



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**



**Estudo dos Efeitos dos Tratamentos de Solubilização e Envelhecimento
nas Propriedades Mecânicas e na Resistência à Corrosão de Tubos
de Aço Inoxidável Superduplex UNS S39274**

José Nilson da Conceição

**Agosto de 2022
Itajubá**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**



José Nilson da Conceição

**Estudo dos Efeitos dos Tratamentos de Solubilização e Envelhecimento
nas Propriedades Mecânicas e na Resistência à Corrosão de Tubos
de Aço Inoxidável Superduplex UNS S39274**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: **Metais**

Linha de Pesquisa: **Materiais Metálicos e Corrosão**

Orientador: **Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa
(UNIFEI)**

Coorientador: **Prof. Dr. Sérgio Souto Maior
Tavares (UFF)**

**Agosto de 2022
Itajubá**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**



José Nilson da Conceição

**Estudo dos Efeitos dos Tratamentos de Solubilização e Envelhecimento
nas Propriedades Mecânicas e na Resistência à Corrosão de Tubos
de Aço Inoxidável Superduplex UNS S39274**

Tese de Doutorado aprovada por banca examinadora em 04 de agosto de 2022, conferindo ao autor o título de *Doutor em Materiais para Engenharia*.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa - UNIFEI-MG (Orientador)

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares - UFF-RJ (Coorientador)

Prof. Dr. Carlos Alberto Carvalho Castro - CEFET-MG

Prof. Dr. Wanderley Xavier Pereira - CEFET-MG

Prof. Dr. Jean Carlo Cescon Pereira - UNIFEI-MG

Prof. Dr^a. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo- UNIFEI-MG

Itajubá 2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Tatiane, ao
meu filho João Vitor e a minha filha Laura.

AGRADECIMENTOS

- Ao Meu Senhor e Meu Deus por me conceder forças e me livrar dos perigos das estradas ao longo dos inúmeros quilômetros rodados desde que essa jornada começou.
- À minha companheira, esposa, Vida Minha, Tatiane Souto e aos nossos amados filhos João Vitor e a pequenina Laura. Pelo incentivo, compreensão e orações.
- Ao Instituto Federal do Sul de Minas Gerais (IFSULDEMINAS) – *Campus* Pouso Alegre, MG por conceder afastamento integral para qualificação.
- Ao Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa, pela oportunidade, confiança, orientação e amizade.
- Ao Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense – UFF pela coorientação, oportunidade, paciência e amizade. Por ceder a fração do tubo UNS S39274 para a preparação das amostras e corpos de prova utilizados nesta Tese.
- Aos membros da Comissão Examinadora do Trabalho da Defesa de Tese pela disponibilidade e contribuição.
- Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI.
- Aos técnicos do Laboratório de Metalurgia e Materiais – LMM – UNIFEI, Marcos Cirilo, Claudemiro e Jonas pela imensa ajuda nos cortes, tratamentos térmicos, embutimentos, lixamentos e polimentos dos corpos de prova. Nos ataques químicos para a análise de Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por me ensinarem a operar os equipamentos para os ensaios de Dureza e Microdureza.
- À coordenadora do Laboratório de Química do IFSULDEMINAS, *Campus* Pouso Alegre, MG, Priscila Machado, por ceder a solução de ácido oxálico e Behara para os ataques químicos dos corpos de prova destinados à análise de MO e MEV.
- Aos doutorandos Arthur e Brígida da UFF pela colaboração no preparo dos corpos de prova, da solução eletrolítica e nos ensaios de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (DL-EPR).

- Por fim, a todos aqueles, que de uma maneira ou de outra, contribuíram e colaboraram para que eu chegasse ao final desta jornada.

*“Nada é evidente. Nada é gratuito. Tudo é construído.
” (Gaston Bachelard)*

RESUMO

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD's) são ligas austenítico-ferríticas resistentes à corrosão (CRA) com número equivalente de resistência à corrosão por pite (PREN) superior a 40. Essa classe de aços combina excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão possibilitando a aplicação dessas ligas em ambientes agressivos e hostis como na indústria química e petroquímica e, especialmente, na produção e refino de petróleo e gás. Essas características são atribuídas, principalmente, devido a presença de duas fases: a ferrita (α) e a austenita (γ) distribuídas, aproximadamente, em igual proporção. Entretanto, os AISD são passíveis de sofrerem a precipitação da fase deletéria alfa linha, mais pronunciada em 475°C. Essa precipitação causa a fragilização do material promovendo aumento na dureza, no limite de escoamento, no limite de resistência e diminuição no alongamento total. Este trabalho objetivou estudar os efeitos dos tratamentos de solubilização e envelhecimento nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do UNS S39274 nas condições Como Recebido, Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos e envelhecidas à 400°C por 8 e 12 horas e à 475°C por 4, 8, 12 e 200 horas. A microestrutura foi observada por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentando duas fases, ferrita (α) e a austenita (γ). Os efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas do material foram verificados por meio dos ensaios de dureza e microdureza Vickers, tração uniaxial e impacto Charpy. Os resultados mostram um aumento na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência em função do tempo de envelhecimento das amostras à 400°C e 475°C. Por outro lado, apontam uma diminuição no alongamento e, sobretudo, na energia de impacto Charpy. Essas alterações nas propriedades mecânicas estão mais evidenciadas nas amostras do UNS S39274 envelhecidas à 475°C. Já os ensaios de corrosão por Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC ou DL-EPR) indicam que não houve sensibilização das amostras analisadas. O que sugere que o material apresentou alta resistência à corrosão.

Palavras-chave: Microestrutura. Tratamento Térmico. Fenômenos de Precipitação. Aços

Inoxidáveis.

ABSTRACT

Superduplex stainless steels (SDSSs) are austenitic-ferritic corrosion resistant alloys (CRA) with pitting equivalent number (PREN) higher than 40. This class of steel combines excellent mechanical properties and corrosion resistance, for this reason these alloys have found widespread use in aggressive and hostile environments such as in the chemical and petrochemical industry and especially in the oil and gas production and refining. These characteristics are mainly attributed to the presence of two phases: ferrite (α) and austenite (γ) distributed nearly in equal proportion. However, SDSS are subject to suffer deleterious precipitation of alpha prime (α') phase, more pronounced at 475°C. This precipitation causes embrittlement of material, promoting an increase in hardness, in yield strength, in the ultimate tensile and decrease in total elongation. This work aimed to study the effects of solubilization and aging treatments on the mechanical properties and corrosion resistance in the SDSS UNS S39274 under the conditions As-Received, As-Received solution-treated at 1150°C for 40 minutes and aged at 400°C for 8 and 12 hours and at 475°C for 4, 8, 12 and 200 hours. The microstructure was observed by Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) showing two phases, ferrite (α) and austenite (γ). The effects of isothermal treatments on the mechanical properties of the material were studied using Vickers hardness and microhardness, uniaxial tensile and Charpy impact tests. The results show an increase in hardness, yield strength and ultimate tensile as a function of aging time of the samples at 400°C and 475°C. On the other hand, they point to a decrease in elongation and, above all, in Charpy impact energy. These changes in mechanical properties are more evident in SDSS UNS S39274 samples aged at 475°C. Corrosion tests by Electrochemical Polarization Cyclic Reactivation (PERC or DL-EPR) indicate that there was not sensitization of the analyzed specimens. Which suggests that the material had high corrosion resistance.

Keywords: Microstructure. Heat Treating. Precipitation Phenomena. Stainless Steels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Ilustração da microestrutura duplex	24
Figura 3.2. Micrografia tridimensional de um AID laminado. Ferrita – fase escura e austenita – fase clara. Ataque: Behara II	24
Figura 3.3. Microestrutura de um aço duplex. Ferrita (região escura) e austenita (região clara). Ataque: Behara	25
Figura 3.4. Efeito dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica	30
Figura 3.5. Influência do Ni na microestrutura dos aços inoxidáveis. (A) Aço Ferrítico, (B) Aço Duplex e (C) Aço Austenítico. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara)	32
Figura 3.6. Potencial de pites das ligas duplex desenvolvidas em função do percentual de W presente na liga	34
Figura 3.7. Curvas de polarização na região central da amostra. Solução 3,5% de NaCl.....	35
Figura 3.8. Temperatura Crítica por Pites (CPT) dos AISD’s UNS S32750 e UNS S39274 ..	36
Figura 3.9. Diagrama TTT esquemático da precipitação de fases para AID’s e AISD’s.....	38
Figura 3.10. Microestrutura do UNS S32750 envelhecido à 950°C por 45 minutos, após o teste DL-EPR à temperatura ambiente.....	39
Figura 3.11. Curvas de densidade de corrente em função da temperatura de amostras solubilizadas do AISD UNS S32750. Solução 1 M NaCl e potencial de 750 mV	40
Figura 3.12. Formação da fase alfa linha no diagrama de fases Fe-Cr ($\alpha + \alpha'$) abaixo de 550°C	43
Figura 3.13. Diagrama Fe-Cr. Gap de miscibilidade proposta por William (1957) para a formação da fase alfa linha.....	44
Figura 3.14. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr	45
Figura 3.15. Detalhe do domo do gap de miscibilidade do diagrama Fe-Cr. Limites do espinodal químico (círculos fechados em vermelho)	45
Figura 3.16. Esquema da miscibilidade de gap no sistema Fe-Cr.....	46
Figura 3.17. (a) Precipitados de α' em um grão de ferrita formados por nucleação e crescimento. (b) Contrastes escurecidos indicando a precipitação de α' por decomposição espinodal	47
Figura 3.18. Diagrama TTT de precipitação isotérmica para o aço duplex S31803, solubilização a 1050°C	48
Figura 3.19. Energia de Impacto e Dureza Brinell em função do tempo de envelhecimento a 475°C	49
Figura 3.20. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 400°C e 475°C UNS S32205	49

