$\sigma_R = 510 + 867{,}5 \times \varepsilon_R^{0{,}365}$
SOL-1150 (B)	537	901,1	0,406	0,986	$\sigma_R = 537 + 901{,}1 \times \varepsilon_R^{0{,}406}$
SOL-1150	524	884,3	0,386	-	-

Fonte: O próprio autor.

Tabela 21 - Parâmetros de ajuste do modelo de encruamento de *Voce* nas curvas de tração das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150.

Material	σ_o	P1	P2	P3	R^2	Modelo ajustado
	MPa	MPa	MPa	-	-	
DEF-CR (A)	755	1697,1	226,3	1179,5	0,993	$\sigma_R = 755 + 1697{,}1\varepsilon_R + 226{,}3(1 - e^{-1179{,}5\varepsilon_R})$
DEF-CR (B)	773	2313,7	219,1	1455,2	0,992	$\sigma_R = 773 + 2313{,}7\varepsilon_R + 219{,}1(1 - e^{-1455{,}2\varepsilon_R})$
DEF-CR	764	2005,4	222,7	1317,3	-	-
SOL-1050 (A)	499	1629,7	212,8	375,4	0,992	$\sigma_R = 499 + 1629{,}7\varepsilon_R + 212{,}8(1 - e^{-375{,}4\varepsilon_R})$
SOL-1050 (B)	510	1581,9	205,4	425,4	0,990	$\sigma_R = 510 + 1581{,}9\varepsilon_R + 205{,}4(1 - e^{-425{,}4\varepsilon_R})$
SOL-1050	505	1605,8	209,1	400,4	-	-
SOL-1100 (A)	533	1622,0	159,7	226,7	0,993	$\sigma_R = 533 + 1622{,}0\varepsilon_R + 159{,}7(1 - e^{-226{,}7\varepsilon_R})$
SOL-1100 (B)	553	1661,8	174,5	336,5	0,991	$\sigma_R = 553 + 1661{,}8\varepsilon_R + 174{,}5(1 - e^{-336{,}5\varepsilon_R})$
SOL-1100	543	1641,9	167,1	281,6	-	-
SOL-1150 (A)	510	1661,5	192,4	412,4	0,992	$\sigma_R = 510 + 1661{,}5\varepsilon_R + 192{,}4(1 - e^{-412{,}4\varepsilon_R})$
SOL-1150 (B)	537	1495,2	184,4	323,5	0,993	$\sigma_R = 537 + 1495{,}2\varepsilon_R + 184{,}4(1 - e^{-323{,}5\varepsilon_R})$
SOL-1150	524	1578,4	188,4	268,0	-	-

Fonte: O próprio autor.

Os expoentes de endurecimento por deformação (ou coeficientes de encruamento) (n_H e n_L) e os coeficientes de resistência (K_H e K_L) são parâmetros nos modelos *Hollomon* (Equação 17) e *Ludwik* (Equação 18), em que n_H e n_L, além de medirem a persistência do endurecimento, representam a capacidade com que o material distribui a deformação; e K_H e K_L quantificam o nível de resistência mecânica pelo qual o material pode suportar (Garcia; Spim; Santos, 2000; Hosford, 2010; Nutor; Adomako; Fang, 2017). O endurecimento por trabalho a frio (encruamento) descreve o aumento do nível de tensão necessário para continuar a deformação em qualquer estágio da deformação plástica e é explicado com base nas interações do campo

de deformação discordância-discordância (Hosford, 2010; Nutor; Adomako; Fang, 2017). O expoente de endurecimento por deformação pode variar entre *n* = 0 (sólido perfeitamente plástico) e *n* = 1 (sólido elástico). Para a maioria dos metais, n possui valores entre 0,10 e 0,50 (Dieter, 1988). Como regra, materiais de alta resistência mecânica, a exemplo dos aços trefilados a frio, têm valores de n mais baixos que materiais de menor resistência mecânica, tais como os aços tratados por solubilização. Se o valor de *n* for baixo, a taxa de encruamento é inicialmente alta, porém essa taxa diminui rapidamente com a deformação. Por outro lado, com um valor de *n* alto, o endurecimento por trabalho inicial é mais lento, mas permanece até as altas deformações (Hosford, 2010). O efeito da variação dos valores de *n* nas formas das curvas pode ser notado nas Figuras 93 (a-d), de modo que a amostra DEF-CR (*n* mais baixo) apresentou uma forma de curva quase horizontal, enquanto nas amostras solubilizadas, os aspectos das curvas foram mais íngremes. Analisando-se apenas os aços tratados termicamente por solubilização, mediante os resultados da Tabela 19, o valor médio de n_H mais alto foi 0,129 (SOL-1050), seguido de 0,123 (SOL-1100) e 0,118 (SOL-1150), no modelo *Hollomon*. Por outro lado, por meio da Tabela 20, no modelo *Ludwik*, o maior valor médio de n_L foi 0,427 (SOL-1100), seguido de 0,386 (SOL-1150) e 0,382 (SOL-1050).

A equação de *Voce* é um modelo de endurecimento isotrópico empregado para caracterizar a região elasto-plástica dos resultados do ensaio de tração, comumente aplicada aos materiais com pouco endurecimento e alta plasticidade, tais como os aços que exibem um comportamento de endurecimento saturado. No modelo de *Voce* (Equação 19) σ_o é o limite de proporcionalidade e ε_R é a deformação plástica real do material, P1 (coeficiente de rigidez), P2 (coeficiente de endurecimento por deformação) e P3 (expoente de endurecimento por deformação) são outros parâmetros de endurecimento (Hosford, 2010; Chales et al., 2021). Comparando-se os resultados das Tabelas 19, 20 e 21, dentre as três modelagens apresentadas, as simulações *Voce* de comportamento plástico obtiveram as melhores precisões de ajuste, com valores de R^2 variando-se de 0,990 a 0,993, enquanto os modelos *Holllomon* e *Ludwik* apresentaram valores de R^2 de 0,859 a 0,939, e de 0,841 a 0,986, respectivamente.

A partir dos dados da Tabela 21, os valores médios do limite de proporcionalidade (σ_o) são maiores nos corpos de prova de materiais altamente deformados (DEF-CR) (764 MPa) e menores naqueles solubilizados (SOL-1100 (543 MPa), SOL-1150 (524 MPa) e SOL-1050 (505 MPa)). A média do coeficiente de rigidez (P1), que controla a taxa de endurecimento, é maior no DEF-CR (2005,4 MPa), seguido pelo SOL-1100 (1641,9 MPa), SOL-1050 (1605,8 MPa) e SOL-1150 (1578,4 MPa). A média do coeficiente de endurecimento por deformação (P2), que é relacionado à diferença entre o limite de proporcionalidade e a resistência ao escoamento do material, e os valores mais altos foram registrados no DEF-CR (222,7 MPa), seguido pelo SOL-1050 (209,1 MPa), SOL-1150 (188,4 MPa) e SOL-1100 (167,1 MPa). A média do expoente de endurecimento por deformação (P3), o qual influencia a

curvatura da transição elasto-plástica, o valor mais alto foi encontrado no DEF-CR (1317,3), seguido pelo SOL-1050 (400,4), SOL-1150 (368,0) e ST-1100 (281,6). Resumindo, todos os parâmetros da equação de *Voce* foram maiores no corpo de prova trabalhado a frio como recebido (DEF-CR).

As macrofractografias (Figuras 94 (a-h)) e as micrografias de MEV das superfícies de fratura (Figuras 95 (a-l)) de corpos de prova de tração após os ensaios das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150 demonstraram que todos eles obtiveram características de fratura dúctil, observando-se por meio das imagens de MEV a ocorrência de muitas microcavidades (*micro-dimples*) e rupturas em covas (*dimples*) em todas essas condições. As superfícies de fratura obtiveram formato elíptico, tal como observado na literatura em um tubo laminado a quente de AID UNSS32205 (BARROS et al., 2022). Esse parece ser um comportamento típico de tubos sem costura, decorrente da sua microestrutura anisotrópica.

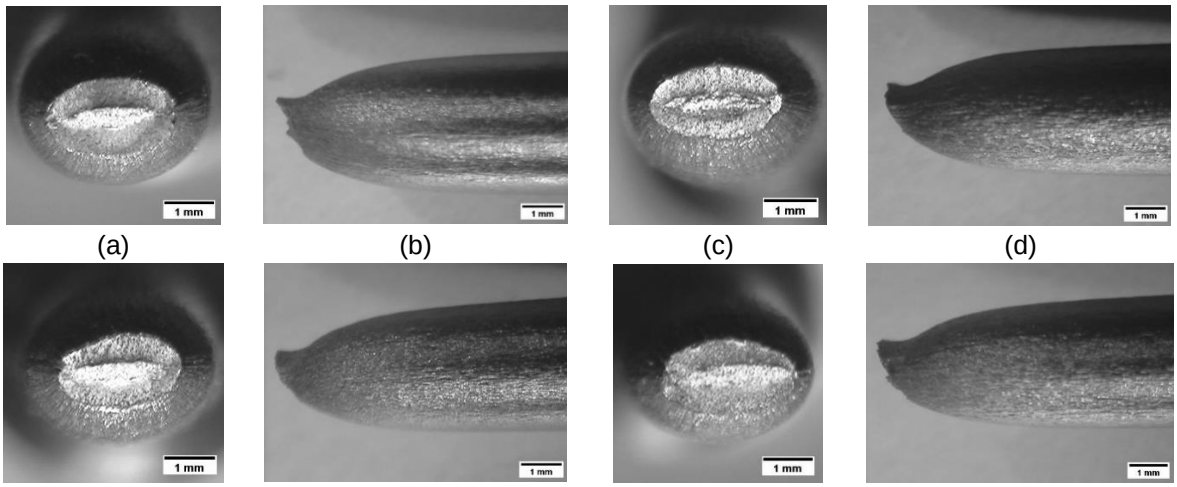


Figura 94 - Macrofractografias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração: (a) e (b) DEF-CR (A); (c) e (d) SOL-1050 (A); (e) e (f) SOL-1100 (A); (g) e (h) SOL-1150 (A). Vistas de topo: (a), (c), (e) e (g); vistas laterais: (b), (d), (f) e (h). Estereoscopia.

Fonte: O próprio autor.

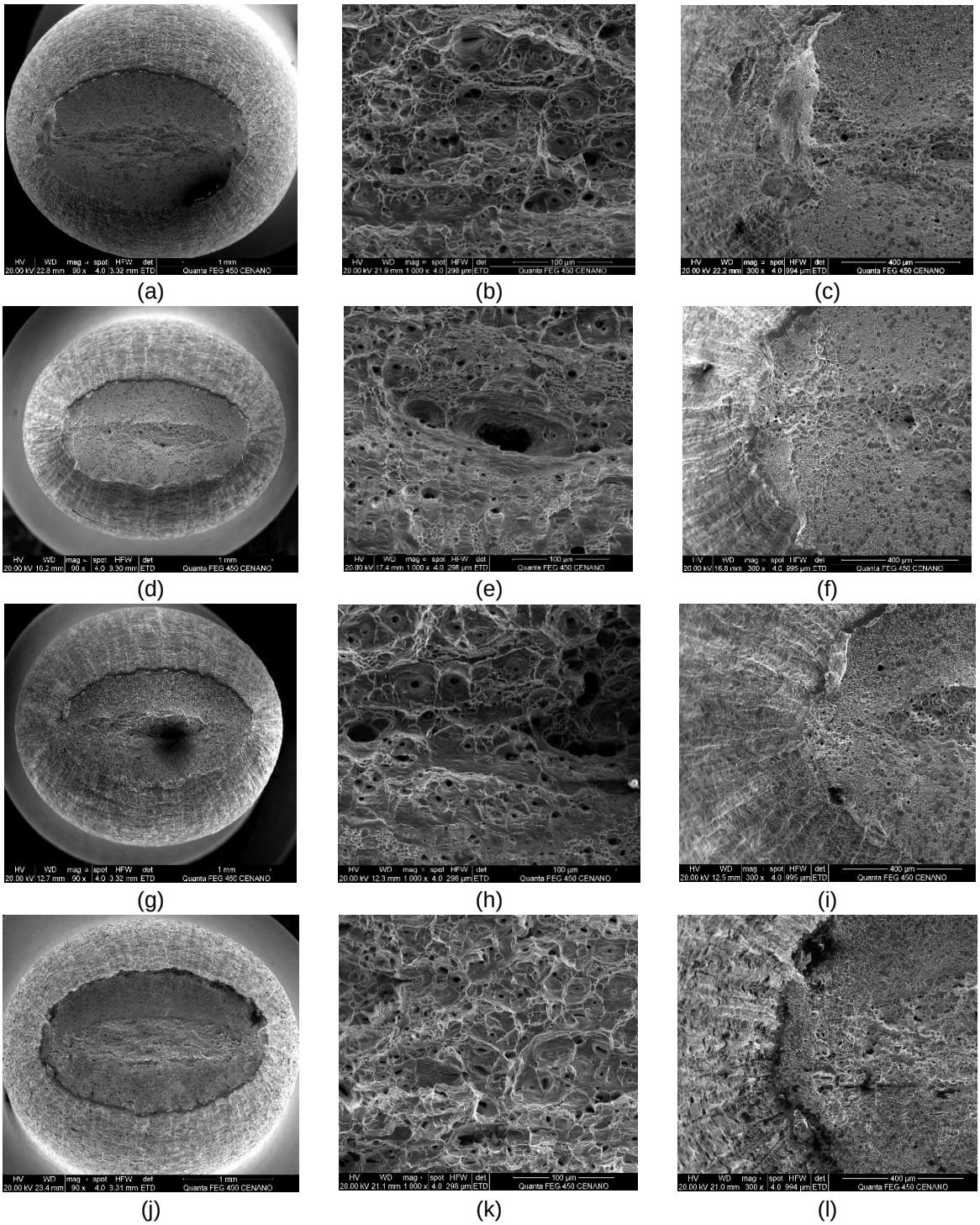


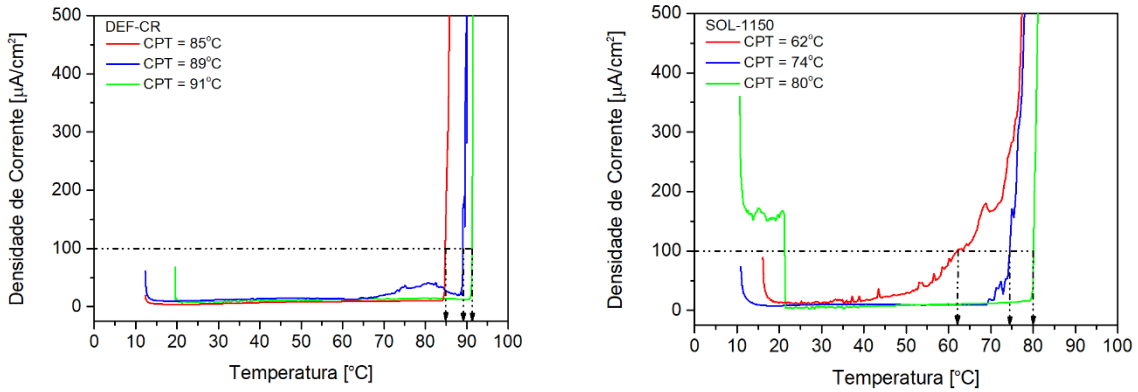
Figura 95 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração: (a), (b) e (c) DEF-CR (B); (d), (e) e (f) SOL-1050 (B); (g), (h) e (i) SOL-1100 (B); (j), (k) e (l) SOL-1150 (B). MEV com elétrons secundários.

Fonte: O próprio autor.

5.3 Ensaios de Corrosão

5.3.1 Ensaios de determinação da Temperatura Crítica de Pites (CPT)

As Figuras 96 (a-b) apresentam os gráficos de densidade de corrente *vs* temperatura de ensaios em triplicata nos materiais nas condições deformado “como recebido” (DEF-CR) e tratado por solubilização a 1150 ºC (SOL-1150), com destaque para as temperaturas nas quais em cada ensaio a densidade de corrente ultrapassou 100 μA/cm^2 durante 60 s, estabelecendo-se, portanto, a determinação da temperatura crítica de pites de cada ensaio. A Tabela 22 mostra os valores individualizados (por ensaio) e médios de temperatura crítica de pites (CPT) das amostras DEF-CR e SOL-1150.



(a) (b)

Figura 96 - Gráficos Densidade de Corrente *vs* Temperatura para determinação da Temperatura Crítica de Pites em ensaios em triplicata em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

Tabela 22 - Valores individualizados e médio de Temperatura Crítica de Pites (CPT).

Material	**Temperatura Crítica de Pites (ºC)**			
	Testes			**Valor Médio**
DEF-CR	85	89	91	(88,3 ± 3,1)
SOL-1150	62	74	80	(72,0 ± 9,2)

Fonte: O próprio autor.

Os dados das Figuras 96 (a-b) e da Tabela 22 indicam que na amostra solubilizada a uma temperatura de 1150 ºC (SOL-1150) houve uma redução da temperatura crítica de pites, quando comparada à amostra deformada (DEF-CR), de modo que embora esse tratamento térmico tenha por finalidade dissolver eventuais fases secundárias deletérias, ainda há a precipitação de nitretos de cromo intragranulares no interior dos grãos ferríticos na condição solubilizada, além de dispor da presença de maior fração volumétrica de δ na microestrutura que a condição deformada, potencializando-se a redução da CPT do material.

5.3.2 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Cíclica

As Figuras 97 (a-d) mostram, respectivamente, as curvas de polarização cíclica das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150. Em todos os casos a temperatura de 80 ºC foi considerada no ensaio, contudo em DEF-CR e SOL-1150 também foi realizado o teste a 90 ºC, conforme demonstrados nos respectivos gráficos das curvas. Os dados da Tabela 23 mostram os parâmetros de formação de pites extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das amostras analisadas.

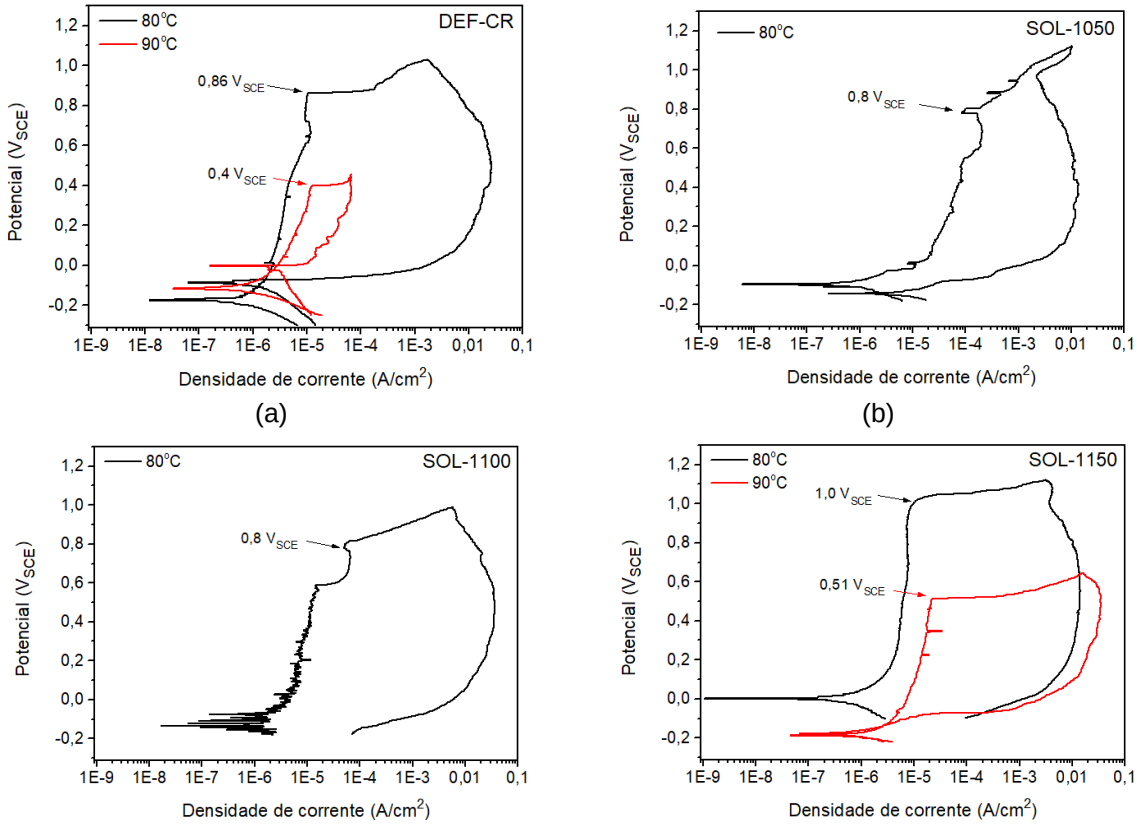


Figura 97 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa de 3,5% NaCl nas temperaturas indicadas em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

Tabela 23 - Dados de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa de 3,5% NaCl nas temperaturas de ensaio indicadas.

Amostras	Temperatura de Ensaio	Potencial de Pite	Potencial de Corrosão	Intervalo de Passivação
	T (ºC)	E_p (V_{SCE})	E_{corr} (V_{SCE})	$E_p - E_{corr}$ (V_{SCE})
DEF-CR	80	0,860	-0,172	1,032
	90	0,400	-0,115	0,515
SOL-1050	80	0,800	-0,094	0,894
SOL-1100	80	0,800	-0,133	0,933
SOL-1150	80	1,000	0,001	0,999
	90	0,510	-0,188	0,698

Fonte: O próprio autor.

Observando-se as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das Figuras 97 (a-d) e os dadois da Tabela 23, o potencial de pite (E_p) da amostra solubilizada a 1150 ºC (SOL-1150) foi ligeiramente superior ao das demais amostras quando realizados os ensaios a 80 ºC; bem como quando ensaiados a 90 ºC, neste último caso apenas entre as amostras SOL-1150 e DEF-CR, aquela condição de material também obteve valor superior de E_p entre si, porém com valores aproximados. Comparando-se apenas os resultados das amostras ensaiadas a 80 e 90 ºC, naturalmente os potenciais de pite a 80 ºC foram superiores aos pares a 90 ºC, bem como com valores speriores na amostra SOL-1150, o que pode indicar que o aumento da densidade de nitretos não diminuiu a resistência ao pite na solução de NaCl. Sathirachinda et al. (2010), Bettini et al. (2014) e Pettersson; Pettersson; Wessman (2015) observaram pouca influência dos nitretos de cromo no potencial de pites em diferentes temperaturas de solubilização. A respeito da resistência à nucleação de pites, representado pelo intervalo de passivação, comparando-se apenas os ensaios a 80 ºC, houve um valor superior para a amostra DEF-CR (1,032 V_{SCE}), contudo à medida que ocorreu elevação da temperatura de solubilização, esse parâmetro variou de 0,894 V_{SCE} (SOL-1050) a 0,999 V_{SCE} (SOL-1150), significando que na temperatura de solubilização mais baixa a resistência à nucleação de pites seria levemente inferior as das demais condições. Contudo, ao serem efetivados os ensaios a 90 ºC, percebeu-se uma resistência à nucleação de pites superior para amostra SOL-1150 (0,698 V_{SCE}) em comparação à da DEF-CR (0,515 V_{SCE}). Por outro lado, a existência de um laço de histerese nas curvas de polarização indica um processo de repassivação quando o potencial sofre varredura na direção negativa, em que quanto maior a área da histerese, maior a dificuldade na repassivação de pites (Zhang et al., 2009; Eghbali et al., 2011; Souza et al., 2017). A ausência de laço de histerese ou de área insignificante indica uma característica de transpassividade da quebra de passivação (Eghbali et al., 2011). Dentre as condições analisadas, mediante ensaios a 80 ºC, a menor área de histerese encontrada foi na SOL-1050, com as condições DEF-CR e SOL-1150 com áreas

similares maiores. Enquanto em ensaios a 90 ºC, a área de histerese para a DEF-CR é notavelmente menor que a da SOL-1150.

A análise microscópica das superfícies de ensaio das amostras atacadas eletrolíticamente com solução aquosa a 15% de hidróxido de potássio (KOH) (3,0 V; 30 s) após os testes de polarização anódica revelou que os pites foram nucleados preferencialmente na fase δ, conforme mostrado nas Figuras 98 (a-d). Dentre as condições de material analisadas, a SOL-1150 foi a que obteve a maior formação de pites de corrosão, corrobado por meio da evidente maior área de histerese dela, ao serem comparadas as Figuras 97 (a) e 97 (d), no que tange a temperatura de ensaio a 90 ºC, por exemplo.

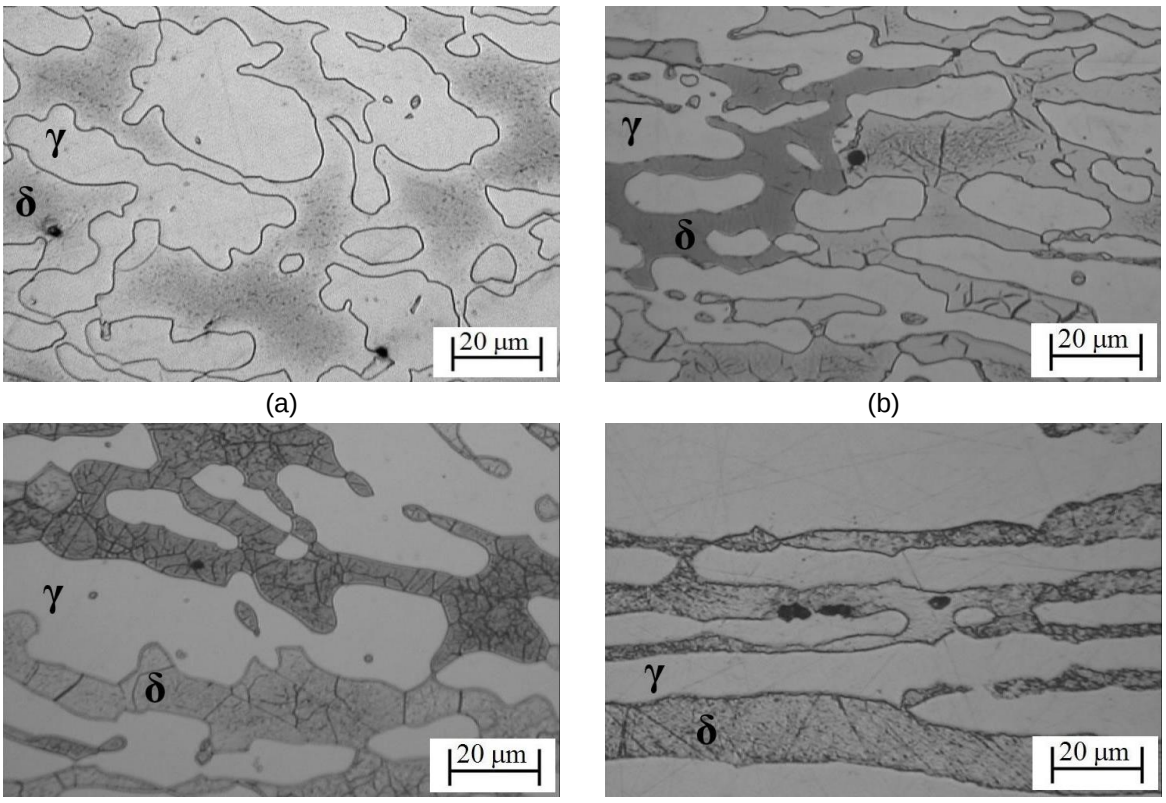


Figura 98 - Microestruturas após os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa de 3,5% NaCl à temperatura de 80 ºC, nas condições: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Ataque eletrolítico com solução aquosa de 15% KOH (3,0 V; 30 s). Microscopia óptica convencional.
Fonte: O próprio autor.

A resistência à corrosão dos AISD's também é frequentemente correlacionada ao valor do parâmetro $PREN_W$. A Tabela 9 mostra os teores de equilíbrio de Cr, Mo, W e N na δ e na γ nas três temperaturas de tratamento de solubilização estudadas (1050, 1100 e 1150ºC), obtidos por meio de simulação *Thermo-Calc*®, bem como os valores de $PREN_W$ calculados por meio da Equação 2. Em razão da maior parte do N na δ precipitar na forma de nitretos durante o resfriamento brusco, o $PREN_W$ da δ foi recalculado, desconsiderando-se a participação desse elemento na Equação do $PREN_W$, estabelecendo-se os seguintes valores: 43,05 (SOL-1050); 42,78 (SOL-1100); 41,96 (SOL-1150); enquanto os valores do $PREN_W$ da γ mantendo-se o N da

Equação do $PREN_W$ foram os seguintes: 40,32 (SOL-1050); 41,26 (SOL-1100); 41,75 (SOL-1150). Mesmo sem incluir o elemento N, o valor do $PREN_W$ foi maior na δ do que na γ, embora a diferença entre eles diminua à medida que ocorre o aumento da temperatura da solubilização. O $PREN_W$ mais alto da δ pode indicar uma melhor resistência a pites dessa fase. Entretanto, os pites foram nucleados preferencialmente na δ. Uma possível explanação para essa observação da nucleação preferencial de pites na fase de δ é a depleção de Cr ao redor dos nitretos de cromo, ou seja, um efeito da sensitização (Pettersson; Pettersson; Wessman, 2015). Embora o potencial de pite (E_p) não tenha diminuído com o aumento dos nitretos de cromo na δ em ensaios conduzidos em solução aquosa de concentração 3,5% NaCl a 80 ^oC, esses precipitados podem ser considerados sítios preferenciais para a nucleação de pite em todas as amostras investigadas. A análise comparativa do $PREN_W$ de fases individuais deve ser realizada de modo cuidadoso, visto que inicialmente ela foi baseada nas composições químicas obtidas por simulação termodinâmica computacional e, posteriormente, porque algumas fórmulas de $PREN_W$ atribuem um peso 30 ao N na γ, em vez de 16 (Cleland, 1996). Nesse caso, a γ obteria um valor de $PREN_W$ superior ao da δ.

5.3.3 Ensaios de Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC)

Os ensaios de PERC são normalmente indicados para o estudo da corrosão intergranular, ou seja, os efeitos da sensitização dos aços inoxidáveis, em especial os aços inoxidáveis austeníticos, conforme preconizado na norma ASTM A262-15 (2021).

A solução (i) (2,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 1,0 M NaCl) foi utilizada com sucesso para detecção de pequenas quantidades de fase σ em AISD's UNS S32750 com variados tamanhos de grão (Alvarez et al., 2017). Entretanto, os testes PERC com essa solução nas amostras estudadas nesta pesquisa não demonstraram nenhum pico de reativação significativo, conforme as curvas de ensaio PERC das Figuras 99 (a-b), ou seja, o grau de sensitização $\left({}^{I_r}/_{I_a}\right)$ de cada uma delas foi inferior a 0,01%. Isso sugere que a sensitização decorrente à precipitação de fase σ é muito mais pronunciada do que a sensitização devido aos nitretos intragranulares.

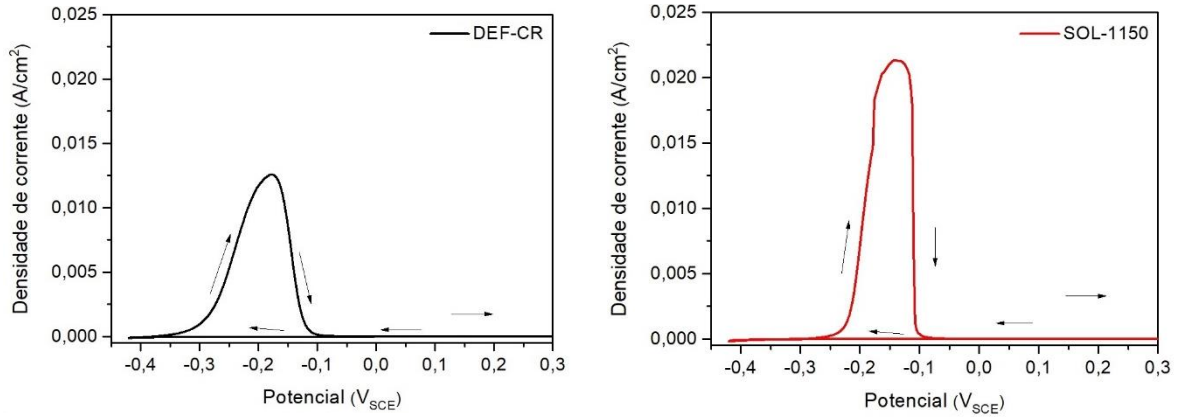


Figura 99 - Curvas de ensaios PERC realizados na solução (i) (2,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 1,0 M NaCl) em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

Os testes PERC, por sua vez, aplicados nas amostras com a solução (ii) (3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl), mais forte, resultaram em picos de reativação pequenos, mas perceptíveis, conforme mostrados nas Figuras 100 (a-d).

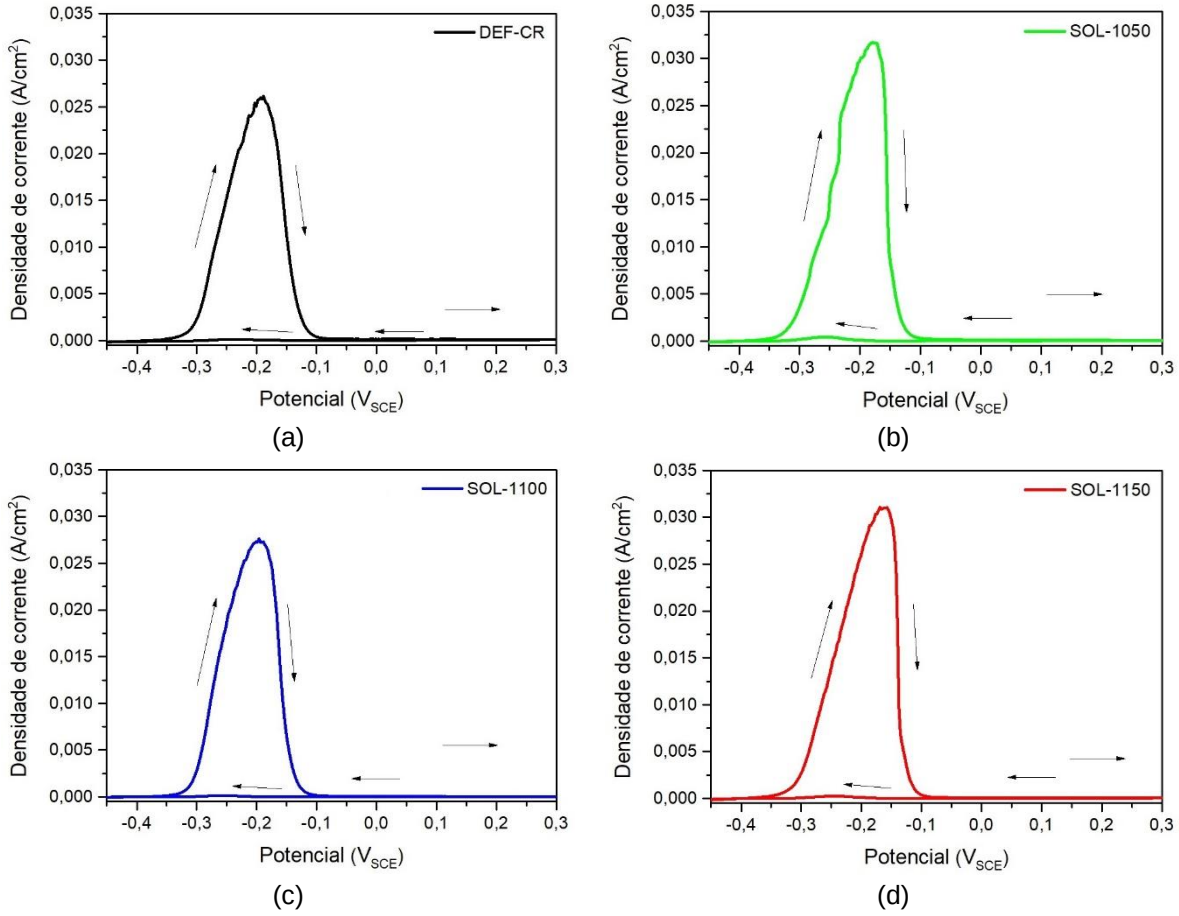


Figura 100 - Curvas de ensaios PERC realizados na solução (ii) (3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl) em: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

A Tabela 24 mostra os graus de sensitização $\left({}^{I_r}/_{I_a}\right)$ obtidos em três diferentes soluções de teste: (i) 2,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 1,0 M NaCl; (ii) 3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl; e (iii) 3,0 M HCl.

Tabela 24 - Graus de Sensitização obtidos nas soluções de teste (i) (2,0 M H_2SO4 + 0,02 M KSCN + 1,0 M NaCl), (ii) (3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl) e (iii) (3,0 M HCl).

Amostra	**Grau de Sensitização (I_r/I_a)**		
	Solução (i)	**Solução (ii)**	**Solução (iii)**
DEF-CR	< 0,000	0,006 ± 0,001	0,010
SOL-1050	< 0,000	0,013 ± 0,003	-
SOL-1100	< 0,000	0,005 ± 0,002	-
SOL-1150	< 0,000	0,010 ± 0,004	0,023

Fonte: O próprio autor.

Considerando-se apenas a solução (ii), seria esperado valores mais altos de ${}^{I_r}/_{I_a}$ para a amostra SOL-1150 em razão dessa condição de tratamento térmico conter maior quantidade de nitretos de cromo, contudo isso não foi observado. Aparentemente, uma correlação entre os testes PERC e a quantidade de nitretos não pôde ser estabelecida nessa situação específica.

A análise das amostras após os testes PERC realizados com a solução (ii) sem qualquer preparação adicional das superfícies demonstrou um ataque preferencial de nitretos de cromo concentrados na fase de δ (Figuras 101 (a-d)), principalmente nas maiores temperaturas de solubilização.

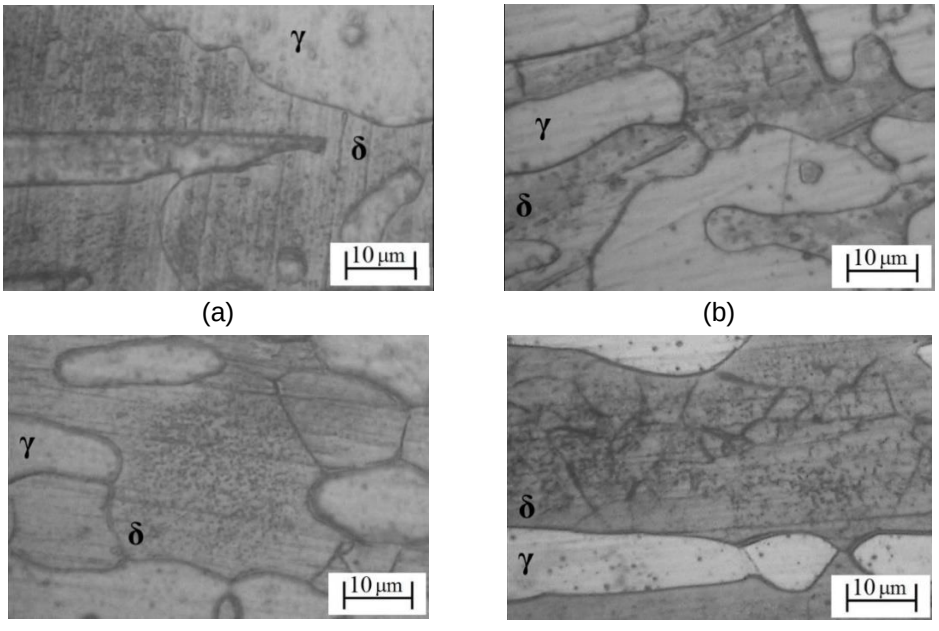
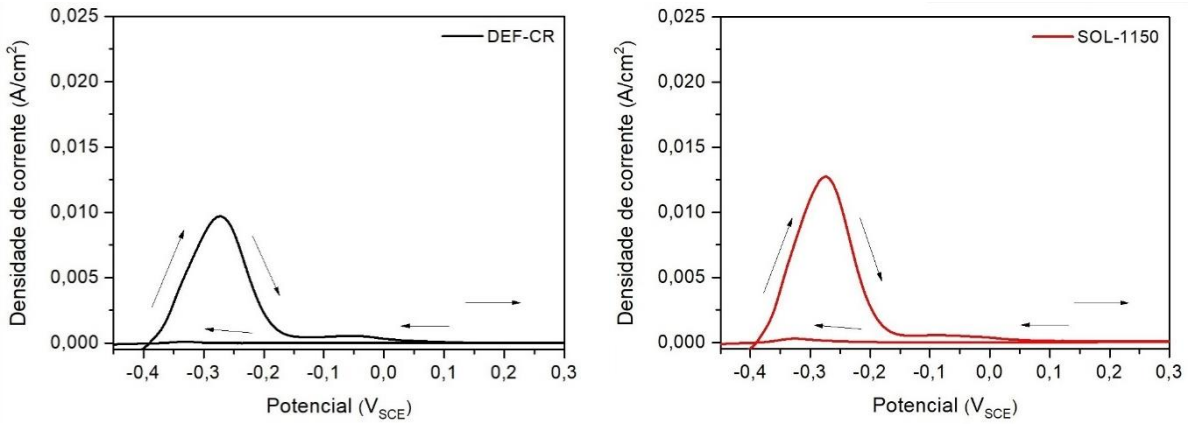


Figura 101 - Microestruturas das superfícies após os ensaios PERC realizados com a solução (ii) (3,0 M H_2SO_4 + 0,02 M KSCN + 2,0 M NaCl) das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

Adicionalmente aos ensaios PERC com as soluções (i) e (ii), estabeleceu-se uma terceira opção de solução (iii) (3,0 M HCl) para os ensaios PERC, neste caso realizados apenas nas amostras DEF-CR e SOL-1150, demonstrando-se ser promissora, percebendo-se valores de $\left({}^{I_r}/_{I_a}\right)$ superiores aos seus pares nas demais soluções, conforme mostrados na Tabela 24. As Figuras 102 (a-b) mostram as curvas dos ensaios PERC realizados com a solução (iii).