Figura 3.21. Valores médios da microdureza da ferrita e energia absorvida do aço inoxidável Lean duplex 2404 em função do tempo de envelhecimento à 475°C por 2000 horas.....	50
Figura 3.22. Imagem de MET da matriz ferrítica de um AID S31803 envelhecida à 475°C por 2000 horas	51
Figura 3.23. Imagem de MET da matriz ferrítica e fase α' , rica em Cr (regiões escuras), da amostra de um AID envelhecida à 400°C por 30 000 horas.....	52
Figura 3.24. Corrosão por pites na superfície de um tubo de aço inoxidável	55
Figura 3.25. Esquema da curva de polarização de um metal.	57
Figura 3.26. Determinação do potencial de pite em um aço inoxidável duplex após ensaio de corrosão a 55°C.....	57
Figura 3.27. Pites observados em um aço inoxidável duplex após o ensaio de polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl.....	58
Figura 3.28. Curvas de PERC do AID (S31803) envelhecido à 475°C por 500 horas.....	59
Figura 3.29. Curvas de PERC do AID (S31803) envelhecido à 400°C por 1000 horas.....	60
Figura 4.1. (a) Anel. (b) Anel cortado em quatro partes. (c) Serra de disco. (d) Cps cortados.	62
Figura 4.2. Forno mufla Jung	62
Figura 4.3. (a) Embutidora. (b) Lixadeira. (c) Politriz automática. (d) Politriz. (e) Cp's prontos para o ataque químico.....	66
Figura 4.4. Microscópio óptico do LMM - UNIFEI.	67
Figura 4.5. Microscópio eletrônico de varredura.	68
Figura 4.6. Microdurômetro digital	69
Figura 4.7. Durômetro	70
Figura 4.8. (a) Tubo como recebido. (b) Plano de usinagem dos cp's para ensaios de tração e impacto	71
Figura 4.9. Máquina de ensaio universal Instron 3382	72
Figura 4.10. (a) Desenho Cp conforme norma ASTM 390. (b) Cp usinado	72
Figura 4.11. (a) Desenho Cp conforme normas ASTM 370/18 e E23. (b) Cp usinado	73
Figura 4.12. máquina de ensaio universal LOSENHAUSENWERK	73
Figura 4.13. Potenciostato galvanostato μ Autolab. 1- Calomelano saturado. 2-Eletrodo de trabalho (amostra). 3-Contra-eletrodo (platina).....	74
Figura 4.14. Eletrodos de trabalho	75
Figura 5.1. Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecido à 400°C	77

Figura 5.2. Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecido à 400°C	79
Figura 5.3. Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecido à 475°C	80
Figura 5.4. Microdureza da ferrita e da austenita até 200 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecido à 475°C	81
Figura 5.5. Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Solubilizado e Envelhecido à 475°C	82
Figura 5.6. Microdureza da ferrita e da austenita até 200 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Solubilizado e Envelhecido à 475°C	83
Figura 5.7. Dureza do UNS S39274 nas condições: Como Recebido e Solubilizado e Envelhecidos à 400°C até 12 horas de tratamento térmico	84
Figura 5.8. Dureza do UNS S39274 nas condições: Como Recebido e Solubilizado e Envelhecidos à 475°C até 12 horas de tratamento térmico	85
Figura 5.9. Dureza do UNS S39274 nas condições: Como Recebido e Solubilizado e Envelhecidos à 475°C até 200 horas de tratamento térmico.....	87
Figura 5.10. Curvas de Tensão Nominal <i>versus</i> Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 475°C	90
Figura 5.11. Curvas de Tensão Nominal <i>versus</i> Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C.....	91
Figura 5.12. Curvas de Tensão Nominal <i>versus</i> Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 400°C	91
Figura 5.13. Curvas de Tensão Nominal <i>versus</i> Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C.....	92
Figura 5.14. Limite de Escoamento <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C	93
Figura 5.15. Limite de Escoamento <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C	94
Figura 5.16. Limite de Resistência <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C	95

Figura 5.17. Limite de Resistência <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do AISD S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C	96
Figura 5.18. Alongamento <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C	97
Figura 5.19. Alongamento <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C	98
Figura 5.20. Impacto Charpy e Dureza Vickers <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 475°C	99
Figura 5.21. Impacto Charpy e Dureza Vickers <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do AISD S39274 na condição Solubilizado e Envelhecido (SE) à 475°C	100
Figura 5.22. Impacto Charpy e Dureza Vickers <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 400°C	102
Figura 5.23. Impacto Charpy e Dureza Vickers <i>versus</i> Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C..	103
Figura 5.24. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de superfícies fraturadas de amostras do AIDS S32520. (a) Amostra solubilizada, presença de grande quantidade de alvéolos, típica fratura dúctil. (b) Amostra envelhecida à 475°C até 1032 horas, grande quantidade de superfícies de clivagem, típica fratura frágil	105
Figura 5.25. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição Como Recebido. (b) Amostra CR, presença substancial de alvéolos, típica fratura dúctil	106
Figura 5.26. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição Como Recebido Solubilizado. (b) Amostra CR SOL 1150-40, presença predominante de alvéolos e cavidades, típica fratura dúctil	106
Figura 5.27. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição CR ENV 400-8. (b) Amostra CR ENV 400-8, presença relevante de alvéolos, típica fratura dúctil	107
Figura 5.28. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição CR SOL 1150-40 ENV 400-8. (b) Amostra CR SOL 1150-40 ENV 400-8, presença de alvéolos, típica fratura dúctil	108

Figura 5.29. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição CR ENV 475-8. (b) Amostra CR ENV 475-8, presença substancial de clivagem, típica fratura frágil	109
Figura 5.30. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do AISD S39274. (a) Face fraturada na condição Solubilizado e Envelhecido à 475°C por 8 horas (SE-475°C – 8h). (b) Amostra SE-475°C – 8h, presença de facetas de clivagem, típica fratura frágil	110
Figura 5.31. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do AILD S82441. (a) Face fraturada na condição Solubilizado, presença de <i>dimples</i> ao longo de toda superfície, típica fratura dúctil. (b) Amostra SE 475-2000, presença de planos de clivagem, típica fratura frágil	111
Figura 5.32. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra de um AID. (a) Face fraturada na condição Solubilizado, comportamento dúctil com presença de <i>dimples</i> ao longo de toda superfície. (b) Amostra SE-475°C – 12h, comportamento frágil com presença de facetas de clivagem	112
Figura 5.33. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada do UNS S39274 após o ensaio de impacto Charpy à -46°C no espécime S-1150 (A). Comportamento dúctil com presença de alvéolos	113
Figura 5.34. Curvas de DL-EPR do UNS S39274. (A) Na condição Como Recebido. (B) Na condição Como Recebido e Envelhecido à 475°C por 12 horas. (C) Na condição Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos. (D) Na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecido à 475°C por 12 horas.....	114
Figura 5.35. Variação do grau de sensitização do SD-C com o tempo de envelhecimento à 475 e 400°C	116
Figura 5.36. Curvas de DL-EPR do Superduplex Solubilizado à 1150°C (SD-SOL-1150)...	117
Figura 5.37. Micrografia do UNS S39274 obtida por MO. (A) CR ENV 400-8 e (B) CR ENV 400-12. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). Ataque: Behara	118
Figura 5.38. Microestrutura do AISD Solubilizado obtida por MO. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). Ataque: Behara	119
Figura 5.39. Micrografia do UNS S39274 por MO. (A) CR ENV 475-4, (B) CR ENV 475-8, (C) CR ENV 475-12 e (D) CR ENV 475-200. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). Ataque: Behara	120
Figura 5.40. Micrografia do UNS S39274 por MO. (A) CR SOL 1150-40 ENV 400-8 e (B) CR SOL 1150-40 ENV 400-12. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). Ataque: Behara...	121

Figura 5.41. Micrografia do UNS S39274 por MO. (A) CR SOL 1150-40 ENV 475-4, (B) CR SOL 1150-40 ENV 475-8, (C) CR SOL 1150-40 ENV 475-12 e (D) CR SOL 1150-40 ENV 475-200. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). Ataque: Behara.	121
Figura 5.42. Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR. Presença de aglomerados de nitretos de cromo (destacados na elipse). Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico.....	122
Figura 5.43. Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR SOL 1150-40. Presença substancial de aglomerados de nitretos de cromo (destacados na imagem). Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico	123
Figura 5.44. Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR ENV 475-200. Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico	124
Figura 5.45. Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR SOL 1150-40 ENV-475-200. Presença de aglomerados de nitretos de cromo (destacados nas elipses). Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico	124
Figura 5.46. Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR ENV 400-12. Presença de precipitados pontuais de nitretos de cromo (destacados na elipse). Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico.....	125
Figura 5.47. Micrografia do UNS S39274 por MEV CR SOL 1150-40 ENV400-12. Presença de colônias de nitretos de cromo com diversas morfologias. Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico	126
Figura 5.48. Micrografia do S32750 por MEV na condição Solubilizado à 1125°C. Colônia de nitretos de cromo precipitados na ferrita, com diferentes morfologias. Ataque: Eletrolítico	127
Figura 5.49. Imagem de MEV do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40. Ataque: Eletrolítico, ácido oxálico 10% (9,0 v, 60 s)	127
Figura 5.50. Microestruturas do UNS S39274 na condição S-1150°C observadas por microscopia confocal (a) lado esquerdo. (b) Lado direito observadas por MEV. Ataque: Eletrolítico, ácido oxálico 10% (9,0 v, 60 s)	129
Figura 5.51. Micrografia do UNS S39274 gerada pelo software AnalysSIS Five para quantificação das fases. (A) Condição CR. (B) Condição CR SOL 1150-40. Ferrita (fase vermelha) e austenita (fase verde)	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos mais comuns listados pela UNS	27
Tabela 3.2 – Nomes comerciais, norma europeia (EN) e valor do PRE _N dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos mais comuns	29
Tabela 3.3 – Propriedades físicas características de diferentes aços inoxidáveis	53
Tabela 3.4 – Valores mínimos de tensões à temperatura ambiente e valores máximos de dureza de diferentes aços inoxidáveis solubilizados	54
Tabela 4.1 – Composição química (% em massa) e PRE _N do UNS S39274 estudado	61
Tabela 4.2 – Descrição dos cp's do UNS S39274.....	64
Tabela 4.3 – Condições aplicadas no UNS S39274 para desenvolvimento deste trabalho.....	65
Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas do UNS S39274 na condição CR e CR SOL 1150-40.	76
Tabela 5.2 – Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR e envelhecidas à 475°C.....	88
Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40 e envelhecidas à 475°C	88
Tabela 5.4 – Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR e envelhecidas à 400°C.....	89
Tabela 5.5 – Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40 e envelhecidas à 400°C	89
Tabela 5.6 – Fração volumétrica do UNS S39274	130