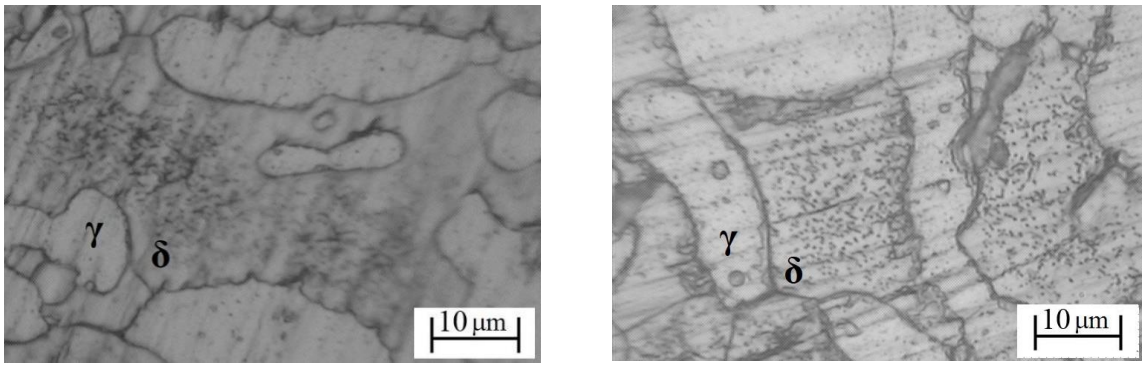


(a) (b)

Figura 102 - Curvas de ensaios PERC realizados com a solução (iii) (3,0 M HCl) nas amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

As Figuras 103 (a-b) mostram as microestruturas após os testes PERC realizados com a solução (iii) sem qualquer preparação adicional das superfícies, percebendo-se novamente ataque preferencial de nitretos de cromo na fase δ, especialmente na amostra SOL-1150.



(a) (b)

Figura 103 - Microestruturas das superfícies após os ensaios PERC realizados com a solução (iii) (3,0 M HCl) das amostras: (a) DEF-CR; (b) SOL-1150. Microscopia óptica convencional.

Fonte: O próprio autor.

5.3.4 Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

As Figuras 104 (a-d) e 105 (a-d), apresentam, respectivamente, as curvas σ_N *vs* ε_N e σ_R *vs* ε_R das amostras DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150, obtidas, por meio de ensaios

de tração sob BTD, em duplicata, medidas ao ambiente de controle e ao meio corrosivo, conforme os parâmetros de ensaio da Tabela 7, mostradas tanto as curvas dos ensaios individualizadas quanto as curvas médias de cada amostra.

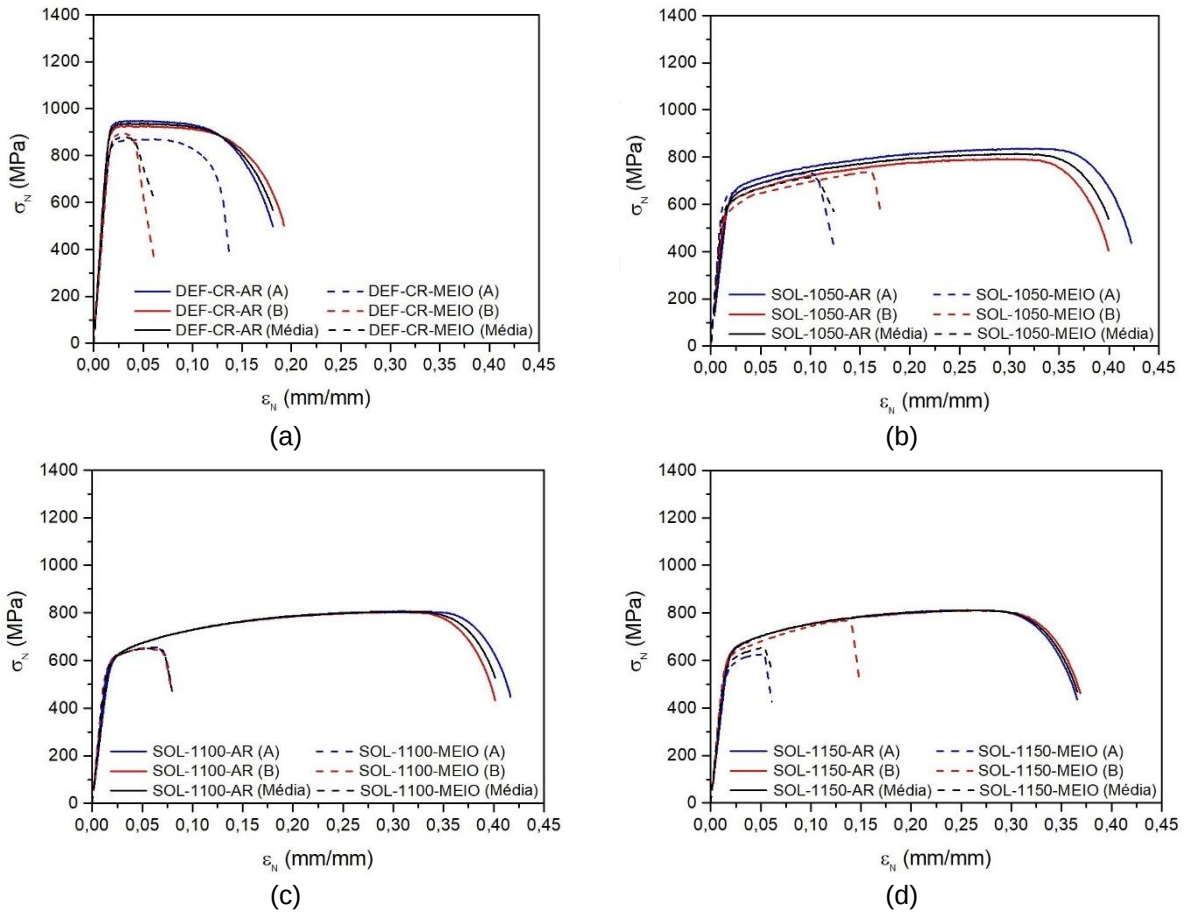


Figura 104 - Curvas σ_N *vs* ε_N de tração sob BTD em duplicata e as respectivas curvas médias ao ar e ao meio corrosivo: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

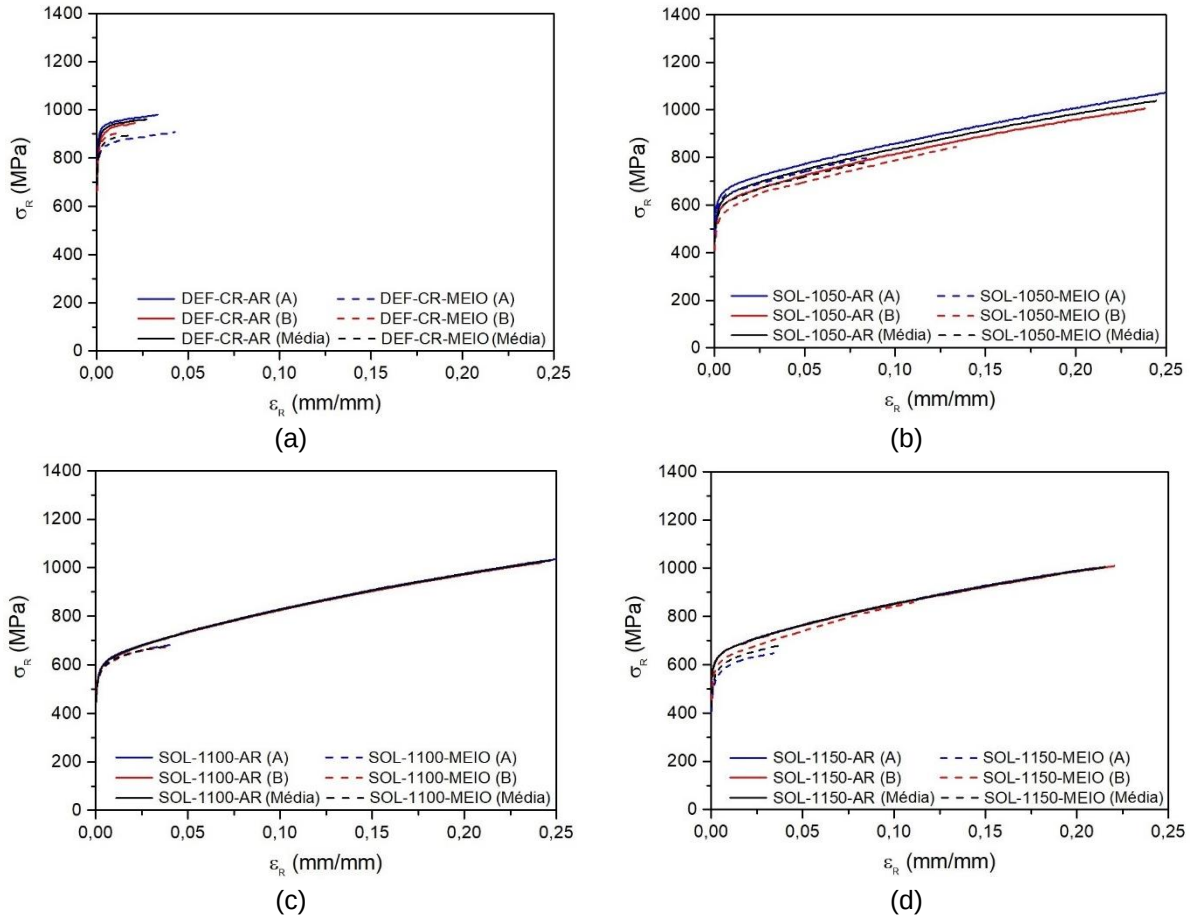


Figura 105 - Curvas σ_R *vs* ε_R de tração sob BTD em duplicata e as respectivas curvas médias ao ar e ao meio corrosivo: (a) DEF-CR; (b) SOL-1050; (c) SOL-1100; (d) SOL-1150.

Fonte: O próprio autor.

As Figuras 106 (a-b) apresentam as curvas médias σ_N *vs* ε_N e σ_R *vs* ε_R e a Tabela 25 os resultados quantitativos dos referidos ensaios de tração sob BTD, tais como as tensões limite de escoamento (σ_{LE}) e de resistência (σ_{LR}), bem como as razões $R\ \varepsilon_P$ (%) (Equação 46), $R\ RA$ (%) (Equação 47), $R\ \varepsilon_T$ (%) (Equação 48) e $R\ Área\ \sigma \times \varepsilon$ (%) (Equação 49), às quais tratam-se de indicativos de susceptibilidade à SSC entre as amostras testadas ao referido meio corrosivo com respeito ao ambiente de controle (i.e., ar atmosférico).

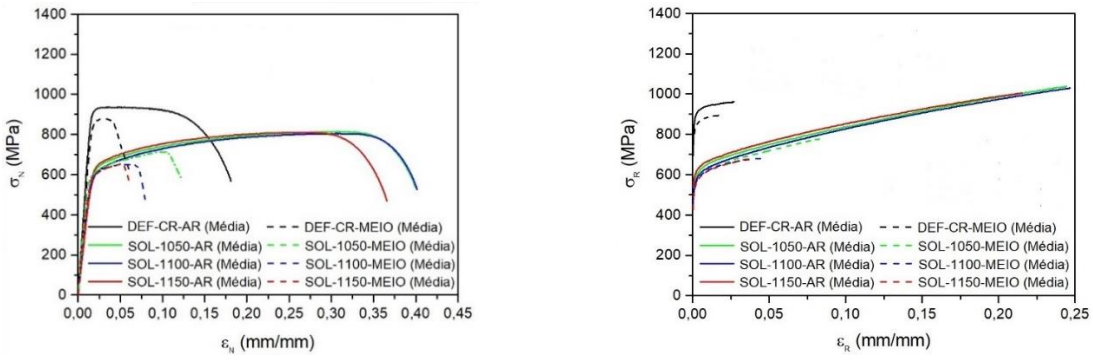


Figura 106 - Curvas médias σ *vs* ε de tração sob BTD ao ar e ao meio corrosivo de DEF-CR, SOL-1050, SOL-1100 e SOL-1150: (a) σ_N *vs* ε_N; (b) σ_R *vs* ε_R.

Fonte: O próprio autor.

Tabela 25 - Resultados dos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) ao ar atmosférico (meio de controle) e ao meio corrosivo realizados em duplicata.

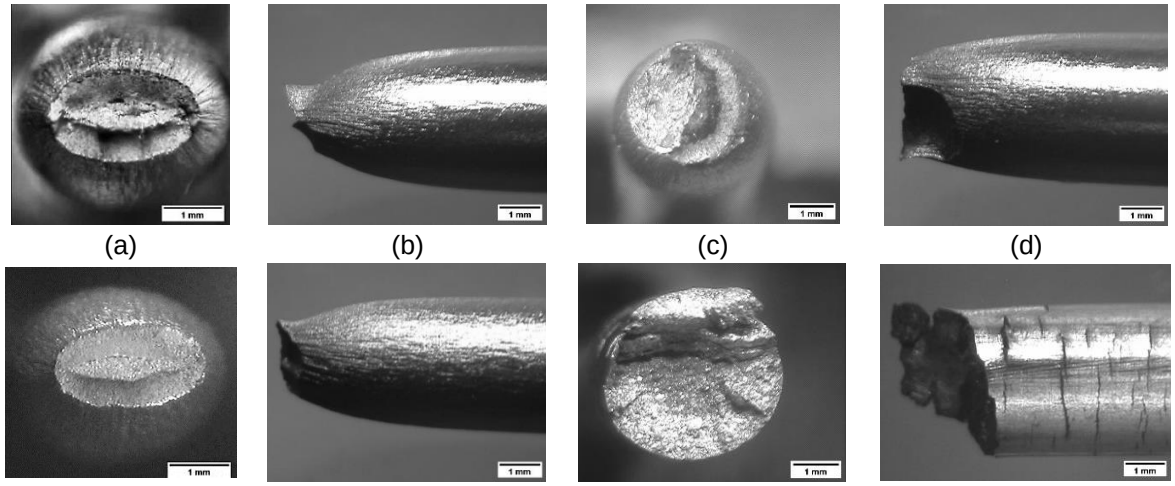
Amostra		**σ_{LE} (MPa)**	**σ_{LR} (MPa)**	**ε_P (%)**		**ε_T (%)**		**RA (%)**		**Área σ *X* ε**	
				R ε_P (%)		**R ε_T (%)**		**R RA (%)**		**R σ *X* ε**	
DEF-CR-AR	(A)	912	948	17,29		18,12		76,44		151,34	
	(B)	877	927	18,43		19,23		76,08		158,87	
DEF-CR-MEIO	(A)	822	870	13,03		13,71		57,33		105,75	
				75,36	70,70	75,66	71,29	75,00	75,35	69,88	66,57
	(B)	847	894	5,44		6,11		13,72		41,00	
				31,46	29,52	33,72	31,77	17,95	18,03	27,09	25,80
SOL-1050-AR	(A)	618	838	41,03		42,22		80,15		318,97	
	(B)	565	793	39,04		39,95		79,38		285,71	
SOL-1050-MEIO	(A)	597	733	11,59		12,34		11,82		79,30	
				28,25	29,69	29,23	30,89	14,75	14,89	24,86	27,76
	(B)	515	739	15,90		17,07		14,89		110,28	
				38,75	40,73	40,43	42,73	18,58	18,76	34,57	38,60
SOL-1100-AR	(A)	567	807	40,40		41,68		78,28		304,14	
	(B)	565	802	39,08		40,13		78,52		291,27	
SOL-1100-MEIO	(A)	567	655	6,80		7,98		7,97		45,10	
				16,83	17,40	19,15	19,89	10,18	10,15	14,83	15,48
	(B)	553	648	6,90		7,92		7,82		44,93	
				17,08	17,66	19,00	19,74	9,99	9,96	14,77	15,43
SOL-1150-AR	(A)	609	812	35,37		36,57		77,30		267,46	
	(B)	606	811	35,72		36,88		75,98		270,95	
SOL-1150-MEIO	(A)	528	626	5,03		6,09		8,88		31,56	
				14,22	14,08	16,65	16,51	11,49	11,69	11,80	11,65
	(B)	569	769	13,68		14,81		11,19		98,85	
				38,68	38,30	40,50	40,16	14,48	14,73	36,96	36,48

Fonte: O próprio autor.

Mediante as curvas trativas obtidas ao ar atmosférico, compiladas da Figura 106, corroborada com os dados da Tabela 25, observou-se que a condição de material deformado a frio (DEF-CR) apresentou os maiores valores de σ_{LE} e de $\sigma_{LR,}$ e os menores alongamentos (ε_P e ε_T), mantendo-se a maior resistência mecânica do material submetido ao encruamento, quando comparada às três condições de material solubilizadas (1050, 1100 e 1150 ^oC); e ainda, todas as condições de material mantiveram comportamento dúctil, com as propriedades de tração

típicas tanto de amostras encruadas quanto solubilizadas. Contudo, quando expostas ao meio corrosivo, todas essas condições de materiais sofreram perdas consideráveis de ductilidade e de tenacidade. De acordo com McIntyre, Kane e Wihelm (1988), materiais com parâmetros de razões ($R\ \varepsilon_P$ (%), $R\ RA$ (%), $R\ \varepsilon_T$ (%) e $R\ Área\ \sigma \times \varepsilon$ (%)) inferiores a 50%, na presença de trincas secundárias e de estricção limitada, são mais susceptíveis à SSC. Observe que na Tabela 25 as referidas razões estão apresentadas duplamente para cada amostra ao meio corrosivo, em que ocorre uma correlação entre a amostra ao meio (A) com a amostra ao ar (A) e com a amostra ao ar (B), e entre uma amostra ao meio (B) com a amostra ao ar (B) e com a amostra ao ar (A). A partir dos resultados expostos, em apenas um dos corpos de prova (DEF-CR-MEIO (A)) houve razões críticas superiores a 50%, e nas demais amostras esses valores foram inferiores a 50%, havendo alta susceptibilidade à SSC de todas essas condições de materiais.

As Figuras 107 (a-h) apresentam as macrofractografias de superfícies de fratura de corpos de prova após os ensaios de tração sob BTD ao ar (Figuras 107 (a-b, e-f)) e ao meio corrosivo (Figuras 107 (c-d, g-h)). Para as amostras testadas ao ar, observou-se comportamento de fratura dúctil, sem trincas secundárias, com pronunciada estricção, contudo com aparência de fratura “taça e cone” em formato elíptico, decorrente da anisotropia da microestrutura do processo de fabricação de trefilação a frio (ou de estiramento a frio). Por outro lado, as amostras testadas ao meio corrosivo, com exceção do corpo de prova DEF-CR-MEIO (A) (Figura 107 (c-d)), a qual obteve natureza transitória entre fraturas dúctil e frágil, mas sem trincas secundárias aparentes ao olho desarmado, obtiveram superfícies de fratura de natureza macroscopicamente frágil, com empescoçamento limitado (sem aspecto de fratura “taça e cone”) e com presença de grande quantidade de trincas secundárias perpendiculares à direção do carregamento e próximas da superfície de fratura, resultantes da fragilização do material causados pelo meio corrosivo (Silva et al., 2012; Craidy; Briottet; Santos, 2015; Barros et al., 2024).



(a) (b) (c) (d)

(e) (f) (g) (h)

Figura 107 - Macrofractografias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração sob BTD ao ar e ao meio corrosivo: (a) e (b) DEF-CR-AR (A); (c) e (d) DEF-CR-MEIO (A); (e) e (f) SOL-1100-AR (A); (g) e (h) SOL-1100-MEIO (A). Vistas de topo: (a), (c), (e) e (g); vistas laterais: (b), (d), (f) e (h). Estereoscopia.

Fonte: O próprio autor.

As morfologias microscópicas das superfícies de fratura de todos os corpos de prova de amostras testadas ao ar (Figuras 108 (a-d)) obtidas por meio de MEV corroboram os aspectos de fratura dúctil “taça e cone” elípticos observados nas macrofractografias, com a percepção da estricção típica de fratura dúctil, bem como as superfícies de fratura da região central de cada um desses corpos de prova ensaiados caracterizou-se pela presença de microcavidades (*micro-dimples*) (Gonzaga et al., 2024).

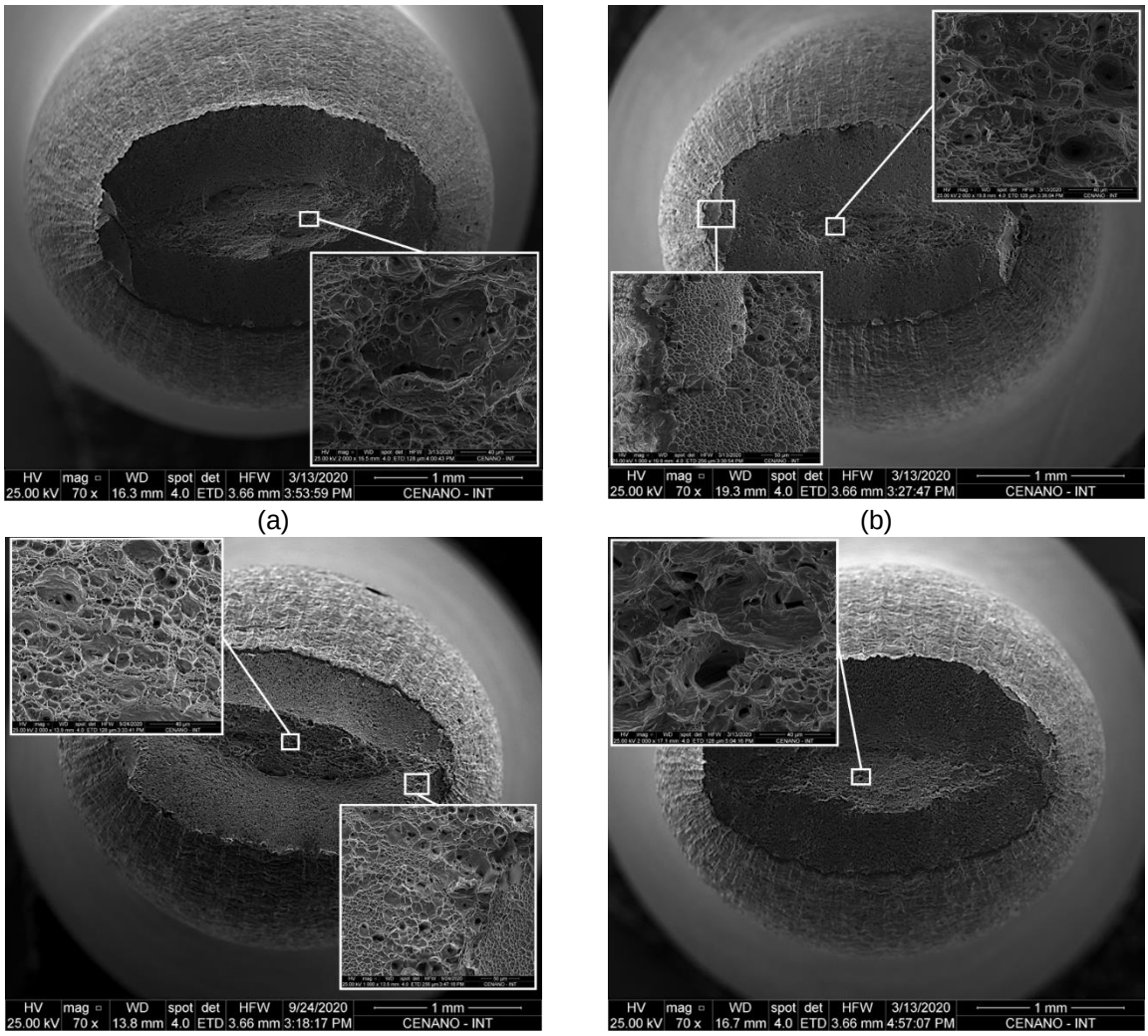


Figura 108 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração sob BTD ao ar: (a) DEF-CR-AR (A); (b) SOL-1050-AR (B); (c) SOL-1100-AR (B); (d) SOL-1150-AR (B). MEV com elétrons secundários.

Fonte: O próprio autor.

Por outro lado, as análises microfractográficas em MEV de corpos de prova de amostras testadas ao meio corrosivo das Figuras 109 (a-d) revelaram regiões de comportamento de fratura frágil ao longo de toda a superfície de fratura, caracterizados pela coexistência de planos

de quase-clivagem e de trincas intergranulares, comprometendo a tenacidade à fratura e a ductilidade desses materiais quando submetidos ao ambiente corrosivo (Gonzaga et al., 2024).

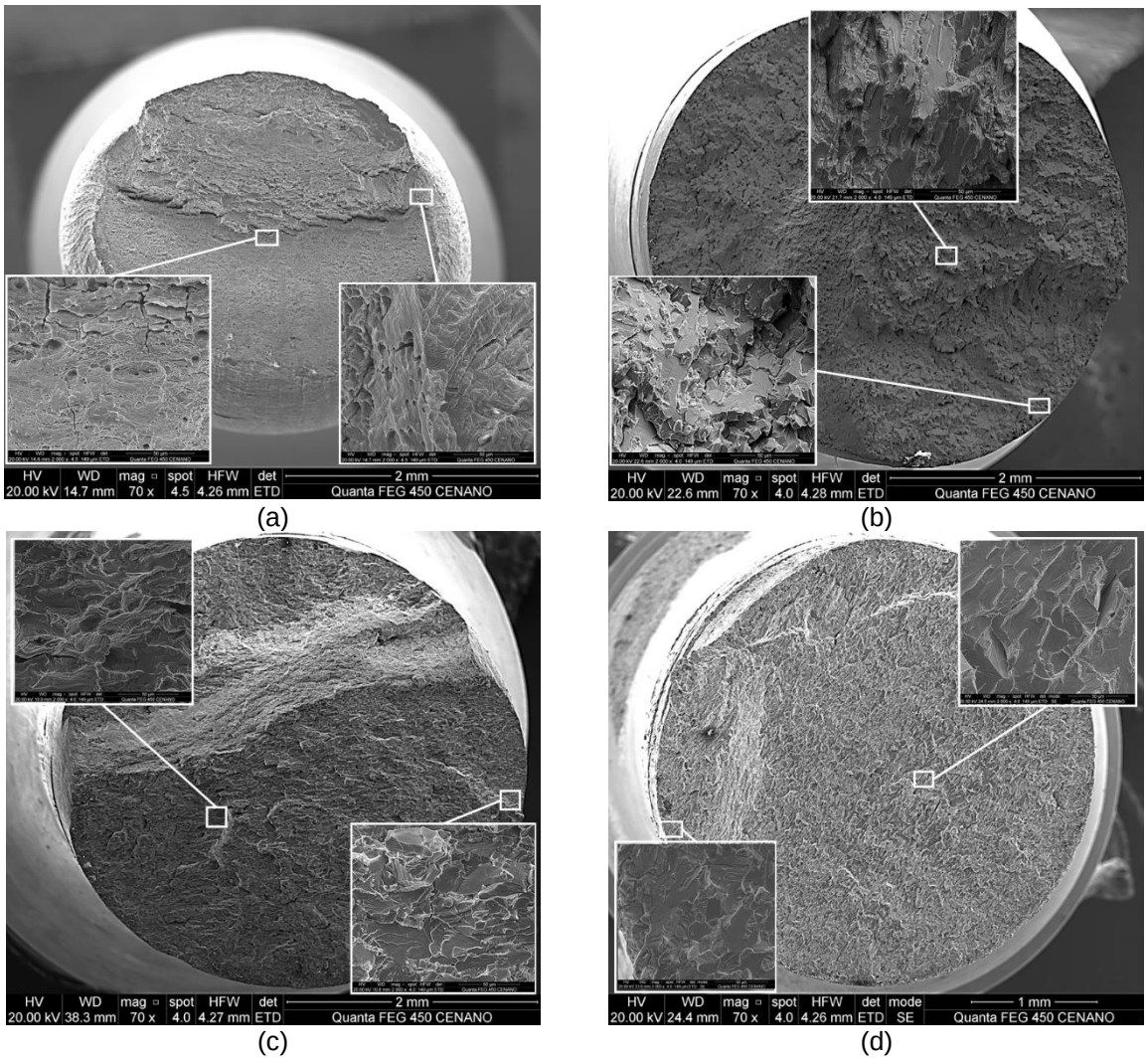
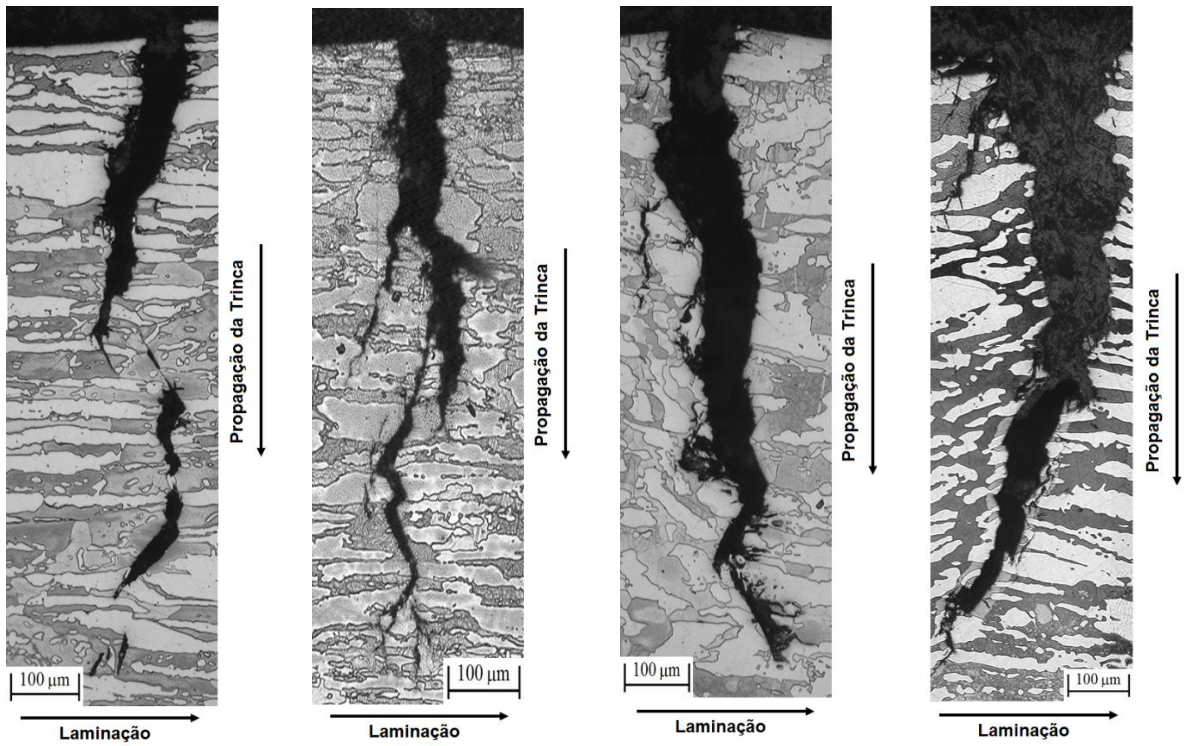


Figura 109 - Morfologias de superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de tração sob BTD ao meio corrosivo: (a) DEF-CR-MEIO (A); (b) SOL-1050-MEIO (A); (c) SOL-1100-MEIO (A); (d) SOL-1150-MEIO (A). MEV com elétrons secundários.

Fonte: O próprio autor.

Nas Figuras 110 (a-d), as micrografias das microtrincas secundárias perpendiculares à direção do carregamento próximas às superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados ao meio corrosivo revelaram trincas de trajetórias de propagação transgranular resultantes de corrosão sob tensão, com as trincas mais pronunciadas na condição de tratamento térmico de solubilização a 1150 ^{o}C (SOL-1150-MEIO), e evidência de deterioração preferencial da fase δ, provavelmente decorrente da presença de nitretos intragranulares no interior dos grãos dessa fase, preservando-se alguns grãos austeníticos, indicando que a fase γ possui maior resistência à SSC em ambiente corrosivo com sulfetos. A propagação de trincas através da γ e nos contornos de fase γ/δ também foi observada em todas as amostras tracionadas sob baixa taxa

de deformação ao meio corrosivo (Tseng; Tsai; Liou, 2003; Cheng et al., 2018; Barros et al., 2024).



(a) (b) (c) (d)

Figura 110 - Micrografias das microtrincas secundárias dos corpos de prova após o ensaio de tração sob BTD ao meio corrosivo:(a) DEF-CR-MEIO (B); (b) SOL-1050-MEIO (A); (c) SOL-1100-MEIO (A); (d) SOL-1150-MEIO (A). Ataque metalográfico: Solução aquosa de 50% HNO_3.

Fonte: O próprio autor.

A pressão parcial de H_2S (pH_2S = 20,0 kPa) da solução de teste utilizada nos referidos ensaios corresponde aos limites das tubulações e equipamentos em aço inoxidável superduplex para utilização em sistemas OCTG da norma ISO 15156-3:2020 (Anexo C). Também de acordo com essa norma, a concentração máxima de cloretos é 120 g/l, e qualquer combinação de temperatura e de pH *in situ* que ocorra em ambientes de produção é aceitável. Contudo, os resultados deste trabalho mostraram que as condições de tratamento térmico das amostras testadas em uma solução com 72,8 g/l de cloretos (Cl^-), pH 3,5, a 80 ^oC foram mais susceptíveis à SSC. É válido também observar que o ensaio de tração sob BTD é considerado muito severo, e outros testes, tais como os ensaios do dobramento em “U” e de flexão em quatro pontos, são utilizados regularmente na qualificação de materiais para ambientes contendo H_2S (Galakhova; Prattes; Mori, 2021).

6 CONCLUSÕES

A microestrutura, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas de um tubo sem costura deformado a frio do AISD UNS S39274 ligado ao tungstênio (W) classe 125 ksi e posteriormente tratado termicamente por solubilização em três temperaturas diferentes (1050, 1100 e 1150 ^{o}C) foram estudados, obtendo-se as seguintes conclusões:

- O resfriamento rápido a partir da solubilização no aço deformado a frio (trefilado) resultou em microestrutura de fases de equilíbrio (austenita (γ) e ferita (δ)), com % de δ crescente de 1050 ^{o}C (39,2% em peso) a 1150 ^{o}C (48,8% em peso), e de precipitados de nitretos de cromo (CrN/Cr_2N) predominantemente intragranulares na fase δ;
- As análises microscópicas óptica, confocal e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram precipitados grosseiros de nitretos de cromo intragranulares na δ e a densidade desses precipitados na δ aumentou conforme a elevação da temperatura de solubilização; correlacionado aos maiores teores de N na δ à medida que se aumenta essa temperatura, conforme simulado termodinamicamente;
- A difração de raios-X (DRX) revelou tanto picos de difração das fases de equilíbrio (γ e δ), quanto picos associados aos precipitados de nitreto de cromo CrN, menos comuns na literatura técnica científica do que os de precipitados de Cr_2N; corroborado por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), em que foram percebidos além de precipitados lamelares grosseiros, precipitados finos nanométricos no interior dos grãos ferríticos de SOL-1150, destacando-se as variantes hastes (rods), pontos (points) e agulhas (needles) de CrN, ortogonais entre si, coexistindo e respeitando a Relação de Orientação (RO) de *Baker-Nutting (B-N)* com a ferrita: $(100)_{CrN} \parallel (100)_{\delta-Fe}$; $[110]_{CrN} \parallel [001]_{\delta-Fe}$;
- As análises de MET revelaram na condição deformada a frio matrizes de discordâncias orientadas aleatoriamente e fixadas por nitretos nanométricos na fase δ, com a presença de células de discordâncias formadas por discordâncias emaranhadas. Na fase γ do mesmo aço, a matriz de discordâncias é composta de variadas bandas de deformação, responsáveis pelo endurecimento da referida fase com o aumento do trabalho a frio; tentar explicar nos resultados a razão de de se encontrar nitreto no deformado;
- A análise de DRX também foi utilizada na determinação das densidades de discordâncias das fases de equilíbrio (ρ^{γ} e ρ^{δ}) em todos os casos pela metodologia *Williamson & Smallman*, porém com cálculos de tamanhos de cristalito e/ou de microdeformações de rede de cada fase por diferentes métodos (*Scherrer*, *Monshi-Scherrer*, *Williamson-Hall (W-H)* no modo quadrático, e *Stokes & Wilson*); e em geral, o aumento da temperatura de solubilização resultou em maiores densidades de discordâncias na δ, provavelmente devido aos nitretos de cromo intragranulares;

- De acordo com as metodologias de equação de *Scherrer*, *Monshi-Scherrer* e *W-H* no modo quadrático, as amostras de material deformado a frio apresentaram menores tamanhos de cristalito, e pelo modelo de *Stokes & Wilson*, maiores microdeformações de rede; e nas amostras solubilizadas houve reduções de microdeformação de rede e aumentos de tamanho de cristalito, reduzindo-se as densidades de discordâncias;
- Quanto ao ensaio mecânico de dureza, a amostra trefilada a frio apresentou de fato o maior endurecimento em comparação às amostras solubilizadas, contudo não houve variação significativa dessa propriedade dentre as diferentes temperaturas de solubilização;
- O aumento da densidade de nitretos de cromo na δ foi insuficiente para causar elevação de microdureza, contudo, provavelmente, exerceu efeito deletério sobre a tenacidade ao impacto das condições de tratamento térmico com maiores teores desses nitretos;
- A tenacidade ao impacto do material do tubo trefilado a frio medido a -46 ^{o}C foi de 170,5 J (corpos de prova “subsize”), tornando o encruamento um mecanismo de endurecimento interessante para o AISD UNS S39274, visto que ele aumentou a σ_{LE} por um fator superior a 1,5; mantendo-se alta tenacidade;
- A respeito dos ensaios de tração convencionais, a trefilação a frio do tubo aumentou os parâmetros σ_{LE} e σ_{LR}, com reduções significativas dos alongamentos total e uniforme. Por outro lado, a redução de área nos corpos de prova de tração do tubo trabalhado a frio foi similar à das amostras solubilizadas. Em todos os casos, a superfície de fratura foi predominantemente dúctil e de forma elíptica;
- As curvas σ_R *vs* ε_R dos corpos de prova deformados a frio, bem como dos trabalhados a frio seguidos de solubilização a 1050, 1100 e 1150 ^{o}C, foram modeladas por *Hollomon*, *Ludwik* e *Voce*, com este o último modelo de encruamento considerado o mais adequado ao estudo desses materiais, obtendo-se os melhores coeficientes de correlação;
- Nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em 3,5% NaCl a 80 ^{o}C houve formação de pites, contudo nucleados preferencialmente na δ, devido à sensitização causada pelos precipitados de nitretos de cromo;
- Os ensaios de ensaios de tração à baixa taxa de deformação (BTD) ao meio corrosivo, independentemente do material, em decorrência da elevada agressividade do meio, indicaram alta susceptibilidade à corrosão sob tensão por sulfetos, em especial ao SOL-1150, provavelmente devido à alta densidade de nitretos intragranulares presente;
- A temperatura de 1100 ^{o}C pode ser considerada a mais adequada às aplicações em sistemas OCTG, dentre as condições de tratamento térmico de solubilização apresentadas, de maneira que esta não sofreu os efeitos deletérios da fase σ, bem como nitretos intragranulares em δ de modo mais minimizado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

GONZAGA, A. C.; TAVARES, S. S. M.; CARDOSO, A. S. M.; DILLE, J.; MALET, L.; PIMENTA, A. R. Dislocation density measurements from x-ray diffraction of austenite and ferrite phases in superduplex UNS S39274. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], 2024. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-024-10051-2.