LISTA DE ABREVIATURAS

AI's - Aços inoxidáveis

AIS - Aço inoxidável duplex

AIS's - Aços inoxidáveis duplex

AISD - Aço inoxidável superduplex

AISD's - Aços inoxidáveis superduplex

AOD - Descarburização de Oxigênio com Argônio

ASME - American Society of Mechanical Engineers

ASTM - American Society for Testing and Materials

CCC - Cúbica de corpo centrado

CFC - Cúbica de face centrada

CPT - Temperatura crítica por pites

CRAs - Corrosion Resistance Alloys

Cr_{eq} - cromo equivalente

DL - Direção de laminação

DL-EPR - *Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*

EN - Norma europeia

E_p - Potencial de passivação

E_{pite} - Potencial de pites

E_{pp} - Potencial de repassivação

E_{rep} - Potencial de repassivação

HB - Dureza Brinell

HV - Dureza Vickers

i_{crit} - Corrente crítica

$i_{máx}$ - Corrente máxima

i_{pass} - Corrente de passivação

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia Óptica

Ni_{eq} - Níquel equivalente

OCTG - *oil country tubular goods*

PERC - Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica

pH - Potencial hidrogeniônico

PREN - Índice de Resistência Equivalente à Corrosão por Pite

PREW - Índice de Resistência Equivalente à Corrosão por Pite para aços com adição do tungstênio (W)

TTT - Tempo temperatura transformação

UNS - Sistema de Numeração Unificado

VOD - Descarburação de Oxigênio a Vácuo

α - Ferrita

α' - Fase alfa linha

γ - Austenita

γ_2 - Austenita secundária

σ - Fase sigma

χ - Fase chi

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
SUMÁRIO.....	xviii
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO.....	20
CAPÍTULO 2	
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
CAPÍTULO 3	
3. Fundamentação Teórica.....	23
3.1. Breve Histórico dos Aços Inoxidáveis Duplex (AID).....	23
3.2 Principais Elementos de Liga Presentes nos Aços Inoxidáveis Superduplex (AISD)	29
3.3 Mecanismos de Precipitação da Fase Alfa Linha.....	41
3.4 Propriedades Físicas dos AID's e AISD's.....	52
3.5 Propriedades Mecânicas dos AID's e AISD's.....	53
3.6 Resistência à Corrosão dos AID's e AISD's	54
3.7 Corrosão Localizada dos AID's e AISD's	55
CAPÍTULO 4	
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1 Materiais: Breve Descrição do UNS S39274 Estudado	61
4.2 Métodos	61
4.3 Análise da Microestrutura do UNS S39274	67
4.3.1 Microscopia Óptica (MO)	67
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
4.3.3 Quantificação da Fração Volumétrica das Fases.....	68
4.4 Propriedades Mecânicas	69

4.4.1 Microdureza Vickers do UNS S39274	69
4.4.2 Dureza Vickers do UNS S39274	69
4.4.3 Tração Uniaxial do UNS S39274	70
4.4.4 Tenacidade ao Impacto Charpy do UNS S39274	72
4.5 Ensaio de Corrosão Localizada do UNS S39274	74
4.5.1 Ensaio de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica – PERC ou DL-EPR .	74
CAPÍTULO 5	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 Análise da Microdureza Vickers do UNS S39274	76
5.2 Análise da Dureza Vickers do UNS S39274	83
5.3 Análise da Tração Uniaxial do UNS S39274	88
5.4 Análise do Impacto Charpy do UNS S39274	98
5.5 Análise do Ensaio de Corrosão do UNS S39274	113
5.6 Caracterização Microestrutural do UNS S39274	117
5.7 Quantificação da Fração Volumétrica das Fases do UNS S39274	129
CAPÍTULO 6	
6. CONCLUSÕES	131
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
REFERÊNCIAS	134
ANEXO A	141
ANEXO B	142

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A extração do petróleo bruto dos reservatórios em águas profundas ou ultra profundas tem exigido da indústria de gás e petróleo o desenvolvimento de materiais resistentes ao ambiente agressivo e hostil que, dentre outras variáveis, possui alta pressão, gás carbônico (CO_2), gás sulfídrico (H_2S), altas concentrações de cloretos e ácido carbônico (H_2CO_3) - muito corrosivo, formado da junção de CO_2 mais água (H_2O).

Os aços UNS S32750 e UNS S32760 são classes tradicionais de AISD's com 25%Cr, 7%Ni e 3-4%Mo (% em peso). Ambos os graus têm teores significativos de nitrogênio (~0,25%N), e a diferença são as pequenas adições de Cu (0,5-1,0%) e W (0,5-1,0%) no UNS S32760. O grau UNS S39274, recentemente desenvolvido e menos popular, tem a mesma composição de base de Cr, Ni, Mo e N, mas com adição maior de W (1,5-2,5%).

Uma das nobres aplicações do UNS S39274 está na indústria petroquímica por meio de tubos sem costura para invólucros e tubulares, também chamados de OCTG (“*oil country tubular goods*”). Poços de alta pressão e alta temperatura (HP/HT) com ambientes agressivos (ou seja, gases dissolvidos com alto teor de H_2S e/ou CO_2) estão se tornando cada vez mais comuns. Os tubos de fundo de poço dos campos petrolíferos eram geralmente feitos de aços de alta resistência e baixa liga (HSLA).

Os AISD's apresentam maior resistência à corrosão com um custo menor que as ligas de níquel, porém a resistência mecânica na condição solubilizado é inferior aos valores alcançados pelos aços inoxidáveis supermartensíticos. Assim, o encruamento é usado como mecanismo de endurecimento para aumentar o limite de escoamento, podendo atingir valores tão altos quanto 862 MPa (125 ksi), enquanto na condição de solubilizado o material tem um mínimo de 552 MPa (80 ksi). O alto grau de endurecimento de tubos sem costura é aplicado por meio de deformação plástica a frio, um processo muito caro feito por um número muito pequeno de fabricantes.

Solubilizar novamente uma peça superduplex por um curto período e resfriá-la rapidamente em água tem se mostrado como melhor processo de tratamento térmico. Isto porque, melhora a resistência ao desgaste, promove ganho na dureza e resistência mecânica. Consequentemente, possibilita aumentar o campo de aplicação desses materiais.

Todavia, até o momento, não foi encontrado nenhum trabalho relacionando os efeitos dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do, recém desenvolvido, UNS S39274.

Assim sendo, a originalidade desse projeto de doutorado está na proposição de estudar o efeito da solubilização à 1150°C por 40 minutos (com resfriamento em água) e do envelhecimento à 400°C e 475°C nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão em tubos de aço inoxidável superduplex UNS S39274.

Para isso, realizou-se diferentes rotas de tratamentos térmicos da liga nas condições Como Recebido (deformado a frio) e envelhecido com e sem solubilização por diversos períodos de acordo com as seguintes descrições:

- 1) Como Recebido (deformado a frio);
- 2) Como Recebido + solubilização à 1150°C por 40 minutos com resfriamento em água (temperatura ambiente);
- 3) Como Recebido + envelhecimento à 400°C por 8 e 12 horas;
- 4) Como Recebido + solubilização à 1150°C por 40 minutos com resfriamento em água + envelhecimento à 400°C por 8 e 12 horas;
- 5) Como Recebido + envelhecimento à 475°C por 4, 8, 12 e 200 horas;
- 6) Como Recebido + solubilização à 1150°C por 40 minutos com resfriamento em água + envelhecimento à 475°C por 4, 8, 12 e 200 horas.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos dos tratamentos da solubilização e envelhecimento nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S39274.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a influência de precipitações deletérias nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do UNS S39274.
- Avaliar as micrografias fractográficas do UNS S39274 por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Analisar a microestrutura do UNS S39274 mediante as técnicas de Microscopia Óptica (MO) e MEV.
- Quantificar a fração volumétrica das fases do UNS S39274 e verificar se houve a redistribuição das fases ferrita (α) e austenita (γ).

CAPÍTULO 3

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Breve Histórico dos Aços Inoxidáveis Duplex (AID)

Os aços inoxidáveis possuem características intrínsecas como alta resistência à corrosão, alta tenacidade e alta resistência mecânica e são definidos como ligas de Fe-Cr-Ni. Esse diferencial deve-se a uma fina camada formada na superfície do material, denominada camada passiva. Fator que possibilita a aplicação dessas ligas metálicas na indústria petrolífera, química, de celulose e papel, nuclear, entre outras [1- 3].

Para se enquadrarem dentro da classe dos aços inoxidáveis essas ligas ferrosas devem conter no mínimo 11,0 de cromo (porcentagem em peso). Esta quantidade mínima de cromo contribui para a formação de um fino filme de óxido de cromo (Cr_2O_3) resultando na passivação e impedindo a oxidação e a corrosão do material quando este é submetido a variados ambientes insalubres e agressivos [4, 5, 6].