CONCEIÇÃO, J. N.; CORREA, E. O.; GONZAGA, A. C.; PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M. Mechanical properties of UNS S39274 superduplex stainless steel work hardened and solution annealed. **Materials Research**, [*s. l.*], v. 25, e20220108, 2022. DOI https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0108.

TAVARES, S. S. M.; GONZAGA, A. C.; PARDAL, J. M.; CONCEIÇÃO, J. N.; CORREA, E. O. Nitrides precipitation and preferential pitting corrosion of ferrita phase in UNS S39274 superduplex stainless steel. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, [*s. l.*], v. 9, p. 685-694, 2020. DOI https://doi.org/10.1007/s13632-020-00685-8.

TRABALHOS FUTUROS

Como forma de ampliar o conhecimento sobre a temática apresentada nesta pesquisa, a presente linha de pesquisa pode ser expandida com a sugestão dos seguintes trabalhos:

- Realizar um estudo comparativo com diferentes graus de aços inoxidáveis superduplex, com e sem a presença do elemento de liga tungstênio (W), dentre eles UNS S32750, UNS S32760, UNS S39274 e UNS S39277, de modo a se verificar os efeitos desse elemento em relação às propriedades microestruturais, de resistência à corrosão e comportamento mecânico dessas ligas metálicas;
- Realizar um aprofundamento das pesquisas dos efeitos da corrosão sob tensão por sulfetos por meio dos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) em diversas combinações de condições ambientais na presença de H_2S, CO_2 e Cloretos (Cl^-), por exemplo, variando-se diferentes parâmetros do meio corrosivo, dentre eles pH, pressões parciais dos gases, temperatura de ensaio, dentre outros, de modo a se determinar os limites do material frente às condições corrosivas;
- Realizar a análise de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD), de maneira a se ampliar os estudos de aspectos microestruturais e de textura cristalográfica, e de deformação plástica das condições de tratamento térmico de materiais, por exemplo, determinando-se as frequências de grau de desorientação de baixo ângulo cristalográfico, nível de discordâncias e grau de desorientação local;
- Utilizar a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microdureza Vickers na determinação da densidade de discordâncias nas fases ferrita (δ) e austenita (γ), de modo a se comparar os diferentes resultados obtidos a partir dessas metodologias com os das análises de Difração de Raios-X (DRX), e estabelecer um padrão de medição desse parâmetro para essa classe de materiais;
- Estudar o comportamento dos materiais nas condições deformada a frio e/ou solubilizados a diferentes temperaturas, seguidos de envelhecimento (*ageing*) entre 400 e 500 ^oC em tempos curtos (períodos de até 12 h), quanto aos efeitos do fenômeno da fragilização a 475 ^oC, com a formação da fase deletéria alfa linha (α'), como maneira de se observar aspectos microestruturais (por meio de MET, p.e.), bem como de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das fases de equilíbrio desses materiais.

REFERÊNCIAS

ALANO, J. H. **Efeito da precipitação de fase secundária na resistência à corrosão da superliga UNS 26455**. 2014. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/728. Acesso em: 20 jun. 2021.

ALLRED, T. **Thanks, OCTG**. Tulsa: ITC Pipe, 2023. Disponível em: https://www.itcpipe.com/articles/what-is-octg. Acesso em: 12 out. 2023.

ALMEIDA, B. B. **Avaliação microestrutural por técnicas não destrutivas de correntes parasitas e de polarização eletroquímica em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeno-ferríticos**. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017. Disponível em: https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=5814816. Acesso em: 11 mar. 2020.

ALVAREZ, T. R.; PARDAL, J. M.; ALMEIDA, B. B.; LOUZADA, P.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; MACEDO, M. C. S. Nondestructive microstructural characterization of superduplex stainless steel by Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation Portable Test. **Materials Research**, [*s. l.*], v. 20, Suppl. 2, p. 440-446, 2017. DOI https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0989.

AMERI, A. A. H.; ELEWA, N. N.; ASHRAF, M.; ESCOBEDO-DIAZ, J. P.; HAZELL, P. J. Estimation of dislocation density in metals from hardness measurements. *In*: IKHMAYIES, S. et al. **Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2017**: The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer, 2017. p. 441-449. DOI https://doi.org/10.1007/978-3-319-51382-9_48.

ANGELINI, E.; DE BENEDETTI, B.; ROSALBINO, F. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 1351-1367, 2004. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X03002646. Acesso em: 7 jul. 2020.

API RP571 (2020), **Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry**, American Petroleum Institute, Washington, 2020.

AQUINO, J. M.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 51, n. 10, p. 2316-2323, 2009. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.009.

ARIKAN, M. E.; ARIKAN, R.; DORUK, M. Determination of susceptibility to intergranular corrosion of UNS 31803 type duplex stainless steel by electrochemical reactivation method. **International Journal of Corrosion**, [*s. l.*], v. 2012, p. 1-10, 2012. DOI https://doi.org/10.1155/2012/651829.

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **The science and engineering of materials**. 7 ed. Boston: Cengage Learning, 2016. 870 p.

ASSUMPÇÃO, R. F.; JÚNIOR, R. A.; SILVA, A. P.; DIAS, F. L.; SANTOS, D. B.; SICUPIRA, D. C. Influence of homogenization and annealing temperatures on the microstructure, mechanical properties, and passive properties of cold rolled 2205 Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, [*s. l.*], v. 25, e20220066, 2022. DOI https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0066.

ASTM A262-15 (2021), **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels**, ASTM International, West Conshohocken, 2021.

ASTM A370-20 (2020), **Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products**, ASTM International, West Conshohocken, 2020.

ASTM A789/A789M-20 (2020), **Standard Specification for seamless and welded ferritic/austenitic stainless steel tubing for general service**, ASTM International, West Conshohocken, 2020.

ASTM A790/A790M-20 (2020), **Standard specification for seamless and welded ferritic/austenitic stainless steel pipe**, ASTM International, West Conshohocken, 2020.

ASTM D1193-06 (2018), **Standard specification for reagent water**, ASTM International, West Conshohocken, 2018.

ASTM E112-13 (2021), **Standard test methods for determining average grain size**, ASTM International, West Conshohocken, 2021.

ASTM E23-18 (2018), **Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials**, ASTM International, West Conshohocken, 2018.

ASTM E407-07 (2015), **Standard practice for microetching metals and alloys**, ASTM International, West Conshohocken, 2015.

ASTM E562-19e1 (2019), **Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count**, ASTM International, West Conshohocken, 2019.

ASTM G108-94 (2015), **Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI Type 304 and 304L stainless steels**, ASTM International, West Conshohocken, 2015.

ASTM G129-21 (2021), **Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking**, ASTM International, West Conshohocken, 2021.

ASTM G150-18 (2018), **Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels and related alloys***,* ASTM International, West Conshohocken, 2018.

ASTM G48-11 (2020)e1 (2020), **Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution**, ASTM International, West Conshohocken, 2020.

ASTM G61-86 (2018), **Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys**, ASTM International, West Conshohocken, 2018.

BARRA, F.; ESPINOZA-GONZÁLEZ, R.; FERNÁNDEZ, H.; LUND, F.; MAUREL, A.; PAGNEUX, V. The use of ultrasound to measure dislocation density. **JOM**, [s. l.], v. 67, ed. 8, p. 1856-1863, 2015. DOI https://doi.org/10.1007/s11837-015-1458-9.

BARROS, T. S.; PECLY, P. H. R.; PARDAL, J. M.; GONZAGA, A. C.; TAVARES, S. S. M. Comparison between hot rolled and powder metallurgy–Hot Isostatic Pressing (PM-HIP) processed duplex stainless steel UNS S32205. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], v. 31, p. 5504-5510, 2022. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-022-06616-8.

BARROS, T. S.; TAVARES, S. S. M.; PIMENTA, A. R.; BATISTA, R. T.; VELASCO, J. A. C. Sulfide stress corrosion (SSC) susceptibilities of duplex stainless steels 2205 produced by powder metallurgy (HIP) and hot rolling. **Materials and Corrosion**, [*s. l.*], p. 1-11, 2024. DOI https://doi.org/10.1002/maco.202414418.

BERNÅS, M.; WESTERMANN, I.; LAURITSEN, C.; JOHNSEN, R.; IANNUZZI, M. Effect of microstructure on the corrosion resistance of duplex stainless steels: materials performance maps. **NACE International CORROSION 2017**, New Orleans, LA, USA, NACE-2017-8923, 2017. Disponível em: https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR17/All-CORR17/NACE-2017-8923/125336. Acesso em: 10 nov. 2022.

BETTINI, E.; KIVISÄKK, U.; LEYGRAF, C.; PAN, J. Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: influence of quenched-in and isothermal nitrides. **International Journal of Electrochemical Science**, [*s. l.*], v. 9, p. 61-80, 2014. DOI https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07698-8.

BINDU, P.; THOMAS, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, [*s. l.*], v. 8, p. 123-134, 2014. DOI https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9.

BOLANHO, P. D. **Manufatura mecânica**: conformação dos metais. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2017. 256 p.

BONIARDI, M. V.; CASAROLI, A. **Stainless steels**. Esine: Lucefin, 2014. 232 p.

BREDA, M.; BRUNELLI, K.; GRAZZI, F.; SCHERILLO, A.; CALLIARI, I. Effects of cold rolling and strain-induced martensite formation in a SAF 2205 duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [*s. l.*], v. 46, p. 577-586, 2015. DOI https://doi.org/10.1007/s11661-014-2646-x.

BRESCIANI FILHO, E. **Conformação plástica dos metais**. 6. ed. São Paulo: EPUSP, 2011. 254 p. *E-book*.

BYRNE, G.; FRANCIS, R.; WARBURTON, G.; MALIGAS, M. The selection of superduplex stainless steel for oilfield applications. **NACE International CORROSION 2004**, New Orleans, LA, USA, NACE-04123, 2004. Disponível em: https://www.rolledalloys.ca/wp-content/uploads/The-Selection-Of-Super-Duplex-Stainless-Steel-rolled-alloys.pdf. Acesso em: 10 jan. 2023.

BYRNE, G.; WARBURTON, G.; SCHULZ, Z.; FRANCIS, R. ZERON 100 (UNS S32760 modified), Advanced Forging Process (AFP), Super duplex stainless steel for increased low temperature impact toughness and resistance to hydrogen induced stress corrosion cracking (HISCC) of API forgings for subsea applications. **Offshore Technology Conference 2013**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, OTC 13OTCB-P-571-OTC, 2013. Disponível em: https://www.neonickel.com/wp-content/uploads/2016/12/93.-Super-Duplex-Stainless-Steel-S32760-AFP-to-Increase-toughness-and-HISCC-resistance-in-subsea-components.pdf. Acesso em: 10 dez. 2021.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. On resolution and luminosity of a neutron diffraction spectrometer for single crystal analysis. **Nuclear Instruments and Methods**, [*s. l.*], v. 9, n. 2, p. 195-198, 1960. DOI https://doi.org/10.1016/0029-554X(60)90101-4.

CALDERÓN HERNÁNDEZ, J. W. **Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403**. 2012. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. DOI https://doi.org/10.11606/D.3.2012.tde-02042012-150602.

CAMPOS, M. F.; LOUREIRO, S. A.; RODRIGUES, D.; SILVA, M. C. A.; LIMA, N. B. Estimative of the stacking fault energy for a FeNi(50/50) alloy and a 316L stainless steel. **Materials Science Forum**, [*s. l.*], v. 591-593, p. 3-7, 2008. DOI https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.591-593.3.

CAO, S.; HE, F.; GAO, J. Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation - a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, [*s. l.*], v. 64, n. 5, p. 465-478, 2017. DOI https://doi.org/10.1108/ACMM-09-2016-1708.

CASSAGNE, T.; PEULTIER, J.; MANCHET, S. L.; DURET, C. An update on the use of Duplex Stainless Steels in sour environments. **NACE International CORROSION 2012**, Salt Lake City, UT, USA, NACE-2012-1381, 2012. Disponível em: https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR12/All-CORR12/NACE-2012-1381/120033. Acesso em: 10 jan. 2023.

CERVO, R.; FERRO, P.; TIZIANI, A. Annealing temperature effects on super duplex stainless steel UNS S32750 welded joints. I: microstructure and partitioning of elements. **Journal of Materials Science**, [*s. l.*], v. 45, n. 16, p. 4369-4377, 2010. DOI https://doi.org/10.1007/s10853-010-4310-1.

CERVO, R.; FERRO, P.; TIZIANI, A.; ZUCCHI, F. Annealing temperature effects on superduplex stainless steel UNS S32750 welded joints. II: pitting corrosion resistance evaluation. **Journal of Materials Science**, [*s. l.*], v. 45, n. 16, p. 4378-4389, 2010. DOI https://doi.org/10.1007/s10853-010-4311-0.

CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, [*s. l.*], v. 2, p. 1755-1762, 2016. DOI https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.221.

CHALES, R.; CARDOSO, A. S. M.; PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; SILVA, M. M.; REIS, D. A. P. Modeling and numerical validation of Stress-Strain curves of maraging steels, grades 300 and 350 under hydrogen embrittlement. **Materials Research**, [*s. l.*], v. 24, n. 3, e20200431, 2021. DOI https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0431.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, [*s. l.*], v. 7, n. 7, p. 5268-5304, 2014. DOI https://doi.org/10.3390/ma7075268. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1944/7/7/5268.

CHAPGAON, S. A. Material selection in oil and gas environments. *In*: JAVAHERDASHTI, R.; NWAOHA, C.; TAN, H. **Corrosion and materials in the oil and gas industries**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis, 2013. cap. 11, p. 273-297. E-book.

CHARLES, J. Corrosion resistance properties. *In*: ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex stainless steels**. London: ISTE Ltd, 2009. cap. 2, p. 47-114.

CHARLES, J. Duplex stainless steels - a review after DSS ‘07 held in Grado. **Steel Research International**, [*s. l.*], v. 79, n. 6, p. 455-465, 2008. DOI 10.2374/SRI08SP063-79-2008-455.

CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. *In*: PROCEEDINGS Conference of Duplex Stainless Steels ’91. Les Ulis: Les Editions de Physique, 1991. v. 1, p. 3-48.

CHATTORAJ, I. Stress corrosion cracking of duplex stainless steels. **Advanced Materials Research**, [*s. l.*], v. 794, p. 552-563, 2013. DOI https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.794.552.

CHENG, X.; WANG, Y.; LI, X.; DONG, C. Interaction between austein-ferrite phases on passive performance of 2205 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science & Technology**, [*s. l.*], v. 34, n. 11, p. 2140-2148, 2018. DOI https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.02.020.

CLELAND, J. H. What does the pitting resistance equivalent really tell us?. **Engineering Failure Analysis**, [*s. l.*], v. 3, n. 1, p. 65-69, 1996. DOI https://doi.org/10.1016/1350-6307(95)00026-7.

COJOCARU, V. D.; SERBAN, N.; ANGELESCU, M. L.; COTRUT, M. C.; COJOCARU, E. M.; VINTILĂ, A. N. Influence of solution treatment temperature on microstructural properties of an industrially forged UNS S32750/1.4410/F53 Super Duplex Stainless Steel (SDSS) alloy. **Metals**, [*s. l.*], v. 7, n. 6, 210, 2017. DOI https://doi.org/10.3390/met7060210.

COLPAERT, H. **Metallography of steels**: interpretation of structure and the effects of processing. Materials Park: ASM International, 2018. 699 p.

COURTNEY, T. H. **Mechanical behavior of materials**. 2. ed. Long Grove: Waveland Press, 2005. 733 p.

CRAIDY, P.; BRIOTTET, L.; SANTOS, D. Hydrogen–Microstructure–Mechanical properties interactions in super duplex stainless steel components. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 40, n. 47, p. 17084-17090, 2015. DOI https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.065.

CRAIG, B. Materials for deep oil and gas well construction: reliable materials for deep well construction must have high strength and corrosion resistance at high temperatures. **Advanced Materials & Processes**, [*s. l.*], v. 166, n. 5, p. 33-35, 2008.

CRUZ FABIANO, A. L. **Modelling of crystal plasticity and grain boundary migration of 304L steel at the mesoscopic scale**. 2014. 213 f. Thesis (Doctorate in Numerical Mechanics) - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 2013. Disponível em: https://pastel.hal.science/pastel-01069080/file/2013ENMP0088.pdf. Acesso em: 11 fev. 2022.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Harlow: Pearson Education Ltd, 2014. 649 p.

DAINEZI, I.; BORGES, S. H.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. Temperature and time effect of thermal aging treatment on microstructure and corrosion resistance of UNS S31803 duplex stainless steel. **Research, Society and Development**, [*s. l.*], v. 10, n. 8, e24910817369, 2021. DOI https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17369.

DE LACERDA, J. C.; CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride. **Materials Science and Engineering: A**, [*s. l.*], v. 648, p. 428-435, 2015. DOI http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.092.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DELLA ROVERE, C. A.; SANTOS, F. S.; SILVA, R.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 68, p. 84-90, 2013. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.038.

DENG, B.; JIANG, Y. M.; GAO, J.; LI, J. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, [*s. l.*], v. 493, n. 1-2, p. 461-464, 2010. DOI https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.127.

DEY, P. C.; SARKAR, S.; DAS, R. X-ray diffraction study of the elastic properties of jagged spherical CdS nanocrystals. **Materials Science-Poland**, [*s. l.*], v. 38, n. 2, p. 271-278, 2020. DOI https://doi.org/10.2478/msp-2020-0032.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**: SI metric edition. London: McGraw-Hill, 1988. 751 p.

DISHA, S. A.; HOSSAIN, M. S.; HABIB, M. L.; AHMED, S. Calculation of crystallite sizes of pure and metals doped hydroxyapatite engaging Scherrer method, Halder-Wagner method, Williamson-Hall model, and size-strain plot. **Results in Materials**, [*s. l.*], v. 21, 100496, 2024. DOI https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100496.

DNV DNV-RP-F112 (2019), **Duplex stainless steel - design against hydrogen induced stress cracking**, Det Norske Veritas, Oslo, 2019.

DOWLING, N. E.; KAMPE, S. L.; KRAL, M. V. **Mechanical behavior of materials**: engineering methods for deformation, fracture, and fatigue. 5. ed. Harlow: Pearson Education Ltd, 2020. 964 p.

EGHBALI, F.; MOAYED, M. H.; DAVOODI, A.; EBRAHIMI, N. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 M NaCl at various molybdate concentrations. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 53, n. 1, p. 513-522, 2011. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.008.

ELHOUD, A. M.; RENTON, N. C.; DEANS, W. F. Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 35, n. 12, p. 6455-6464, 2010. DOI https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.056.

ELHOUD, A.; RENTON, N.; DEANS, W. Hydrogen embrittlement enhanced by plastic deformation of super duplex stainless steel. *In*: BOUKHAROUBA, T.; ELBOUJDAINI, M.; PLUVINAGE, G. **Damage and Fracture Mechanics**: failure analysis of engineering materials and structures. Dordrecht: Springer, 2009. p. 59-67. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-90-481-2669-9_7#citeas. Acesso em: 8 mar. 2020.

EL-YAZGI, A. A.; HARDIE, D. Stress corrosion cracking of duplex and super duplex stainless steels in sour environments. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 40, n. 6, p. 909-930, 1998. DOI https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00022-5.

EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *In*: MATERIALS characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2016. cap. 4, p. 81-124. DOI https://doi.org/10.1016/B978-0-08-10.

FALODUN, O. E.; MTSWENI, E. B.; OKE, S. R.; OLUBAMBI, P. A. Influence of solution heat treatment on microstructure and mechanical properties of a hot-rolled 2205 Duplex Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], v. 30, p. 7185-7194, 2021. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-021-05904-z.

FAN, G.; WEN, Y.; LIU, B.; YANG, W. An insight into the influence of crystallite size on the performances of microsized spherical $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ cathode material composed of aggregated nanosized particles. **Journal of Nanoparticle Research**, [*s. l.*], v. 20, 43, 2018. DOI https://doi.org/10.1007/s11051-018-4147-0.

FERMIN, J. R.; RINCÓN, C. D.; CASTRO, J. A. Microstructural Analysis of AgIn5VI8 (VI: S, Se, Te) Ternary Semiconductors by X-Ray Diffraction. **Materials Research**, [*s. l.*], v. 22, n. 5, e20190752, 2019. DOI http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0752.

FORGAS JÚNIOR, A.; OTUBO, J.; MAGNABOSCO, R. Ferrite quantification methodologies for duplex stainless steel. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [*s. l.*], v. 8, n. 3, p. 357-362, 2016. DOI https://doi.org/10.5028/jatm.v8i3.653.

FRANCIS, R. The role of duplex stainless steels for downhole tubulars. **Offshore Technology Conference**, Houston, TX, USA, OTC-7319-MS, 1993. Disponível em:

https://onepetro.org/OTCONF/proceedings-abstract/93OTC/All-93OTC/OTC-7319-MS/43059?redirectedFrom=PDF. Acesso em: 10 jun. 2021.

FRANK'S INTERNATIONAL. **Introduction to CRA tubulars**: metallurgy and material selection for corrosive environments. Frank's International 2017. Presentation. CRA Tubulars and Well Integrity Technical Symposium. Disponível em: http://franksinternational.com/wp-content/uploads/MAY_Introduction-to-CRA-Tubulars-Metallurgy-and-Material-Selection-for-Corrosive-Environments.pdf. Acesso em: 12 out. 2019.

FRITZ, J. D. Effects of metallurgical variables on the corrosion of stainless steels. *In*: ASM HANDBOOK 13A. **Corrosion**: fundamentals, testing, and protection. Materials Park: ASM International, 2003. v. 13A, p. 266-274.

GALAKHOVA, A.; PRATTES, K.; MORI, G. High-temperature high-pressure SCC testing of corrosion-resistant alloys. **Materials and Corrosion**, [*s. l.*], v. 72, n. 12, p. 1831-1842, 2021. DOI https://doi.org/10.1002/maco.202112602.

GAO, Z.; LI, J.; WANG, Y. Analysis of the deep drawing behavior of 2507 super duplex stainless steel based on texture and microstructure evolutions. **ISIJ International**, [*s. l.*], v. 59, n. 3, p. 531-540, 2019. DOI https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-526.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001. 183 p.

GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M.; MOAYED, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 94, p. 156-164, 2015. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.054.

GONZAGA, A. C.; BARROS, T. S.; BREVES, I. M. S.; PIMENTA, A. R.; TAVARES, S. S. M. Characteristics of cracking propagation during sulfide stress corrosion of hot-rolled duplex stainless steel 2205. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, [*s. l.*], v. 24, p. 309-317, 2024. DOI https://doi.org/10.1007/s11668-023-01838-x

GRAÇA, S.; COLAÇO, R.; CARVALHO, P. A.; VILAR, R. Determination of dislocation density from hardness measurements in metals. **Materials Letters**, [*s. l.*], v. 62, n. 23, p. 3812-3814, 2008. DOI https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.072.

GRUBB, J. F.; DEBOLD, T.; FRITZ, J. D. Corrosion of wrought stainless steels. *In*: ASM HANDBOOK 13B. **Corrosion**: materials. Materials Park: ASM International, 2005. v. 13B, p. 54-77.

GULLBERG, D. **Influence of composition, grain size and manufacture process on the anisotropy of tube materials**. 2010. 54 f. Thesis (Mastering in Engineering Physics with Materials Science) - Faculty of Science and Technology, Uppsala University, Uppsala, 2010. Disponível em: http://uu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A319410&dswid=-341. Acesso em: 15 dez. 2021.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: duplex stainless steels Microstructure, properties and applications**. Cambridge: Abington Publishing, 1997. 204 p.

GUO, B.; ZHANG, Q.; CHEN, L.; GUO, X.; LI, N.; LIU, X.; JIN, M. Influence of annealing temperature on the strain-hardening behavior of a lean duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering: A**, [*s. l.*], v. 722, p. 216-224, 2018. DOI https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.027.

GUO, L. Q.; LI, M.; SHI, X. L.; YAN, Y.; LI, X. Y.; QIAO, L. J. Effect of annealing temperature on the corrosion behavior of duplex stainless steel studied by in situ techniques. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 53, n. 11, p. 3733-3741, 2011. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.019.

GUO, L. Q.; ZHAO, X. M.; LI, M.; ZHANG, W. J.; BAI, Y.; QIAO, L. J. Annealing effects on the microstructure and magnetic domain structures of duplex stainless steel studied by in situ technique. **Applied Surface Science**, [*s. l.*], v. 259, p. 213-218, 2012. DOI https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.021.

GUTIERREZ, I.; IZA-MENDIA, A. Process: hot workability. *In*: ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex stainless steels**. London: ISTE Ltd, 2009. cap. 1, p. 1-46.

GUTIÉRREZ-VARGAS, G.; LÓPEZ, V. H.; CARREÓN, H.; KIM, J.-Y.; RUIZ, A. ACPD detection and evaluation of 475 ºC embrittlement of aged 2507 super duplex stainless steels. **AIP Conference Proceedings**, [*s. l.*], v. 1806, n. 1, p. 110018, 2017. DOI https://doi.org/10.1063/1.4974696.

HA, H. -Y.; LEE, T. -H.; KIM, S. Effect of W on stress corrosion cracking susceptibility of newly developed Ni-saving duplex stainless steels. **Metals and Materials International**, [*s. l.*], v. 23, n. 1, p. 115-125, 2017. DOI https://doi.org/10.1007/s12540-017-6356-y.

HAUGAN, E. B.; NÆSS, M.; RODRIGUEZ, C. T.; JOHNSEN, R.; IANNUZZI, M. Effect of tungsten on the pitting and crevice corrosion resistance of type 25Cr Super Duplex Stainless Steels. **Corrosion**, [*s. l.*], v. 73, n. 1, p. 53-67, 2017. DOI https://doi.org/10.5006/2185.

HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and corrosion control in oil and gas production**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 281 p.

HENGSBACH, F.; KOPPA, P.; DUSCHIK, K.; HOLZWEISSIG, M. J.; BURNS, M.; NELLESEN, J.; TILLMANN, W.; TRÖSTER, T.; HOYER, K. -P.; SCHAPER, M. Duplex stainless steel fabricated by selective laser melting - Microstructural and mechanical properties. **Materials and Design**, [*s. l.*], v. 133, p. 136-142, 2017. DOI https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.046.

HENTHORNE, M. The slow strain rate stress corrosion cracking test — a 50 year retrospective. **Corrosion**, [*s. l.*], v. 72, n. 12, p. 1488-1518, 2016. DOI https://doi.org/10.5006/2137.

HEREÑÚ, S.; MOSCATO, M. G.; ALVAREZ, I.; ARMAS, A. F. The influence of chromium nitrides precipitation on the fatigue behavior of duplex stainless steels. **Procedia Engineering**, [*s. l.*], v. 74, p. 179-182, 2014. DOI https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.06.246.

HOLLOMON, J. H. Tensile deformation. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, [*s. l.*], v. 162, p. 268-290, 1945.

HORVATH, W.; TABERNIG, B.; WERNER, E.; UGGOWITZER, P. Microstructures and yield strength of nitrogen alloyed super duplex steels. **Acta Materialia**, [*s. l.*], v. 45, n. 4, p. 1645-1654, 1997. DOI https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00263-7.

HOSFORD, W. F. **Mechanical behavior of materials**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 419 p.

HOSSEINI, V. A. **Influence of multiple welding cycles on microstructure and corrosion resistance of a super duplex stainless steel**. 2016. 84 f. Thesis (Licenciate in Production Technology) - University West, Trollhättan, 2016. Disponível em: https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1047442/FULLTEXT01.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021.

HOWARD, S. A.; SNYDER, R. L. The use of direct convolution products in profile and pattern fitting algorithms: I. development of algorithms. **Journal of Applied Crystallography**, [*s. l.*], v. 22, n. 3, p. 238-243, 1989. DOI https://doi.org/10.1107/S0021889888014487.

IACOVIELLO, F.; DI COCCO, V.; D' AGOSTINO, L. Analysis of the intergranular corrosion susceptibility in stainless steel by means of potentiostatic reactivation tests**. Procedia Structural Integrity**, [*s. l.*], v. 3, p. 269-275, 2017. DOI https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.04.032.

IMOA. **Oil Country Tubular Goods (OCTG)**. London: International Molybdenum Association (IMOA), 2019. Disponível em: https://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-alloy-steels-irons/oil-country-tubular-goods.php. Acesso em: 25 out. 2019.

IMOA. **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**. 3. ed. London: International Molybdenum Association (IMOA), 2014. 67 p.

ISO 12732:2006, **Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihals method)**, International Organization for Standardization, 2006.

ISO 13680:2020, **Petroleum and natural gas industries - corrosion-resistant alloy seamless tubular products for use as casing, tubing, coupling stock and accessory material - technical delivery conditions**, International Organization for Standardization, 2020.

ISO 15156-1:2020, **Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production - Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials**, International Organization for Standardization, 2020.

ISO 15156-2:2020, **Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons**, International Organization for Standardization, 2020.

ISO 15156-3:2020, **Petroleum and natural gas industries - materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production - Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys**, International Organization for Standardization, 2020.

ISO 17945:2015, **Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Metallic materials resistant to sulfide stress cracking in corrosive petroleum refining environments**, International Organization for Standardization, 2015.

ISO 21457:2010, **Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems**, International Organization for Standardization, 2010.

ISO 6507-1:2018, **Metallic materials - Vickers hardness test - part 1: test method**, International Organization for Standardization, 2018.

ISSDA. **Categories of stainless steel**. Gurgaon: Indian Stainless Steel Development Association (ISSDA), 2023. Disponível em: https://www.stainlessindia.org/page32/Categories-of-Stainless-Steel. Acesso em: 19 dez. 2023.

IVERSEN, T. H. **Intragranular chromium nitride precipitates in duplex and superduplex stainless steel**. 2012. 78 f. Thesis (Mastering in Materials Science and Engineering) - Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2012. Disponível em: https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/249084. Acesso em: 31 maio 2021.

JAHAN, N.; KHAN, M. N. I.; CHOWDHURY, F. U. Z.; AKHTER HOSSAIN, A. K. M.; HOQUE, S. M.; MATIN, M. A.; HOSSAIN, M. N.; HOSSAIN, M. M.; UDDIN, M. M. Influence of Yb^{3+} on the structural, electrical and optical properties of sol–gel synthesized Ni-Zn nanoferrites. **Results in Physics**, [*s. l.*], v. 19, 103450, 2020. DOI https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103450.

JEON, S. -H.; KIM, S. -T.; LEE, I. -S.; KIM, J. -S.; KIM, K. -T.; PARK, Y. -S. Effects of W substitution on the precipitation of secondary phases and the associated pitting corrosion in hyper duplex stainless steels. **Journal of Alloys and Compounds**, [*s. l.*], v. 544, p. 166-172, 2012. DOI https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.129.

KANGAS, P.; CHAI, G. C. Use of advanced austenitic and duplex stainless steels for applications in Oil & Gas and process industry. **Advanced Materials Research**, [*s. l.*], v. 794, p. 645-669, 2013. DOI https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.794.645.

KIM, J. -S.; KWON, H. -S. Effects of tungsten on corrosion and Kinetics of Sigma Phase Formation of 25% Chromium Duplex Stainless Steels. **Corrosion**, [*s. l.*], v. 55, n. 5, p. 512-521, 1999. DOI https://doi.org/10.5006/1.3284014.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures**: for polycrystalline and amorphous materials. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.

KLYK-SPYRA, K.; SOZAŃSKA, M. Quantitative fractography of 2205 duplex stainless steel after a sulfide stress cracking test. **Materials Characterization**, [*s. l.*], v. 56, n. 4-5, p. 384-388, 2006. DOI https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.11.017.

KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex steels. part I: genesis, formation, structure. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, [*s. l.*], v. 2, p. 113–121, 2013a. DOI https://doi.org/10.1007/s13632-013-0066-8.

KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex steels. part II: carbides and nitrides. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, [*s. l.*], v. 2, p. 343-351, 2013b. DOI https://doi.org/10.1007/s13632-013-0088-2.

KÖLBLINGER, A. P.; TAVARES, S. S. M.; DELLA ROVERE, C. A.; PIMENTA, A. R. Failure analysis of a flange of superduplex stainless steel by preferential corrosion of ferrite phase. **Engineering Failure Analysis**, [*s. l.*], v. 134, 106098, 2022. DOI https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106098.

KRAFT, S. M.; GORDON, A. P. Characterization of the tensile behavior of a metallic fiber woven structure. **Textile Research Journal**, [*s. l.*], v. 81, n. 12, p. 1249-1272, 2011. DOI https://doi.org/10.1177/0040517511398944.

KUMAR, A.; KHATIRKAR, R. K.; CHALAPATHI, D.; KUMAR, G.; SUWAS, S. Microstructure and texture development during cold rolling in UNS S32205 and UNS S32760 duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [*s. l.*], v. 48, p. 2349–2362, 2017. DOI https://doi.org/10.1007/s11661-017-4026-9.

KUMAR, D. Design of high manganese steels: calculation of SFE and Ms temperature. **HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels 2015**, [*s. l.*], p. 858-863, 2016. DOI https://doi.org/10.1007/978-3-319-48767-0_107.

LAI, J. K. L; WONG, K. W.; LI, D. J. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, [*s. l.*], v. 203, n. 1-2, p. 356-364, 1995. DOI https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09863-1.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, [*s. l.*], v. 11, p. 102-113, 1978. DOI https://doi.org/10.1107/S0021889878012844.

LASEBIKAN, B. A.; AKISANYA, A. R.; DEANS, W. F. The mechanical behavior of a 25Cr Super Duplex Stainless Steel at elevated temperature. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], v. 22, n. 2, p. 598-606, 2013. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-012-0273-5.

LAURITSEN, C. R. **Pitting corrosion of super duplex stainless steel: effect of isothermal heat treatment**. 2016. 99 f. Thesis (Mastering in Chemical Engineering and Biotechnology) - Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2016. Disponível em: https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/2411093. Acesso em: 7 set. 2021.

LIANG, X. **Microstructure evolution and hydrogen embrittlement in super duplex stainless steels**. 2018. 124 f. Thesis (Doctorate in Materials Science and Engineering) - Department of Engineering, University of Leicester, Leicester, 2018. Disponível em: https://figshare.le.ac.uk/articles/thesis/Microstructure_evolution_and_hydrogen_embrittlement_in_super_duplex_stainless_steels/10227524/1. Acesso em: 5 set. 2020.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 357 p.

LIPPOLD, J. C.; SAVAGE, W. F. Solidification of austenitic stainless steel weldments: part I - a proposed mechanism. **Welding Journal**, [*s. l.*], v. 58, n. 12, p. 362-s-374-s, 1979.

LIU, S.; YUE, C.; CHEN, X.; ZHU, Q.; TU, Y. Pitting corrosion resistance on annealing treated super duplex stainless steel S32750. **Crystals**, [*s. l.*], v. 10, ed. 4, n. 294, 2020. DOI https://doi.org/10.3390/cryst10040294.

LIU, Z. Y.; DONG, C. F.; LI, X. G.; ZHI, Q.; CHENG, Y. F. Stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel in H_2S–CO_2 environment. **Journal of Materials Science**, [*s. l.*], v. 44, n. 16, p. 4228-4234, 2009. DOI https://doi.org/10.1007/s10853-009-3520-x.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [*s. l.*], v. 65, n. 4-6, p. 39-104, 2009. DOI https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.03.001.

LOCQUET, J. -N.; SOTO, R.; BARRALLIER, L.; CHARAÏ, A. Complete TEM investigation of a nitrided layer for a Cr alloy steel. **Microscopy, Microanalysis, Microstructures**, [*s. l.*], v. 8, n. 4-5, p. 335–352, 1997. DOI http://dx.doi.org/10.1051/mmm:1997126.

LOTO, C. A. Stress corrosion cracking: characteristics, mechanisms and experimental study. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [*s. l.*], v. 93, n. 9-10, p. 3567-3582, 2017. DOI https://doi.org/10.1007/s00170-017-0709-z.

LU, J.; HULTMAN, L.; HOLMSTRÖM, E.; ANTONSSON, K. H.; GREHK, M.; LI, W.; VITOS, L.; GOLPAYEGANI, A. Stacking fault energies in austenitic stainless steels. **Acta Materialia**, [*s. l.*], v. 111, p. 39-46, 2016. DOI https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.042.

LUDWIK, P. **Elemente der technologischen mechanik**. Berlin: Springer-Verlag, 1909. 57 p.

LUO, H.; LI, X. G.; DONG, C. F.; XIAO, K. Effect of solution treatment on pitting behavior of 2205 duplex stainless steel. **Arabian Journal of Chemistry**, [*s. l.*], v. 10, Supplement 1, p. S90-S94, 2017. DOI https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.011.

MAGALHÃES, C. H. X.; FARIA, G. L.; LAGOEIRO, L. E.; SILVA, J. D. Characterization of the austenite reformation mechanisms as a function of the initial ferritic state in a UNS S32304 duplex stainless steel. **Materials Research**, [*s. l.*], v. 20, n. 6, p. 1470-1479, 2017. DOI http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1122.

MALDONADO, J. G.; SKOGSBERG, J. W. Cracking susceptibility of Duplex Stainless Steel at an intermediate temperature in the presence of H2S containing environments. **NACE International CORROSION 2004**, New Orleans, LA, USA, NACE-04134, 2004. Disponível em: https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR04/All-CORR04/NACE-04134/115555. Acesso em: 10 jan. 2023.

MATLAKHOV, A. N. **Corrosão e proteção dos materiais**. 1. ed. Judiaí: Paco, 2021. 340 p.

MCINTYRE, D. R.; KANE, R. D.; WILHELM, S. M. Slow strain rate testing for materials evaluation in high-pressure H2S environments. **Corrosion**, [*s. l.*], v. 44, n. 12, p. 920-926, 1988. DOI https://doi.org/10.5006/1.3584966.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. New York: Cambridge University Press, 2009. 856 p.

MICHLER, T.; NAUMANN, J.; HOCK, M.; BERRETH, K.; BALOGH, M. P.; SATTLER, E. Microstructural properties controlling hydrogen environment embrittlement of cold worked 316 type austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, [*s. l.*], v. 628, p. 252-261, 2015. DOI https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.054.

MISHRA, M. K.; RAO, A. G.; KASHYAP, B. P.; PRABHU, N. Effect of preaging deformation on aging characteristics of 2507 super duplex stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], v. 25, n. 2, p. 374-381, 2016. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-015-1840-3.

MIYAMOTO, G.; YONEMOTO, A.; TANAKA, Y.; FURUHARA, T.; MAKI, T. Microstructure in a plasma-nitrided Fe–18 mass% Cr alloy. **Acta Materialia**, [*s. l.*], v. 54, n. 18, p. 4771-4779, 2006. DOI https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.006.

MIYASAKA, A.; KANAMARU, T.; OGAWA, H. Critical stress for stress corrosion cracking of duplex stainless steel in sour environments. **Corrosion**, [*s. l.*], v. 52, n. 8, p. 592-599, 1996. DOI https://doi.org/10.5006/1.3292149.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. São Paulo: SENAI-SP, 2001. 100 p. v. 1.

MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, [*s. l.*], v. 2, n. 3, p. 154-160, 2012. DOI http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020.

MURUGESAN, S.; KUPPUSAMI, P.; MOHANDAS, E.; VIJAYALAKSHMI, M. X-ray diffraction Rietveld analysis of cold worked austenitic stainless steel. **Materials Letters**, [*s. l.*], v. 67, n. 1, p. 173-176, 2012. DOI https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.065.

NACE TM0177 (2016), **Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion rracking in H_2S environments**, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 2016.

NACE TM0198 (2020), **Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys for stress corrosion cracking in sour oilfield service**, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 2020.