Os aços inoxidáveis austenítico-ferríticos têm sua origem por volta de 1933 nas dependências da Companhia Jacob Holtzer, na França. Durante a fusão de um aço inox com 18%Cr – 9%Ni – 2,5%Mo houve um erro de adição nos elementos de liga e, ao invés dessas frações, obteve-se 20%Cr – 8%Ni – 2,5%Mo. Análises posteriores mostraram que havia uma alta fração volumétrica ferrítica na matriz austenítica. Além disso, a liga bifásica apresentou alta resistência à corrosão quando submetida a diversos meios corrosivos [6, 1, 7].

A dualidade de fases observadas originou o nome atribuído aos aços inoxidáveis duplex (AID's). Assim, à temperatura ambiente um AID deve possuir uma microestrutura constituída de grãos de ferrita (α), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e ilhas de austenita (γ), com estrutura cúbica de face centrada (CFC), em proporções que devem ser similares, ou seja, 50% de ferrita e 50% de austenita [1].

Neste contexto, de acordo com a quantidade, tamanho, distribuição e morfologia das fases, a microestrutura bifásica de um material pode apresentar-se de variadas formas. A Figura 3.1 ilustra esquematicamente uma microestrutura de aço duplex com grãos equiaxiais e proporção igual de ferrita e austenita.

A Figura 3.2 mostra uma imagem em três dimensões da microestrutura característica de um aço inoxidável duplex processado por laminação. Como pode ser observado, a morfologia da microestrutura apresenta-se lamelar, mais alongada na direção de

laminação (DL), tanto na matriz ferrítica (α) (fase escura) quanto nas ilhas de austenita (γ) (fase clara). Esta morfologia ocorre devido à laminação. Se fosse um material produzido por metalurgia do pó teríamos um formato de grãos equiaxiais.

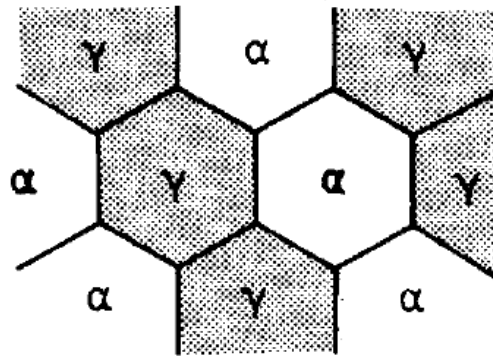


Figura 3.1 – Ilustração da microestrutura duplex

Fonte: [8].

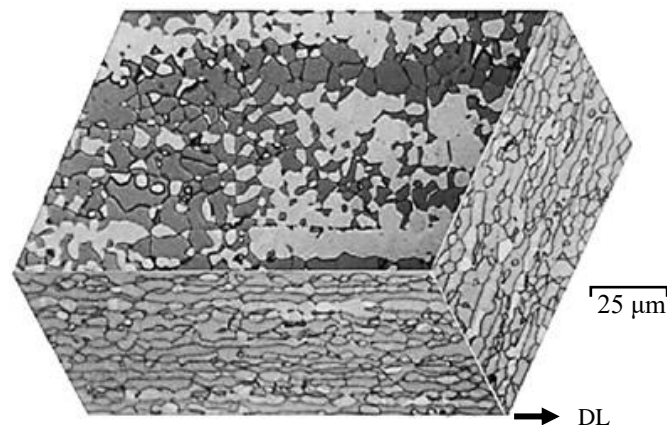


Figura 3.2 - Micrografia tridimensional de um AID laminado. Ferrita – fase escura e austenita – fase clara. Ataque: Behara II

Fonte: [9]

A Figura 3.3 mostra a microestrutura de um aço inoxidável duplex. A micrografia foi obtida com ataque de Behara (80 ml H_2O , 20ml HCl , 0.3g de metabissulfito de potássio, método de imersão). É possível observar as duas fases que o compõe, a fase escura (ferrita) e a fase austenita (fase clara) no formato alongado, típico do processo de laminação.

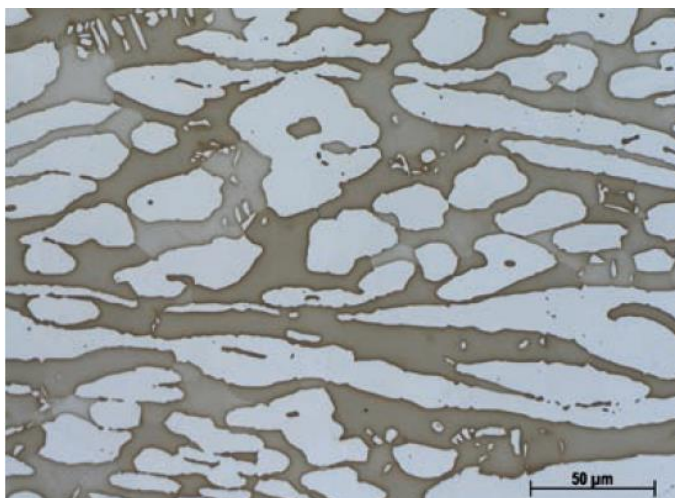


Figura 3.3 - Microestrutura de um aço duplex.
Ferrita (região escura) e austenita
(região clara). Ataque: Behara

Fonte: [10]

Os aços UNS S32750 e UNS S32760 são classes tradicionais de AISD's com 25%Cr, 7%Ni e 3-4%Mo (% em peso). Ambos os graus têm teores significativos de nitrogênio (~0,25%N), e a diferença são as pequenas adições de Cu (0,5-1,0%) e W (0,5-1,0%) no UNS S32760.

Um AISD, recentemente desenvolvido e menos popular, grau UNS S39274, tem a mesma composição de base de Cr, Ni, Mo e N, mas com adição de tungstênio (W) mais alta (1,5-2,5%). O W é um elemento estabilizador da ferrita que aumenta a resistência mecânica pelo reforço da solução sólida e ainda melhora a resistência à corrosão localizada. No aço UNS S39274 a adição de W permite uma pequena redução do teor de Mo para a faixa de 2,5-3,5%. [11].

A adição das frações de elementos de liga nos aços inoxidáveis (AI's) resultam em um aumento muito significativo na resistência mecânica e, principalmente, na resistência à corrosão por pite. Com isso, tornou-se comum utilizar-se de um parâmetro para distinguir o subgrupo ao qual um AID pertence de acordo com o grau de resistência à corrosão por pite que ele possui. Esse parâmetro é o Índice de Resistência Equivalente à Corrosão por Pite, PRE_N , do inglês *Pitting Resistance Equivalente Number* [12-15]. Assim sendo, um AISD possui valores de PRE_N maiores que 40, que pode ser calculado pela Equação 3.1.

$$PRE_N = \%Cr + 3,3.(\%Mo) + 16.(\%N) \quad (3.1)$$

A Equação 3.2 inclui o elemento W no cálculo do PRE_N , indicando que este elemento também contribui para aumentar a resistência à corrosão localizada.

$$PRE_W = \%Cr + 3,3.(\%Mo + 0,5.\%W) + 16.(\%N) \quad (3.2)$$

É comum a utilização do PRE_N ou do PRE_W para ranquear diversos tipos de aços inoxidáveis e até ligas de níquel quanto a resistência à corrosão localizada (pites e frestas). No caso de aços austeno-ferríticos, o PRE é usado para diferenciar os aços ditos duplex (PRE_N ou $PRE_W < 40$) dos aços superduplex (PRE_N ou $PRE_W > 40$).

A fronteira entre os chamados aços “lean duplex” e os “duplex” não é bem estabelecida, mas os primeiros não contém teores significativos de Mo ou W, o que implica em valores de PRE menores que 32. Na outra ponta, aços com teores de $Cr \geq 27$ e adições maiores de Mo e N foram desenvolvidos para atingir $PRE \geq 48$, formando uma sub-classe chamada de hiperduplex.

A lista mais abrangente que engloba a classe dos aços inoxidáveis duplex é fornecida pelo Sistema de Numeração Unificado (UNS) dos Estados Unidos da América. A Tabela 3.1 mostra a composição química dos AID's mais comuns listados pelo UNS.

A Tabela 3.2 apresenta os nomes comerciais e o valor do PRE_N dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos mais comuns. Todavia, vale ressaltar que o PRE_N e o PRE_W não levam em consideração fatores importantes da microestrutura, nem a influência de impurezas que podem afetar a resistência a corrosão dos aços. Assim, como exemplo, um aço hiperduplex pode ter um PRE_N próximo a 50, mas sua resistência à corrosão pode ser severamente diminuída se sua microestrutura contiver pequenos teores de fases deletérias (sigma e/ou chi).

Tabela 3.1 - Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos mais comuns listados pela UNS

UNS	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	W	N
Lean Duplex											
S31500	0,030	0,030	0,030	1,40- 2,00	1,20- 2,00	4,25- 5,25	18,0- 19,0	2,50- 3,00	-	-	-
S32304	0,030	0,040	0,040	1,00	2,50	3,0-5,5	21,5- 24,5	-	0,05- 0,60	-	0,05- 0,20
S32404	0,04	0,010	0,030	1,00	2,00	5,50- 8,50	20,5- 22,5	2,00- 3,00	1,00- 2,00	-	0,20
Duplex Padrão (22% Cr)											
S31803	0,030	0,020	0,030	1,00	2,00	4,50- 6,50	21,0- 23,0	2,50- 3,50	-	-	0,08- 0,20
S32205	0,030	0,020	0,030	1,00	2,00	4,50- 6,50	22,0- 23,0	3,00- 3,50	-	-	0,14- 0,20
Superduplex											
S32520	0,030	0,020	0,035	0,80	1,50	5,50- 8,00	24,0- 26,0	3,00- 5,00	0,50- 3,00	-	0,20- 0,35
S32750	0,030	0,020	0,035	0,80	1,20	6,00- 8,00	24,0- 26,0	3,00- 5,00	0,50	-	0,24- 0,32
S32760	0,03	0,01	0,03	1,00	1,00	6,00- 8,00	24,0- 26,0	3,00- 4,00	0,50- 1,00	0,50- 1,00	0,20- 0,30
S39274	0,03	0,02	0,03	0,80	1,00	6,00- 8,00	24,0- 26,0	2,50- 3,50	0,20- 0,80	1,50- 2,50	0,24- 0,32

Hiperduplex											
S32707	0,03	-	-	-	1,50	5,50-	26,0-	4,00-	1,00	-	0,30-
						9,50	29,0	5,00			0,50
S33207	0,03	-	-	-	1,50	6,00-	29,0-	3,00-	1,00	-	0,40-
						9,00	33,0	5,00			0,60

Fonte: Adaptada de [1, 13, 14].