NAGHIZADEH, M.; MOAYED, M. H. Investigation of the effect of solution annealing temperature on critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel by measuring pit solution chemistry. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 94, p. 179-189, 2015. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.051.

NILSSON, J. -O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, [*s. l.*], v. 8, p. 685-700, 1992. DOI https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685.

NIPPON STEEL. **Seamless steel line pipe**. P103en_03_202004f. ed. Tokyo: Nippon Steel Corporation, 2020. Disponível em: https://www.nipponsteel.com/product/catalog_download/pdf/P103en.pdf. Acesso em: 30 abr. 2023.

NORSOK M-001 (2014), **Materials selection**, Standards Norway, Lysaker, 2014.

NORSOK M-630 (2020), **Material data sheets and element data sheets for piping**, Standards Norway, Lysaker, 2020.

NUTOR, R. K.; ADOMAKO, N. K.; FANG, Y. Z. Using the Hollomon model to predict strain-hardening in metals. **American Journal of Materials Synthesis and Processing**, [*s. l.*], v. 2, n. 1, p. 1-4, 2017. DOI 10.11648/j.ajmsp.20170201.11.

NYBY, C.; GUO, X.; SAAL, J. E. *et al.* Electrochemical metrics for corrosion resistant alloys. **Scientific Data**, [*s. l.*], v. 8, n. 58, p. 1-11, 2021. DOI https://doi.org/10.1038/s41597-021-00840-y.

OAKWOOD, T. G. Corrosion of wrought low-alloy steels. *In*: ASM HANDBOOK 13B. **Corrosion**: materials. Materials Park: ASM International, 2005. v. 13B, p. 11-27.

OFFSHORE-MAG. **Pitting and crevice corrosion of offshore stainless steel tubing**. Nashville: Endeavor Business Media, 2013. Disponível em: https://www.offshore-mag.com/business-briefs/equipment-engineering/article/16761447/pitting-and-crevice-corrosion-of-offshore-stainless-steel-tubing. Acesso em: 27 nov. 2023.

OGAWA, K.; OKAMOTO, H.; UEDA, M.; IGARASHI, M.; MORI, T.; KOBAYASHI, T. Effects of tungsten on pitting corrosion resistance and impact toughness in the HAZ of duplex stainless steel - study of weldability of high-tungsten duplex stainless steel (1st Report). **Welding International**, [*s. l.*], v. 10, n. 6, p. 466-472, 1996. DOI http://dx.doi.org/10.1080/09507119609549032.

ÖRNEK, C.; BURKE, M. G.; HASHIMOTO, T.; LIM, J. J. H.; ENGELBERG, D. L. 475 ºC embrittlement of duplex stainless steel — a comprehensive microstructure characterization study. **Materials Performance and Characterization**, [*s. l.*], v. 6, n. 3, p. 409-436, 2017. DOI http://dx.doi.org/10.1520/MPC20160088.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. Curitiba: Hemus, 2004. 190 p.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos**: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2004. 170 p.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Phase transformation and microstructure. *In*: ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex stainless steels**. London: ISTE Ltd, 2009. cap. 3, p. 115-139.

PADILHA, A. F.; SICILIANO JUNIOR, F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3. ed. rev. e ampl. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. 232 p.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 280 p. v. 1.

PARDAL, J. M. **Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex**. 2009. 411 f. Tese (Doutorado em Engenharia Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009. Disponível em: https://www.oasisbr.ibict.br/vufind/Record/BRCRIS_d292fb48486e78210d804f03fa5043d7. Acesso em: 07 fev. 2019.

PARK, C. -J.; KWON, H. -S. Effects of aging at 475 ºC on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 44, n. 12, p. 2817–2830, 2002. DOI https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00079-3.

PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of intermetallic phases on corrosion behavior and mechanical properties of duplex stainless steel and super-duplex stainless steel. **Advances in Science and Technology Research Journal**, [*s. l.*], v. 9, n. 27, p. 87-105, 2015. DOI https://doi.org/10.12913/22998624/59090.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: Springer Science, 2005. 713 p.

PENG, Y.; GONG, J.; JIANG, Y.; FU, M.; RONG, D. The effect of plastic pre-strain on low-temperature surface carburization of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [*s. l.*], v. 304, p. 16-22, 2016. DOI https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.047.

PEREZ, T. E. Corrosion in the oil and gas industry: an increasing challenge for materials. **JOM**, [*s. l.*], v. 65, n. 8, p. 1033-1042, 2013. DOI https://doi.org/10.1007/s11837-013-0675-3.

PERREN, R. A.; SUTER, T.; SOLENTHALER, C.; GULLO, G.; UGGOWITZER, P. J.; BÖHNI, H.; SPEIDEL, M. O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: II. Influence of precipitates. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 43, n. 4, p. 727-745, 2001. DOI https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00088-3.

PETTERSSON, N. H.; LINDELL, D.; LINDBERG, F.; BORGENSTAM, A. Formation of chromium nitride and intragranular austenite in a super duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [*s. l.*], v. 50, p. 5594-5601, 2019. DOI https://doi.org/10.1007/s11661-019-05489-2.

PETTERSSON, N.; PETTERSSON, R. F. A.; WESSMAN, S. Precipitation of chromium nitrides in the super duplex stainless steel 2507. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [*s. l.*], v. 46, p. 1062-1072, 2015. DOI https://doi.org/10.1007/s11661-014-2718-y.

PINEAU, A.; BESSON, J. Thermal embrittlement of cast duplex stainless steels: observations and modeling. *In*: ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex stainless steels**. London: ISTE Ltd, 2009. cap. 5, p. 161-208.

PINEDO, C. E. **Tratamentos térmicos e superficiais dos aços**. São Paulo: Blucher, 2021. 326 p.

POHJANNE, P.; LEINONEN, H.; SCOPPIO, L.; NICE, P. I. Crevice corrosion induced SSC of 25Cr tungsten alloyed super duplex stainless steel tubing exposed to H_2S/CperezO_2 sour environment. **NACE International CORROSION 2011**, Houston, TX, USA, NACE-11097, 2011. Disponível em: https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR11/All-CORR11/NACE-11097/120567. Acesso em: 10 jan. 2023.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [*s. l.*], v. 58, n. 1, p. 65-71, 2007. DOI https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015.

RABIEI, M.; PALEVICIUS, A.; MONSHI, A.; NASIRI, S.; VILKAUSKAS, A.; JANUSAS, G. Comparing methods for calculating nano crystal size of natural hydroxyapatite using X-Ray Difraction. **Nanomaterials**, [*s. l.*], v. 10, n. 9, 1627, p. 1-21, 2020. DOI https://doi.org/10.3390/nano10091627.

RAMIREZ, A. J.; BRANDI, S. D.; LIPPOLD, J. C. Secondary austenite and chromium nitride precipitation in simulated heat affected zones of duplex stainless steels. **Science and Technology of Welding and Joining**, [*s. l.*], v. 9, n. 4, p. 301-313, 2004. DOI https://doi.org/10.1179/136217104225021715.

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 A**, [*s. l.*], v. 34, n. 8, p. 1575-1597, 2003. DOI https://doi.org/10.1007/s11661-003-0304-9.

RENTON, N. C.; ELHOUD, A. M.; DEANS, W. F. Effect of plastic deformation on the corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], v. 20, n. 3, p. 436-444, 2011. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-010-9688-z.

ROPITAL, F. **Corrosion and degradation of metallic materials**: understanding of the phenomena and applications in petroleum and process industries. Paris: Editions Technip, 2010. 254 p.

RYŚ, J.; CEMPURA, G. Microstructure and deformation behavior of metastable duplex stainless steel at high rolling reductions. **Materials Science and Engineering: A**, [*s. l.*], v. 700, p. 656-666, 2017. DOI https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.022.

SÄFSTEN, A. **Quantitative phase analysis of duplex stainless steels as a function of heat treatment.** 2009. 70 f. Master´s Thesis (Mastering in Engineering Physics) - Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå University of Technology, Luleå, 2009. Disponível em: http://www.diva-portal.se/smash/get/diva2:1019223/FULLTEXT01.pdf. Acesso em: 2 set.2021.

SAGARA, M.; YAMADA, K.; TANIYAMA, A.; OGAWA, K.; MOTOYA, D.; TAKABE, H.; AMAYA, H.; UEDA, M. Development for material and application technique of stainless steel line pipes. **Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report**, [*s. l.*], n. 107, p. 59-64, 2015. Disponível em: https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nssmc/pdf/107-10.pdf. Acesso em: 7 jan. 2022.

SARKAR, S.; DAS, R. Determination of structural elements of synthesized silver nano-hexagon from X-ray diffraction analysis. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, [*s. l.*], v. 56, n. 10, p. 765-772, 2018. DOI 10.56042/ijpap.v56i10.19809.

SATHIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R.; WESSMAN, S.; KIVISÄKK, U.; PAN, J. Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel — Implications and limitations. **Electrochimica Acta**, [*s. l.*], v. 56, n. 4, p. 1792-1798, 2011. DOI https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.038.

SATHIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R.; WESSMAN, S.; PAN, J. Study of nobility of chromium nitrides in isothermally aged duplex stainless steels by using SKPFM and SEM/EDS. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 52, n. 1, p. 179-186, 2010. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.057.

SCHERRER, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. **Mathematisch-Physikalische Klasse**, [*s. l.*], v. 1918, p. 98-100, 1918.

SCHRAMM, R. E.; REED, R. P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, [*s. l.*], v. 6, p. 1345-1351, 1975. DOI https://doi.org/10.1007/BF02641927.

SEDRIKS, A. J. Corrosion resistance of stainless steels and nickel alloys. *In*: ASM HANDBOOK 13A. **Corrosion**: fundamentals, testing, and protection. Materials Park: ASM International, 2003. v. 13A, p. 697-702.

SEMERIKOV, K. A. Improving seamless-pipe production for the oil and gas industry. **Steel in Translation**, [*s. l.*], v. 37, n. 11, p. 963-965, 2007. DOI https://doi.org/10.3103/S0967091207110162.

SENNOUR, M.; JACQ, C.; ESNOUF, C. Mechanical and microstructural investigations of nitrided Fe-Cr layers. **Journal of Materials Science**, [*s. l.*], v. 39, p. 4533-4541, 2004. DOI https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000034147.58126.f8.

SHIH, M.; MIAO, J.; MILLS, M.; GHAZISAEIDI, M. Stacking fault energy in concentrated alloys. **Nature Communications**, [*s. l.*], v. 12, 3590, 2021. DOI https://doi.org/10.1038/s41467-021-23860-z.

SIDOR, J. J.; CHAKRAVARTY, P.; BÁTORFI, J. G.; NAGY, P.; XIE, Q.; GUBICZA, J. Assessment of dislocation density by various techniques in cold rolled 1050 aluminum alloy. **Metals**, [*s. l.*], v. 11, n. 10, 1571, 2021. DOI https://doi.org/10.3390/met11101571.

SILVA, V. G.; TAVARES, S. S. M.; BAPTISTA, I. P.; OLIVEIRA, J. R. Evaluation of the susceptibility of a superduplex stainless steel welded Joint to Sulfide Stress Corrosion by Slow Strain Rate Tensile tests in sour solutions. **Corrosion**, [*s. l.*], v. 68, n. 1, p. 015006–1–015006–8, 2012. DOI https://doi.org/10.5006/1.3674296.

SKIBA, O.; REDJAÏMIA, A.; DULCY, J.; GHANBAJA, J.; MARCOS, G.; CALDEIRA-MEULNOTTE, N.; CZERWIEC, T. A proper assessment of TEM diffraction patterns originating from CrN nitrides in a ferritic matrix. **Materials Characterization**, [*s. l.*], v. 144, p. 671-677, 2018. DOI https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.07.019.

SOUZA, E. C. de; ROSSITTI, S. M.; FORTULAN, C. A.; ROLLO, J. M. D. A. Influence of ferrite phase content on the electrochemical properties of Duplex Stainless Steels. **Materials Research**, [*s. l.*], v. 20, n. 1, p. 21-29, 2017. DOI https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0546.

SOUZA, S. A. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos**: fundamentos teóricos e práticos. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1982. 304 p.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. **Proceedings of the Physical Society**, [*s. l.*], v. 56, n. 3, p. 174-181, 1944. DOI http://iopscience.iop.org/0959-5309/56/3/303.

SULCROMO. **Corrosão por pites**: como evitar esse problema na indústria. São Leopoldo: Sulcromo, 2021. Disponível em: https://www.sulcromo.com.br/blog/corrosao-por-pites-como-evitar-esse-problema-na-industria/. Acesso em: 17 ago. 2023.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction**: a practical approach. New York: Springer Science, 1998. 273 p.

SZABRACKI, P.; LIPIŃSKI, T.; BRAMOWICZ, M.; RYCHLIK, K. Influence steel manufacturing process X2CrNiMoN25-7-4 on its structure. **Technical Sciences**, [*s. l.*], v. 14, n. 2, p. 315-325, 2011.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Surface treatments. *In*: PITTING and crevice corrosion. Houston: NACE International, 2005. p. 519-533.

TAKAKI, S.; JIANG, F.; MASUMURA, T.; TSUCHIYAMA, T. Correction of elastic anisotropy in Williamson-Hall plots by diffraction Young's modulus and direct fitting method. **ISIJ International**, [*s. l.*], v. 58, n. 4, p. 769-775, 2018. DOI https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-642.

TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, [*s. l.*], v. 60, n. 9, p. 1049-1054, 2009. DOI https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.009.

TAVARES, S. S. M.; PIMENTA, A. R.; LOUREIRO, R. C. P.; DILLE, J.; MALET, L. Investigation of chromium nitride precipitation in UNS S39274 stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], 2023. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-023-08381-8.

TAVARES, S. S. M.; SILVA, F. J.; SCANDIAN, C.; SILVA, G. F.; ABREU, H. F. G. Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17-4PH) stainless steel. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 52, n. 11, p. 3835-3839, 2010. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.016.

TORRES, C.; HAZARABEDIAN, M. S.; QUADIR, Z.; JOHNSEN, R.; IANNUZZI, M. The role of tungsten on the phase transformation kinetics and its correlation with the localized corrosion resistance of 25Cr super duplex stainless steels. **Journal of the Electrochemical Society**, [*s. l.*], v. 167, n. 081510, 2020. DOI https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab90af.

TORRES, C.; JOHNSEN, R.; IANNUZZI, M. Crevice corrosion of solution annealed 25Cr duplex stainless steels: effect of W on critical temperatures. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 178, n. 109053, 2021. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109053.

TSENG, C. -M.; TSAI, W. -T.; LIOU, H. -Y. Effect of nitrogen content on the environmentally - assisted cracking susceptibility of duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [*s. l.*], v. 34, n. 1, p. 95-103, 2003. DOI https://doi.org/10.1007/s11661-003-0211-0.

TU, S.; REN, X.; HE, J.; ZHANG, Z. Stress–strain curves of metallic materials and post-necking strain hardening characterization: a review. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, [*s. l.*], v. 43, n. 1, p. 3-19, 2020. DOI https://doi.org/10.1111/ffe.13134.

VAN GELDER, K.; ERLINGS, J. G.; DAMEN, J. W. M.; VISSER, A. The stress corrosion cracking of duplex stainless steel in H2S/CO2/Cl- environments. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 27, n. 10-11, p. 1271-1279, 1987. DOI https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90114-4.

VENKATESWARLU, K.; SANDHYARANI, M.; NELLAIPPAN, T. A.; RAMESHBABU, N. Estimation of crystallite size, lattice strain and dislocation density of nanocrystalline carbonate substituted hydroxyapatite by X-ray peak variance analysis. **Procedia Materials Science**, [*s. l.*], v. 5, p. 212-221, 2014. DOI https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.260.

VICENTE, A. A.; DOS SANTOS, I. L.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Study of the Distribution of Cr, Mo, Ni and N in δ ferrite and austenite in duplex stainless steels. **Saudi Journal of Engineering and Technology**, [*s. l.*], v. 5, n. 4, p. 156-162, 2020. DOI 10.36348/sjet.2020.v05i04.005.

VOCE, E. The relationship between stress and strain for homogeneous deformation. **Journal of the Institute of Metals**, [*s. l.*], v. 74, p. 537-562, 1948.

WEISBRODT-REISCH, A.; BRUMMER, M.; HADLER, B.; WOLBANK, B.; WERNER, E. A. Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a nitrogen alloyed duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, [*s. l.*], v. 416, n. 1-2, p. 1-10, 2006. DOI https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.117. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092150930501261X. Acesso em: 4 fev. 2020.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, [*s. l.*], v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953. DOI https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6.

WILLIAMSON, G. K.; SMALLMAN, R. E. III. Dislocation densities in some annealed and cold- Worked metals from measurements on the x-ray Debye-Scherrer Spectrum. **Philosophical Magazine**, [*s. l.*], v. 1, n. 1, p. 34-46, 1956. DOI https://doi.org/10.1080/14786435608238074.

WOO, W.; JEONG, J. S.; KIM, D. -K.; LEE, C. M.; CHOI, S.-H.; SUH, J. -Y.; LEE, S. Y.; HARJO, S.; KAWASAKI, T. Stacking fault energy analyses of additively manufactured stainless steel 316L and CrCoNi medium entropy alloy using in situ neutron diffraction. **Scientific Reports**, [*s. l.*], v. 10, 1350, 2020. DOI https://doi.org/10.1038/s41598-020-58273-3.

WOOLLIN, P.; MALIGAS, M. Testing of Superduplex Stainless Steel for Sour Service. **NACE International CORROSION 2003**, San Diego, CA, USA, NACE-03132, 2003. Disponível em: https://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers/testing-of-superduplex-stainless-steel-for-sour-service-march-2003. Acesso em: 3 jan. 2023.

XU, X. L.; WANG, L.; YU, Z. W.; HEI, Z. K. Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [*s. l.*], v. 132, n. 2-3, p. 270-274, 2000. DOI https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00905-1.

YE, Q. W.; LI, Y.; ZHANG, M. Y.; ZHANG, S. Z.; BI, Y. J.; GAO, X. P.; HE, Y. Y. Electrochemical behavior of (Cr, W, Al, Ti, Si)N multilayer coating on nitrided AISI 316L steel in natural seawater. **Ceramics International**, [*s. l.*], v. 46, n. 14, p. 22404-22418, 2020. DOI https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.323.

YOUSEFIEH, M.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, A. Influence of step annealing temperature on the microstructure resistance of SDSS UNS S32760 welds and pitting corrosion. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [*s. l.*], v. 20, n. 9, p. 1678-1683, 2011. DOI https://doi.org/10.1007/s11665-011-9834-2.

ZAPPA, S.; HOYOS, J. J.; TUFARO, L.; SVOBODA, H. In-situ X-ray difraction analysis of reverted austenite in supermartensitic stainless steel weld deposits. **Forces in Mechanics**, [*s. l.*], v. 6, 100067, 2022. DOI https://doi.org/10.1016/j.finmec.2021.100067.

ZEEMANN, A. **Falhas em aços inoxidáveis duplex**. Rio de Janeiro: Materials Life, 2024. Materials.Life Workshops 2024 Online. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=2FAGCca_LgA. Acesso em: 22 maio 2024.

ZHANG, L.; ZHANG, W.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, D.; LI, J. Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101. **Electrochimica Acta**, [*s. l.*], v. 54, n. 23, p. 5387–5392, 2009. DOI https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.023.

ZHANG, Z.; ZHAO, H.; ZHANG, H.; HU, J.; JIN, J. Microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S32750 super duplex stainless steel welds after short-time heat treatment. **Corrosion Science**, [*s. l.*], v. 121, p. 22-31, 2017. DOI https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.006.

ZHOU, T.; XIONG, Y.; YUE, Y.; LU, Y.; CHEN, Y.; HE, T.; REN, F.; SINGH, H.; KÖMI, J.; HUTTULA, M.; CAO, W. Controlled cold rolling effect on microstructure and mechanical properties of Ce-modified SAF 2507 super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, [*s. l.*], v. 766, 138352, p. 1-10, 2019. DOI https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138352.