Tabela 3.2 - Nomes comerciais, norma europeia (EN) e valor do PRE_N dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos mais comuns.

UNS	Nome Comercial	Norma Europeia (EN)	PRE _N
Lean Duplex			
S31500	3RE60, A903, VLX569	1.4417	23
S32304	SAF2304, UR35N, VLX534	1.4362	25
S32404	UR50	-	31
Duplex Padrão (22% Cr)			
S31803	2205, UR45N, Falc223, AF22, VS22, VLX562, DP8, 318LN, A903, 1.4462/PRES35, NKCr22, SM22Cr,	1.4462	34
S32205	Remanit 4462 UR45N +, 2205	1.4462	35
Alta Liga			
S31200	UHB 44LN, UR 47N, VLX547	-	38
S31260	DP3	-	38
S32550	Ferralium 255, UR52N	1.4507	38
S32900	AISI 329, UHB 44L, 10RE51, 453S	1.4460	33
S32950	7Mo Plus	-	36
Superduplex			
S32520	UR52N +, SD40	1.4507	41
S32750	SAF2507, UR47N +	1.4410	41
S32760	Zeron 100, FALC100	1.4501	>40
S39226			>40
S39274	DP3W	-	42*
S39277	AF918, 25.7NCu	-	42

Fonte: Adaptada de [1, 13, 14]. * PRE_w

3.2 Principais Elementos de Liga Presentes nos Aços Inoxidáveis Superduplex (AISD)

Os elementos de liga combinados ao tratamento térmico, em uma faixa específica de temperatura, e impurezas conferem efeitos específicos nas propriedades de aços inoxidáveis. Na sequência será feita uma breve descrição do efeito dos principais elementos de liga nas propriedades mecânicas, físicas e de resistência à corrosão dos AISD [1, 10].

O cromo (Cr) é o mais importante elemento de liga dos AISD e propicia aos aços inoxidáveis uma melhora na resistência à corrosão. Isto porque forma uma fina camada passiva rica em óxido de cromo. Todo aço inoxidável possui pelo menos 11,0 % de Cr.

A passivação é um tratamento químico que contribui no aumento da capacidade da superfície de resistir à corrosão. Nesse processo o cromo reage com o oxigênio formando uma camada fina, aderente e protetora (camada passiva) na forma de óxido de cromo na superfície dos aços inoxidáveis [1, 10, 19].

No contexto eletroquímico, como aponta a figura 3.4 adaptada de Gunn (2003), o Cr amplia o intervalo de passivação, reduz a corrente de passivação nesse intervalo (i_{pp}) e ainda, promove diminuição no valor da densidade de corrente máxima ($i_{máx}$) na região ativa.

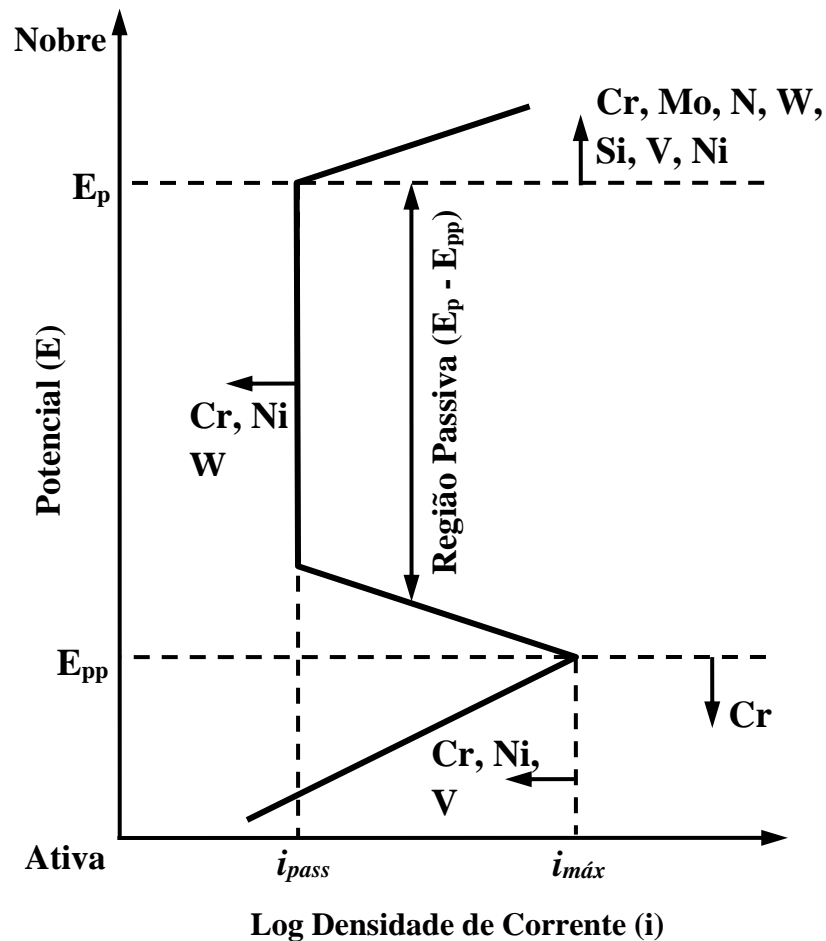


Figura 3.4 - Efeito dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica.

Fonte: [1]

Entretanto, o aumento no teor de Cr torna o aço mais susceptível a precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma (σ) e a fase alfa linha. Essas fases são consideradas

deletérias pois podem reduzir a ductilidade, tenacidade, resistência à corrosão por pite e fragilização à 475°C [1, 9, 14].

Assim como outros elementos de liga, o Cr é um forte estabilizador da ferrita. Foram desenvolvidas equações de Cr equivalente para agrupar os elementos ferritizantes neste único fator, o que foi útil para desenvolver ábacos e métodos para previsão de microestruturas em diversos tipos de aços inoxidáveis. A seguir, são apresentadas três variações dessas equações, de acordo com os elementos estabilizadores aplicados [1, 9, 10].

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \times \%Nb \quad (3.3)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5.(\%Si) + 05.(\%Nb) \quad (3.4)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5.(\%Si) \quad (3.5)$$

O molibidênio (Mo) também é um elemento estabilizador da ferrita e age em conjunto com o Cr para melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão localizada por pites e frestas dos AID's. Todavia, este elemento também torna o aço mais susceptível à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase de Laves (Fe_2Mo), fase chi (χ) e fase sigma (σ) [9].

O níquel (Ni), ao contrário do Cr que estabiliza a ferrita, é um estabilizador da austenita e geralmente aumenta a ductilidade e a tenacidade. Ainda, o Ni reduz a taxa de corrosão no estado ativo, fator relevante quando a liga inoxidável é submetida a ambientes ácidos. O Ni tem importante função no controle do equilíbrio de fases e no particionamento de elementos. A exemplo do Cr_{eq} , também são apresentadas três Equações para quantificar o níquel equivalente (Ni_{eq}), parâmetro que agrupa os principais elementos [1, 9, 14].

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35.(\%C) + 20.(\%N) + 0,25.(\%Cu) \quad (3.6)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30.(\%C) + 30.(\%N) + 0,5.(\%Mn) \quad (3.7)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.(\%Mn) + 30.(\%C) + 25.(\%N) \quad (3.8)$$

De forma simplificada, o aumento no teor de níquel promove uma mudança na microestrutura do material. Um exemplo dessa característica está na Figura 3.5 quando, de uma microestrutura ferrítica (A) o aumento no teor de níquel forma uma microestrutura duplex (B)

e acrescentando-se mais níquel, há uma mudança na microestrutura tornando-se um aço inoxidável austenítico (C).

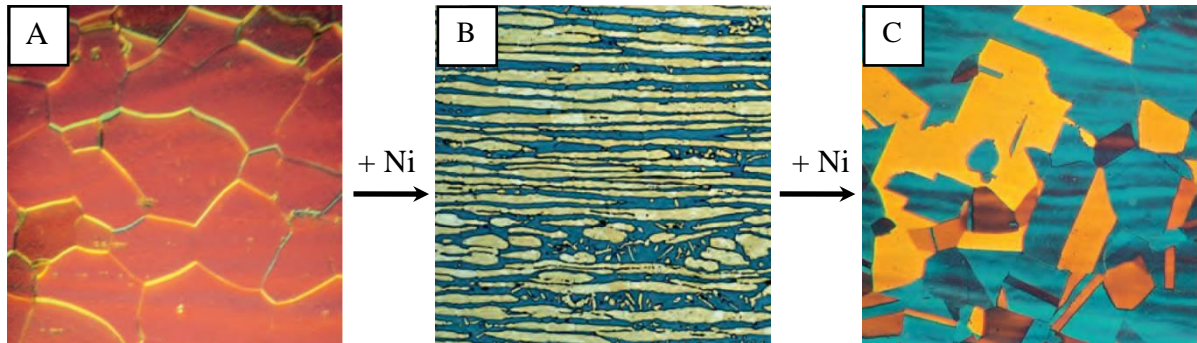


Figura 3.5 - Influência do Ni na microestrutura dos aços inoxidáveis. (A) Aço Ferrítico, (B) Aço Duplex e (C) Aço Austenítico. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara).