ANEXO A – FICHAS PADRÕES CRISTALOGRÁFICAS

Ficha padrão PDF-4+ (ICDD) 04-007-9961 do CrN:

Cr-N	Phase: CrN rt	1503822

Phase classification

Phase formula	CrN rt
Phase prototype	NaCl,cF8,225
Compound class	nitride

Entry summary

Stand. formula	CrN
Alph. formula	CrN
Publish. formula	CrN
Refined formula	CrN
Entry prototype	NaCl,cF8,225
Space group	*Fm*-3*m* (225)
Wyckoff seq.	225,ba
Z formula units	4
Dx density	6.18 Mg m^{-3}
Mass/formula	66.0 g mol^{-1}
Investigation	cell parameters determined and type with fixed coordinates assigned

Bibliographic data

Publication

Title	ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF NITRIDES AND CARBIDES OF TRANSITION METALS
Reference	Sov. Phys. Crystallogr. (1957) 2, 380-387
Language	English

Authors

Name	Organization/City
Pinsker Z.G.	Russian Academy of Sciences, Institute of Crystallography; Moscow, Russia
Kaverin S.V.	Russian Academy of Sciences, Institute of Crystallography; Moscow, Russia

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group	*Fm*-3*m* (225)
Cell parameters	a = 0.414, b = 0.414, c = 0.414 nm, α = 90, β = 90, γ = 90°
	V = 0.071 nm^3, a/b = 1., b/c = 1., c/a = 1.

Atom coordinates

Site	Elements	Wyck.	Sym.	*x*	*y*	*z*	SOF
N	N	4*b*	*m*-3*m*	1/2	1/2	1/2	
Cr	Cr	4*a*	*m*-3*m*	0	0	0	

Standardized crystallographic data

Space group	*Fm*-3*m* (225)
Cell parameters	a = 0.414, b = 0.414, c = 0.414 nm, α = 90, β = 90, γ = 90°
	V = 0.0710 nm^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000

Atom coordinates

Site	Elements	Wyck.	Sym.	*x*	*y*	*z*	SOF
N	N	4*b*	*m*-3*m*	1/2	1/2	1/2	
Cr	Cr	4*a*	*m*-3*m*	0	0	0	

Niggli-reduced cell

Cell parameters	a = 0.29274, b = 0.29274, c = 0.29274 nm, α = 60., β = 60., γ = 60.°
	V = 0.01774 nm^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000

Atomic environments

AET

Site	CN	Atomic Environment Type	Composition
N	6	octahedron	Cr_6
Cr	6	octahedron	N_6

Experimental

Preparation

Starting materials	Material	Purity	Description
	Cr	prepared by sublimation of metal wire, annealed	thin film on NaCl crystal

Compound description

Stability	thin films

Determination of cell parameters

Sample	thin film
Method	electron diffraction
Radiation	electrons

Remarks

Remarks

Editor	- editor deduced probable site occupation from nominal composition

Cross links

Related Pearson's Crystal Data entries

Same prototype	4086 entries with the same entry prototype
Prototype entry	NaCl,cF8,225

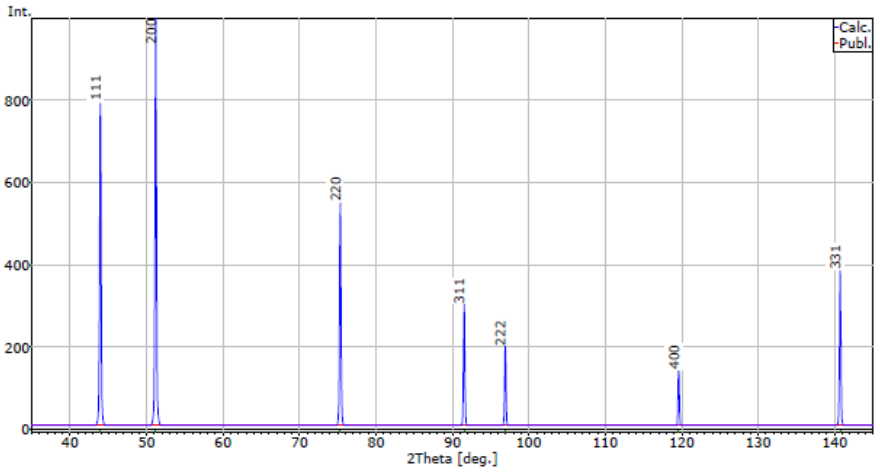
Link to related databases

Phase Diagrams Online (ASM International)	Cr-N
Landolt-Börnstein Online	Cr-N
PDF-4+ (ICDD)	04-007-9961
Original publication	Sov. Phys. Crystallogr. (1957) 2, 380-387

Processing information

Entrynumber	1503822
First release date	01-JUL-07

Copyright © 2007 ASM International® & Material Phases Data System. All rights reserved.
This copy of Pearson's Crystal Data is licensed to: Andrea Bianchi, Univ of California Irvine Physics, Irvine, CA



No.	d-spacing [nm]	2theta [deg.]	Int.	h k l	Mul.
1	0.2390	43.960	800.0	1 1 1	8
2	0.2070	51.200	1000.0	2 0 0	6
3	0.1464	75.340	555.0	2 2 0	12
4	0.1248	91.540	307.0	3 1 1	24
5	0.1195	96.920	204.2	2 2 2	8
6	0.1035	119.600	146.5	4 0 0	6
7	0.0950	140.720	389.1	3 3 1	24

Ficha padrão PDF-4+ (ICDD) 04-002-3692 da Austenita (γ):

Fe	Phase: Fe ht	375087

Phase classification

Phase formula	Fe ht
Phase prototype	Cu,cF4,225
Compound class	chemical element
Structure class	close-packed structure

Entry summary

Stand. formula	Fe
Alph. formula	Fe
Publish. formula	Fe
Refined formula	Fe
Entry prototype	Cu,cF4,225
Space group	*Fm*-3*m* (225)
Wyckoff seq.	225,a
Z formula units	4
Dx density	7.87 Mg m^{-3}
Mass/formula	55.8 g mol^{-1}
Investigation	cell parameters determined and type with fixed coordinates assigned

Bibliographic data

Publication

Title	Calculation of the Atomic Volumes of Fe-Ni and Fe-Co Alloys
Reference	Phys. Status Solidi A (1973) 17, 199-205
Language	English

Authors

Name	Organization/City
Schlosser W.F.	Toronto University, Department of Physics; Toronto, Canada

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group	*Fm*-3*m* (225)
Cell parameters	a = 0.3613, b = 0.3613, c = 0.3613 nm, α = 90, β = 90, γ = 90°
	V = 0.04716 nm^3, a/b = 1., b/c = 1., c/a = 1.

Atom coordinates

Site	Elements	Wyck.	Sym.	x	y	z	SOF
Fe	Fe	4a	*m*-3*m*	0	0	0	

Standardized crystallographic data

Space group	*Fm*-3*m* (225)
Cell parameters	a = 0.3613, b = 0.3613, c = 0.3613 nm, α = 90, β = 90, γ = 90°
	V = 0.0472 nm^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000

Atom coordinates

Site	Elements	Wyck.	Sym.	x	y	z	SOF
Fe	Fe	4a	*m*-3*m*	0	0	0	

Niggli-reduced cell

Cell parameters	a = 0.25548, b = 0.25548, c = 0.25548 nm, α = 60., β = 60., γ = 60.°
	V = 0.01179 nm^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000

Atomic environments

AET

Site	CN	Atomic Environment Type	Composition
Fe	12	cuboctahedron	Fe_{12}

Experimental

Determination of cell parameters

Sample	powder
Method	film
Radiation	X-rays

Structure determination

Sample	powder
Method	film
Radiation	X-rays
Model	starting values from the literature

Remarks

Remarks

General	- cell parameter(s) calculated from cell volume

Cross links

Related Pearson's Crystal Data entries

Same prototype	1557 entries with the same entry prototype
Prototype entry	Cu,cF4,225

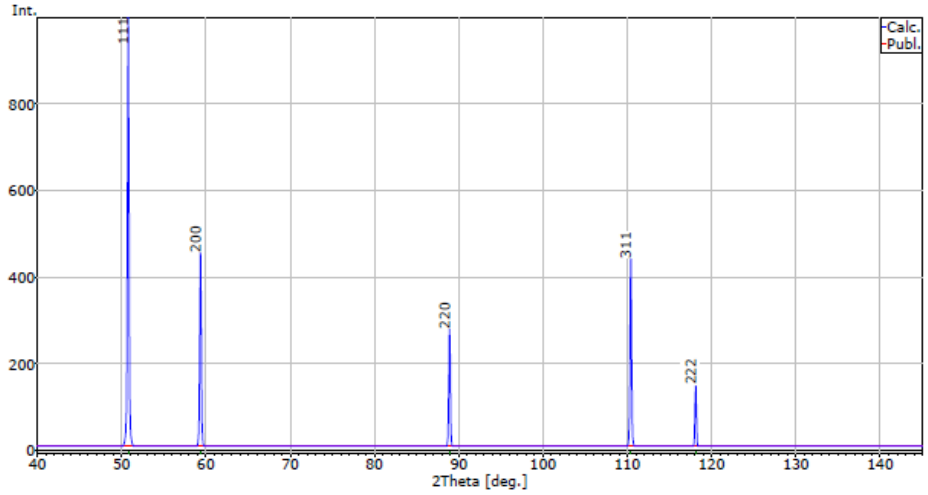
Link to related databases

Phase Diagrams Online (ASM International)	(Not available: Fe)
Landolt-Börnstein Online	Fe
PDF-4+ (ICDD)	04-002-3692
Original publication	Phys. Status Solidi A (1973) 17, 199-205

Processing information

Entrynumber	375087
First release date	01-JUL-07

Copyright © 2007 ASM International® & Material Phases Data System. All rights reserved.
This copy of Pearson's Crystal Data is licensed to: Andrea Bianchi, Univ of California Irvine Physics, Irvine, CA



No.	d-spacing [nm]	2theta [deg.]	Int.	h k l	Mul.
1	0.2086	50.780	1000.0	1 1 1	8
2	0.1806	59.360	458.2	2 0 0	6
3	0.1277	88.900	282.6	2 2 0	12
4	0.1089	110.400	444.3	3 1 1	24
5	0.1043	118.100	152.2	2 2 2	8

Ficha padrão PDF-4+ (ICDD) 04-002-8852 da Ferrita (δ):

Fe	Phase: Fe rt	382895

Phase classification

Phase formula	Fe rt
Phase prototype	W,cI2,229
Compound class	chemical element
Structure class	b.c.c. atom arrangement

Entry summary

Stand. formula	Fe
Alph. formula	Fe
Publish. formula	Fe
Refined formula	Fe
Modification	m
Entry prototype	W,cI2,229
Space group	*Im*-3*m* (229)
Wyckoff seq.	229,a
Z formula units	2
Dx density	7.83 Mg m^{-3}
Mass/formula	55.8 g mol^{-1}
Investigation	cell parameters determined and type with fixed coordinates assigned

Bibliographic data

Publication

Title	Magnetic Properties of Metastable bcc and fcc Fe-Cu Alloys Produced by Vapor Quenching
Reference	J. Phys. Soc. Jpn. (1984) 53, 3160-3165
Language	English

Authors

Name	Organization/City
Sumiyama K.	Kyoto University, Department of Metal Science and Technology; Kyoto 606 Sakyo, Japan
Yoshitake T.	Nippon Electric Co. Ltd., Central Research Laboratory; Kanagawa 210 Kawasaki, Japan
Nakamura Y.	Kyoto University, Department of Metal Science and Technology; Kyoto 606 Sakyo, Japan

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group	*Im*-3*m* (229)
Cell parameters	a = 0.2872, b = 0.2872, c = 0.2872 nm, α = 90, β = 90, γ = 90°
	V = 0.023689 nm^3, a/b = 1., b/c = 1., c/a = 1.

Atom coordinates

Site	Elements	Wyck.	Sym.	x	y	z	SOF
Fe	Fe	2*a*	*m*-3*m*	0	0	0	

Standardized crystallographic data

Space group	*Im*-3*m* (229)
Cell parameters	a = 0.2872, b = 0.2872, c = 0.2872 nm, α = 90, β = 90, γ = 90°
	V = 0.0237 nm^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000

Atom coordinates

Site	Elements	Wyck.	Sym.	x	y	z	SOF
Fe	Fe	2*a*	*m*-3*m*	0	0	0	

Niggli-reduced cell

Cell parameters	a = 0.24872, b = 0.24872, c = 0.24872 nm, α = 109.471, β = 109.471, γ = 109.471°
	V = 0.01184 nm^3, a/b = 1.000, b/c = 1.000, c/a = 1.000

Atomic environments

AET

Site	CN	Atomic Environment Type	Composition
Fe	14	rhombic dodecahedron	Fe_{14}

Experimental

Preparation

Starting materials

Material	Purity	Description
Fe	99.9 wt.%	

Compound description

Stability	metastable thin films

Determination of cell parameters

Sample	powder
Method	automatic diffractometer
Radiation	X-rays, Co Kα

Structure determination

Sample	powder
Method	automatic diffractometer
Radiation	X-rays, Co Kα
Model	starting values from the literature

Remarks

Remarks

General	- cell parameter(s) taken from figure

Cross links

Related Pearson's Crystal Data entries

Same prototype	921 entries with the same entry prototype
Prototype entry	W,cI2,229

Link to related databases

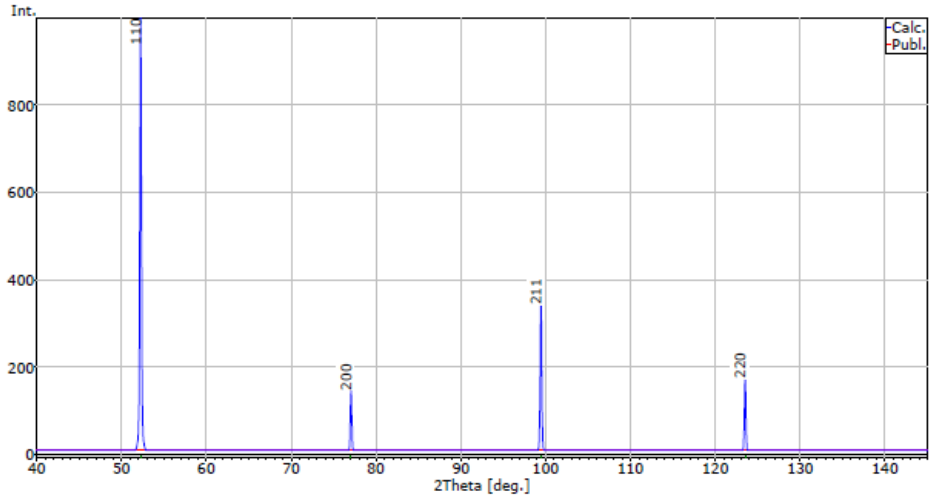
Phase Diagrams Online (ASM International)	(Not available: Fe)
Landolt-Börnstein Online	Fe
PDF-4+ (ICDD)	04-002-8852
Original publication	J. Phys. Soc. Jpn. (1984) 53, 3160-3165

Processing information

Entrynumber	382895
First release date	01-JUL-07

Copyright © 2007 ASM International® & Material Phases Data System. All rights reserved.
This copy of Pearson's Crystal Data is licensed to: Andrea Bianchi, Univ of California Irvine Physics, Irvine, CA

Pearson's Crystal Data. Powder pattern of: 382895: Fe - W,cI2,229 Page 1 of 1



No.	d-spacing [nm]	2theta [deg.]	Int.	h k l	Mul.
1	0.2031	52.260	1000.0	1 1 0	12
2	0.1436	77.060	147.9	2 0 0	6
3	0.1173	99.440	343.4	2 1 1	24
4	0.1015	123.500	174.6	2 2 0	12

ANEXO B – FOLHA DE DADOS DO AISD UNS S39274

NIPPON STEEL

For technical support please refer to
http://www.tubular.nipponsteel.com

DP3W

References

Basic chemical composition: 25Cr-7Ni-3.2Mo-2W-N
UNS No.: S39274
ASTM: A789/A789M, A790/A790M, A240/A240M, A480/A480M, A182/A182M
ASME: Section VIII, Code Case2427 (Plate), Section ? S39274
EN:
JIS:
Others: NACE MR0175, NORSOK M-630

Classification: Duplex
Application: Heat Exchanger
Feature: Pitting

Main Features

- Excellent resistance to localized corrosion
- High resistance to general corrosion, especially in sour environment
- Excellent mechanical and physical properties
- Good weldability
- Low sensitivity to sigma phase precipitation

Standard

- UNS No. S39274
- ASTM A789/A789M, A790/A790M, A240/A240M, A480/A480M, A182/A182M
- ASME Section VIII, Code Case2427(Plate), ASME Section ?, S39274
- NACE MR0175, NORSOK M-630

Chemical Composition

(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	W
Max.0.030	max.0.80	max.1.00	max.0.030	max.0.020	6.0-8.0	24.0-26.0	2.5-3.5	0.24-0.32	0.20-0.80	1.50-2.50

Properties

Effect of Tungsten on Phase Stability

Copyright NIPPON STEEL CORPORATION. All rights reserved.

NIPPON STEEL

For technical support please refer to
http://www.tubular.nipponsteel.com

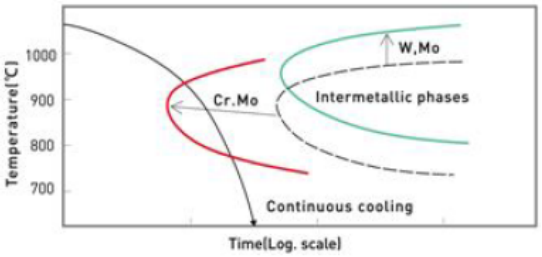


Fig. Schematic illustration of C-curve for intermetallic phase precipitation on duplex stainless steel.

DP3W has good phase stability by increasing W content.

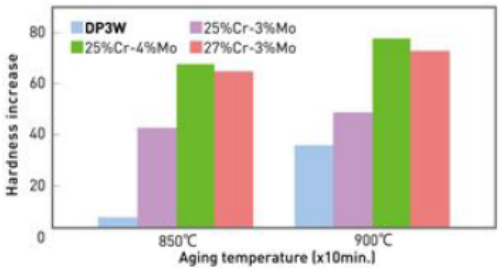


Fig. Hardness increase by sigma phase precipitation.

DP3W has great phase stability among highly Cr and Mo alloyed materials.

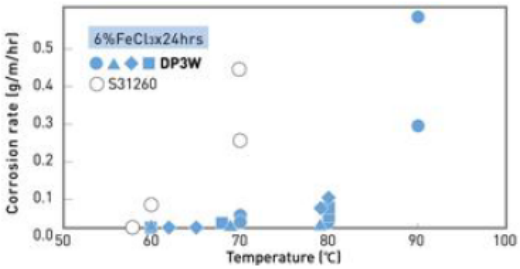


Fig. Pitting corrosion rate in ASTM G48 solution (Solution:6% $FeCl_3$).

DP3W has good pitting corrosion resistance up to 80 deg.C.

ANEXO C – LIMITES AMBIENTAIS E DE MATERIAIS PARA AISD'S APLICADOS EM SISTEMAS OCTG

ISO 15156-3:2020(E)

A.7 Duplex stainless steels (identified as material types)

A.7.1 Environmental and materials limits for the uses of duplex stainless steels

Table A.25 — Environmental and materials limits for duplex stainless steels used as downhole tubular components and as packers and other subsurface equipment

Materials type	Temperature max °C (°F)	Partial pressure H_2S pH_2S max kPa (psi)	Chloride conc. max mg/l	pH	Sulfur-resistant?	Remarks
$30 \leq F_{PREN} \leq 40{,}0$ Mo ≥ 1,5 %	See "Remarks" column	2 (0,3)	See "Remarks" column	See "Remarks" column	NDS[a]	Any combination of temperature, chloride concentration and in situ pH occurring in production environments is acceptable.
$40{,}0 < F_{PREN} \leq 45$	See "Remarks" column	20 (3)	120 000	See "Remarks" column	NDS[a]	Any combination of temperature and in situ pH occurring in production environments is acceptable. Chloride limits have been found to be strongly dependent upon yield strength and the level of cold work.

For these applications, these materials shall

— be in the solution-annealed, liquid-quenched, and cold-worked condition,

— have a ferrite content (volume fraction) of between 35 % and 65 %, and

— have a maximum hardness of 36 HRC.

NOTE Higher values of F_{PREN} provide higher corrosion resistance; however, they also lead to increased risk of sigma- and alpha-prime phase formation in the materials' ferrite phase during manufacture depending on product thickness and achievable quench rate. The ranges of F_{PREN} quoted are typical of those found to minimize the problem of sigma- and alpha-prime phase formation.

[a] No data submitted to ascertain whether these materials are acceptable for service in the presence of elemental sulfur in the environment.