Ataque: Behara

Fonte: [19]

O nitrogênio (N) é um forte formador da austenita, aumenta significativamente a resistência mecânica e a resistência à corrosão por pites. Seu efeito de endurecimento se manifesta na austenita, onde é dissolvido e provoca endurecimento por solução sólida. Contribui com a diminuição do teor dos elementos de liga Cr, Ni e Mo na matriz ferrítica, retardando assim a formação da fase sigma na ferrita.

Devido ao favorecimento da austenita e redução da susceptibilidade a formação de fases intermetálicas, o nitrogênio melhora a tenacidade dos aços inoxidáveis duplex. Apesar de não evitar a precipitação de fases intermetálicas, o nitrogênio prorroga a formação de intermetálicos o bastante para possibilitar o processamento e trabalho dos aços inoxidáveis duplex [1, 9, 15, 19].

O manganês (Mn) adicionado aos aços inoxidáveis promovem um aumento na resistência mecânica, na resistência à abrasão e ao desgaste, sem diminuir a ductilidade. Também aumenta a solubilidade do N em solução sólida, permitindo então aumentar os teores deste elemento na liga sem o risco de ocorrer a desgaseificação da mesma.

Todavia, o excesso de Mn, variando de 3% a 6%, para teores de N variando entre 0,1% e 0,23%, respectivamente, promovem uma redução bastante significativa na temperatura crítica de corrosão por pites. Isto ocorre, possivelmente, por conta do aumento da densidade de inclusões de sulfeto de manganês (MnS) que podem agir como locais de iniciação de pites [1, 14, 15].

Para alguns aços inoxidáveis duplex contendo 25% Cr, a adição de 1,5% de Cobre (Cu) promove uma excelente resistência à corrosão em soluções contendo 70% de H₂SO₄ a 60°C. Por outro lado, em soluções aquecidas de HCl, a adição de 0,5% de Cu reduz tanto as taxas de dissolução ativa quanto as taxas de corrosão por frestas.

Considerando-se AID e AISD, há um limite de adição de Cu nestes aços, cerca de 2%. Isto porque, níveis mais elevados reduzem a ductilidade a quente e podem resultar em um endurecimento por precipitação pela formação de partículas muito finas de Cu.

Considerando-se condições de trabalho em meio marinho na presença de gás sulfídrico (H₂S) circulando em velocidades elevadas prevalecem a cavitação e a erosão. Todavia, o Cu apresenta-se como um elemento benéfico porque promove a formação de uma camada rica em Cu na superfície do material durante a dissolução ativa resultando em uma maior resistência nestas condições. [5,6,13].

O tungstênio (W) é um elemento de liga que tem sido adicionado em AID's e AISD's com o intuito de melhorar, sobretudo, a resistência à corrosão por pites. Considerando-se ambientes que apresentam soluções aquecidas ricas em cloretos, este elemento age aumentando a resistência à corrosão por frestas. Entretanto, o W estimula a precipitação de compostos intermetálicos, entre 700°C e 1000°C [1, 11, 16, 17].

Park e Kwon (2002) estudaram o efeito do W em testes de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC) ou DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*). Estes autores verificaram que este elemento é muito mais eficiente quando aplicado com o Mo, pois agem de forma sinérgica, ou seja, os dois juntos apresentam resultados muito melhores do que se fosse utilizado somente um ou o outro.

Desse modo chegaram a uma taxa ideal da proporção dos dois elementos na liga metálica. Assim, terão uma ação otimizada na razão de 1 para 2, em outras palavras, quando a razão entre o teor de Mo (% em peso) e o teor de W (% em peso) for igual a 0,5 (% W/% Mo = 0,5) terá uma maior eficácia na resistência à corrosão por pites. A Figura 3.6 mostra essa relação na qual 3% W para 1,5% Mo indica o mais alto potencial de resistência por pites nos testes de polarização aplicado às ligas duplex estudadas [16].

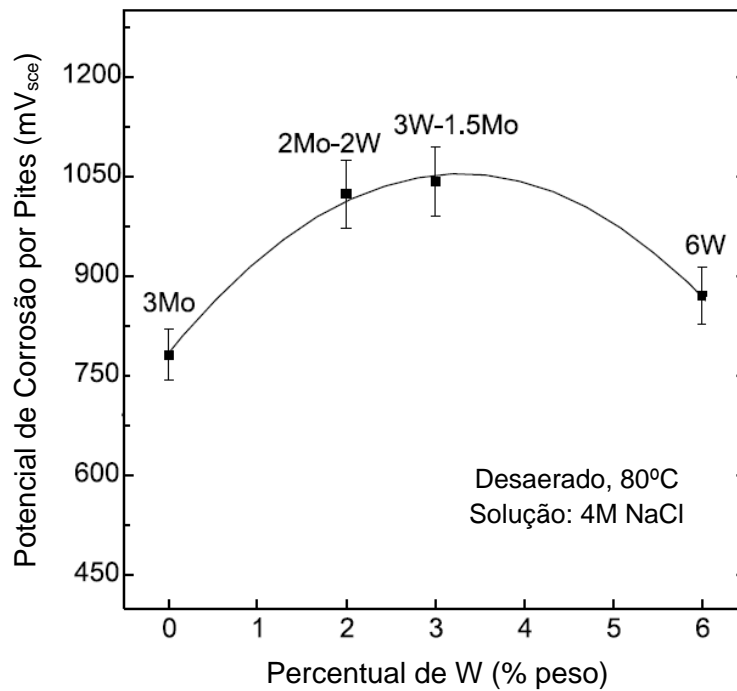


Figura 3.6 - Potencial de pites das ligas duplex desenvolvidas em função do percentual de W presente na liga.

Fonte: [16].

Neste mesmo sentido, Park e Lee (2015) estudaram o efeito do Mo e do W na região de solda de um aço superduplex. Em amostras contendo 2,2% Mo e 2,2% W, envelhecidas à 800°C por 30 minutos, verificaram o efeito sinérgico dos elementos de liga após testes de polarização anódica (solução 3,5% de NaCl) quando comparado com amostras contendo somente 3% de Mo e envelhecidas nas mesmas condições.

Verificaram também, por MEV-EBSD, que os elementos em conjunto (2,2Mo-2,2W) inibiram a formação das fases deletérias: sigma (σ) e chi (χ) quando comparada com a amostra contendo somente o elemento 3Mo.

A Figura 3.7, por exemplo, mostra por meio de curvas de polarização, uma relevante diminuição na densidade de corrente crítica, um aumento no potencial de pites e consequentemente, indica uma resistência à corrosão por pites superior na amostra 2,2Mo-2,2W quando comparada com a amostra 3Mo [17].

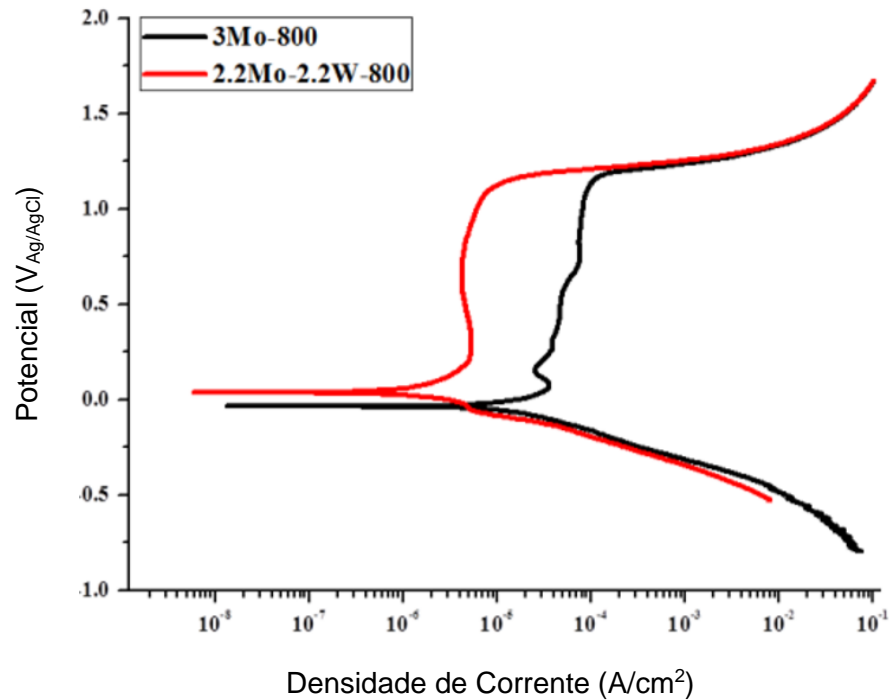


Figura 3.7 - Curvas de polarização na região central da amostra.
Solução 3,5% de NaCl.

Fonte: [17].

Haugan et. al (2017) estudaram o efeito do W na resistência à corrosão por pites e por frestas em aços inoxidáveis super duplex (UNS S32750) e (UNS S39274). Testes de polarização eletroquímica revelaram que o S39274 superou em 30°C a temperatura crítica de pites (CPT) quando comparado com o S32750.

A Figura 3.8, Potencial de Repassivação (E_{RP}) em função da Temperatura (°C), indica claramente o efeito do W nas ligas agindo de maneira sinérgica com o Mo. Para o grau UNS S32750, com %W/%Mo = 0,17, a CPT foi de 55°C e para o UNS S39274, com %W/%Mo = 0,69, a CPT foi de 85°C. Portanto, o UNS S39274 mostrou-se superior ao UNS S32750.

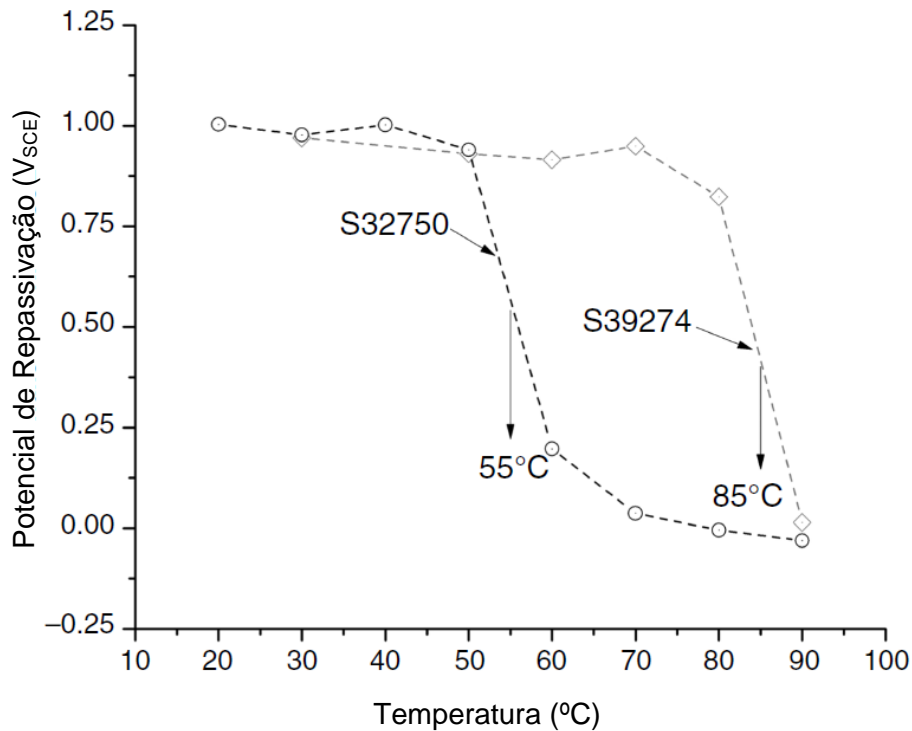


Figura 3.8 - Temperatura Crítica por Pites (CPT) dos AISD's UNS S32750 e UNS S39274

Fonte: [18]

O silício (Si) é um elemento de liga benéfico, pois promove resistência à corrosão em serviços com ácido nítrico em altas concentrações. Também eleva a resistência à oxidação dos aços em ambientes que apresentam altas temperaturas de trabalho. Estudos realizados com os AID contendo altos teores de Si (3,5% - 5,5%) mostraram que estes aços apresentam imunidade à corrosão sob tensão (*stress corrosion cracking*). No entanto, sendo o Si apontado como grande formador da fase deletéria sigma (σ), sugere-se uma limitação na adição deste elemento ao nível de 1%. [1, 9, 10, 19].

O teor de carbono (C) adicionado na maioria das ligas de AID trabalhados é restrito a 0,02% ou 0,03%, sobretudo para suprimir a precipitação de carbeto rico em cromo que podem agir como sítios de iniciação de corrosão por pites e ataque intergranular. Similarmente, os teores de enxofre (S) e de fósforo (P) são controlados, devendo atingir valores bem baixos em benefício das propriedades do aço.

Em geral, os aços duplex e superduplex nas siderúrgicas modernas devem passar por processos especiais de refino após o forno elétrico. Atualmente, a quantidade de C e S adicionada às ligas pode ser controlada por meio de processos modernos de fabricação de aço,

como a Descarburação de Oxigênio com Argônio (AOD – *Argon Oxygen Decarburization*) e a Descarburação de Oxigênio a Vácuo (VOD – *Vacuum Oxygen Decarburization*). Por outro lado, o teor de P pode ser reduzido por meio de técnicas de fusão adequadas [1, 9, 10, 14, 19].

O tratamento térmico de solubilização é um fator importante para os AID's e AISD's porque dissolve a maioria dos precipitados formados durante o processo de solidificação, promove a proporção e morfologia das fases que constituem esses materiais de modo que se obtenha, aproximadamente, 50% de ferrita e 50% de austenita e ajusta a redistribuição dos elementos de liga nas duas fases. Com isso, melhora significativamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por pites dessas ligas metálicas deixando-as em melhores condições de aplicabilidade [1, 10, 18, 19, 20].

Esse processo deve ser realizado na faixa de temperatura entre 1000°C e 1150°C, a depender da composição exata do aço, por minutos ou horas, com resfriamento rápido em água afim de se evitar a precipitação de fases secundárias deletérias. Procura-se com o resfriamento rápido evitar a precipitação de fases na região de 600°C a 1000°C, fases que são indesejáveis porque afetam diretamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Dentre essas fases destacam-se: a fase sigma (σ), a fase chi (χ), nitretos de cromo, fase de Laves (η), entre outras. Além disso, na região de 350°C a 550°C, também pode haver a precipitação de uma fase deletéria relevante para os AID's e AISD's, a fase alfa linha [1, 14, 19].

A Figura 3.9, adaptada de Gunn (2003), indica, esquematicamente, um diagrama TTT (Tempo Temperatura Transformação) com uma gama de precipitações deletérias, dependentes do tempo e da temperatura, que podem ser formadas em um AID ou em um AISD de acordo com a diversidade e com os altos teores de elementos de liga presentes nesses aços.

A maioria dessas fases deletérias fragilizam os aços inoxidáveis e por isso devem ser evitadas. Pode-se observar ainda que, a adição ou aumento dos teores de Cr, W, Mo e Si tendem acelerar o processo de precipitação das fases intermetálicas σ e χ .

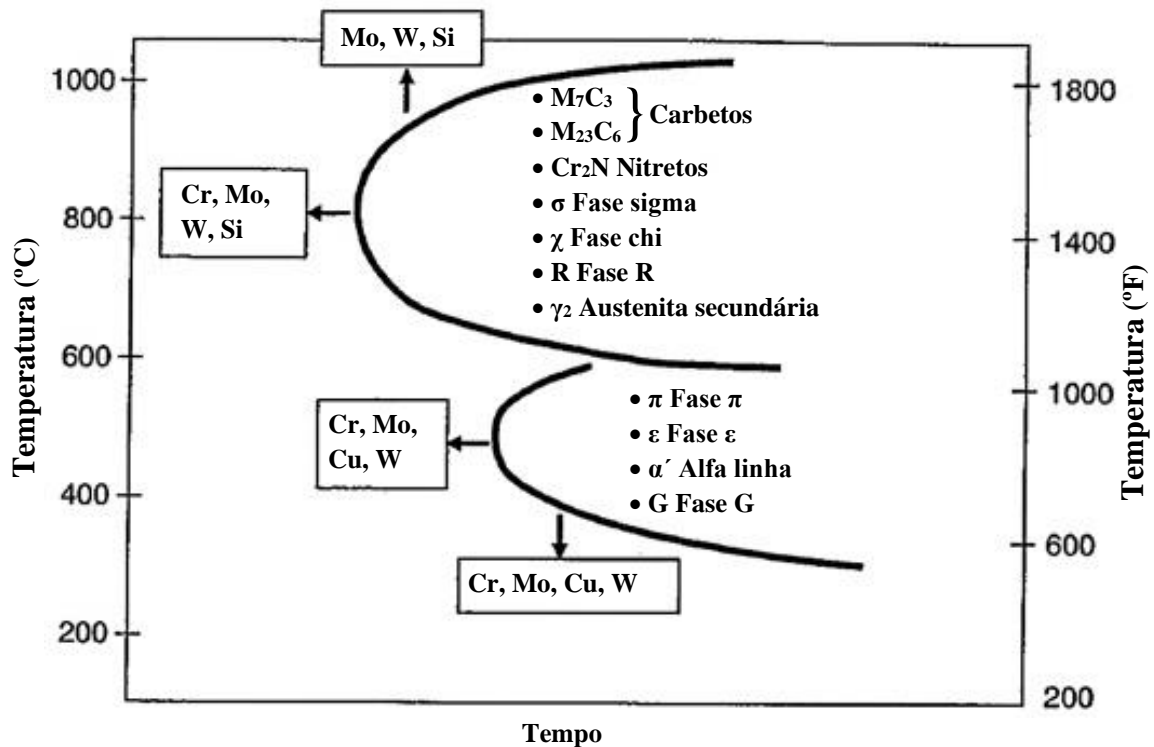


Figura 3.9. Diagrama TTT esquemático da precipitação de fases para AID's e AISD's.

Fonte: [1]

Pardal e colaboradores (2010) estudaram a precipitação de fases deletérias em amostras do aço inoxidável superduplex (UNS S32750) envelhecidas na região de 800-950°C. Neste trabalho identificaram e quantificaram fases deletérias como: sigma, chi e austenita secundária [21].

Neste mesmo sentido, Pardal em 2015, juntamente com outros colaboradores, estudaram a influência da precipitação de fases na resistência à corrosão por meio da Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC) ou DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic*) [22].

A Figura 3.10 mostra a imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do superduplex S32750 envelhecido à 950°C por 45 minutos depois do teste DL-EPR realizado à temperatura ambiente. Nela observam-se, além da microestrutura austenita (γ), as precipitações de fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2).

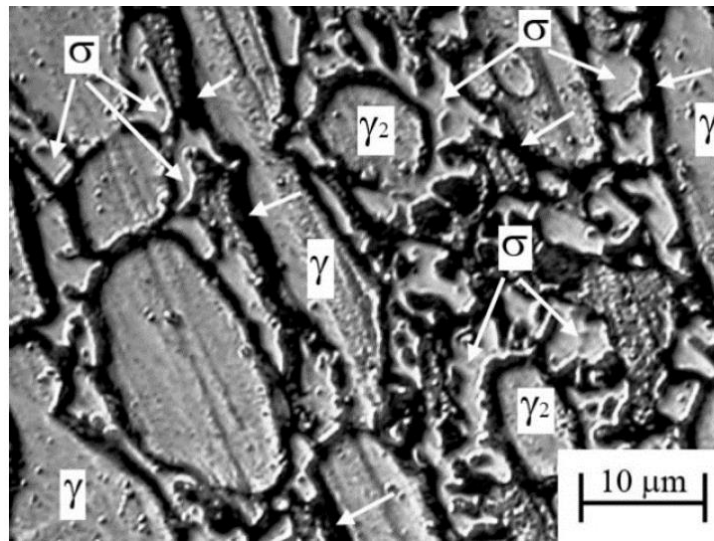


Figura 3.10. Microestrutura do UNS S32750 envelhecido à 950°C por 45 minutos, após o teste DL-EPR à temperatura ambiente.

Fonte: [22]

Diversos outros estudos têm sido realizados e revelam outras faixas de solubilização e tempos de duração dos tratamentos térmicos. Por exemplo, Dille e colaboradores (2017) solubilizaram amostras do Lean duplex S32304 a 1050°C por 60 minutos. Santos e Magnabosco (2016) solubilizaram amostras do aço duplex S31803 a 1175°C por 30 minutos. Já Cervo e colaboradores (2010) estudaram os efeitos da solubilização na faixa de 1050°C – 1150°C por 1 hora em juntas soldadas do superduplex S32750 [23, 24, 25].

Também Tan e colaboradores (2009) estudaram o efeito da temperatura de solubilização na resistência à corrosão por pites em amostras do superduplex S32750, porém numa faixa de temperatura mais ampla: de 1030°C – 1200°C por 2 horas.

Testes de polarização eletroquímica revelaram que o melhor resultado de temperatura crítica por pites (CPT), conforme a Figura 3.11, ocorreu em amostras solubilizadas a 1080°C apontando para uma CPT de 96°C (destacado em vermelho). Já a solubilização à 1150°C indica ser a quarta melhor, resultando em uma CPT em torno de 91°C (destacado em azul). Quanto ao resfriamento, em todos os casos citados acima, foi feito rapidamente em água à temperatura ambiente [26].

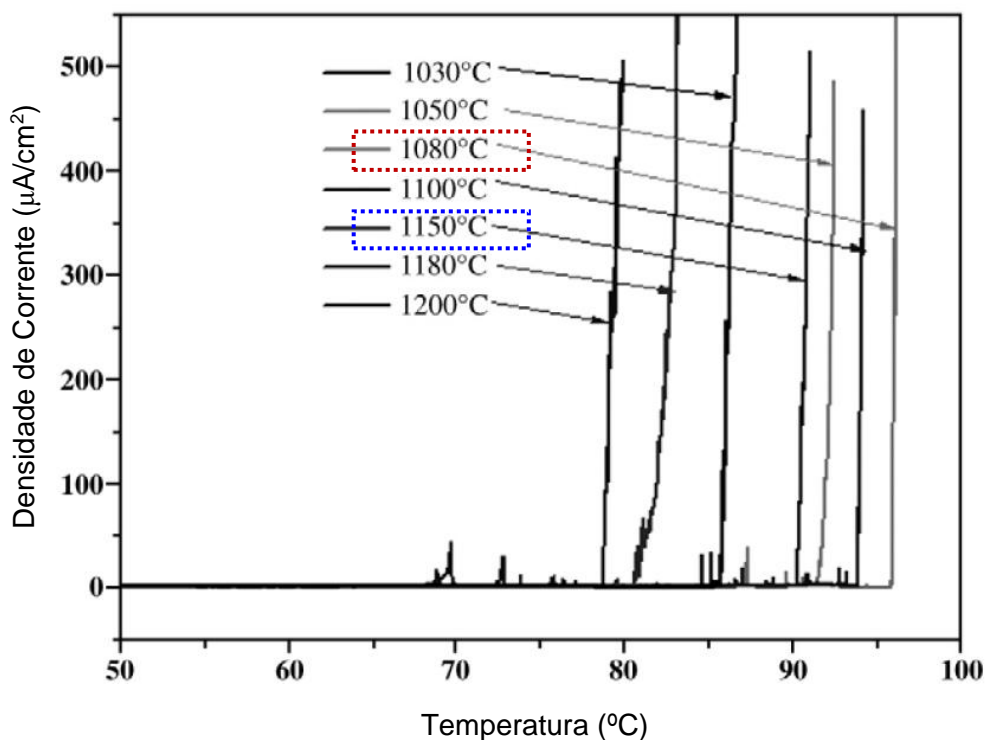


Figura 3.11. Curvas de densidade de corrente em função da temperatura de amostras solubilizadas do AISD UNS S32750. Solução 1 M NaCl e potencial de 750 mV.

Fonte: [26].

As normas ASTM A790 e ASTM A789 são especificações padrão para tubos de aço inoxidável ferrítico/austenítico sem costura e soldados para aplicação em serviços gerais. A primeira sugere para o aço inoxidável superduplex UNS S39274 um tratamento térmico de solubilização de 1025°C a 1125°C. Já a segunda, para o mesmo aço, sugere um tratamento térmico de solubilização de 1040°C a 1140°C. Para ambas, o resfriamento sugerido deve rápido em água até a temperatura ambiente para evitar a precipitação de fases deletérias.

Weng et al. (2004), verificaram a fragilização em um aço inoxidável duplex (2205) envelhecido isotermicamente à baixa temperatura (400 e 500°C) e solubilizado à 1050°C por 30 minutos. Terada et al. (2008), estudaram o efeito da fase alfa linha devido ao envelhecimento à 475°C no comportamento à fratura e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos de alto desempenho [26].

Sahu et al. (2009), em um trabalho de revisão, analisaram o efeito da fragilização à 475°C nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex. Fontes et al. (2011) relataram a detecção indireta da fase alfa linha por meio de ensaios mecânicos e de corrosão em um aço

inoxidável superduplex (UNS S32520) em amostras solubilizadas à 1200°C por 1 hora e envelhecidas à 475°C por 0,5, 4, 12, 48 e 1032 horas.

Neste mesmo sentido, Tavares et al. (2012) estudaram a influência do envelhecimento à 475°C por pequenos períodos (4, 8 e 12 horas) nas propriedades de tensão do aço inoxidável duplex UNS S32205 e do Lean duplex UNS S32304. Já Pardal et al. (2015), destacaram a influência da deformação plástica a frio na dureza e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis superduplex (UNS S32750 e UNS S32760).

Silva et al. (2017), verificaram o efeito do envelhecimento à 475°C, por 100, 300, 600, 1100 e 2000 horas, nas propriedades mecânicas e de corrosão em um aço inoxidável duplex. Lima et al. (2019), estudaram o comportamento na dureza de um aço inoxidável duplex solubilizado à 100°C por 40 minutos e envelhecidas à 450, 475, 500, 550 e 600°C por diferentes períodos.

Já para o material de estudo desta Tese há trabalhos como o de Elhoud et al. (2010) que analisaram o efeito da fragilização por hidrogênio nas propriedades mecânicas por meio de ensaios de tração em amostras do S39274 solubilizadas à 1050°C por 1 hora.

Já Renton et al. (2010), destacaram o efeito da deformação plástica a frio de 4 a 16% no comportamento da resistência à corrosão desse mesmo material. Park e Lee (2014), relacionaram o efeito da adição dos elementos de liga Mo e W na corrosão de juntas soldadas do aço inoxidável superduplex S39274.

O AISD estudado nessa tese foi o UNS S39274, então, diante dos trabalhos citados acima e das especificações, a temperatura de solubilização escolhida foi de 1150°C por 40 minutos e com resfriamento rápido em água à temperatura ambiente. Já para a indução da fase deletéria alfa linha, o envelhecimento térmico, por diversos períodos, foi feito em duas temperaturas à 400°C e 475°C, sendo a última, muito mais favorável à precipitação de alfa linha.

3.3 Mecanismos de Precipitação da Fase Alfa Linha

A fase alfa linha possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), é rica em cromo, podendo ocorrer na faixa de temperatura de 300 a 550°C. Essa fase é nanométrica e precipita mais rapidamente na matriz ferrítica na temperatura de 475°C, fenômeno descrito pela literatura como “fragilização à 475°C”, ou ainda “endurecimento a 475°C” [27, 1, 13, 28].

O mecanismo responsável pela precipitação da fase alfa linha, dependendo da temperatura de envelhecimento e da composição química da liga, pode ocorrer por nucleação e crescimento ou pela decomposição espinodal. A decomposição espinodal está associada a uma reação na qual duas fases com mesma rede cristalina, porém, com composições e propriedades diferentes, se formam devido à existência de um gap de miscibilidade no sistema da liga por meio de difusão e não por nucleação [28, 29]

No gap de miscibilidade a fase ferrita se decompõe em duas fases: uma fase rica em Cr (alfa linha - α') e em uma outra fase rica em Fe (alfa duas linhas α''). Suscintamente essa decomposição pode ser escrita pela seguinte equação:



Uma vez precipitada a fase alfa linha nos AID's ou AISD's, esta promove regiões empobrecidas de cromo dentro ou próximo ao contorno de grão da matriz ferrítica. Esse empobrecimento contribui para mudanças significativas nas propriedades mecânicas desses materiais como um aumento na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência. Por outro lado, diminui o alongamento, a resistência ao impacto e, principalmente, a resistência à corrosão por pites [28, 19, 29, 30].

Martínez e colaboradores (2012) trabalharam com simulações usando o método Monte Carlo para estudar a cinética da decomposição de soluções sólidas no sistema Fe-Cr. A Figura 3.12 mostra a simulação do diagrama de fases em equilíbrio, temperatura em função da composição, obtido pelos autores [31].

Este diagrama foi destacado por Azevedo e colaboradores (2019) para mostrar a formação da fase alfa linha. No gap de miscibilidade, abaixo de 550°C, observam-se duas fases decompostas a partir da ferrita, ($\alpha + \alpha'$), onde, a primeira é rica em ferro e a segunda é rica em cromo [32].

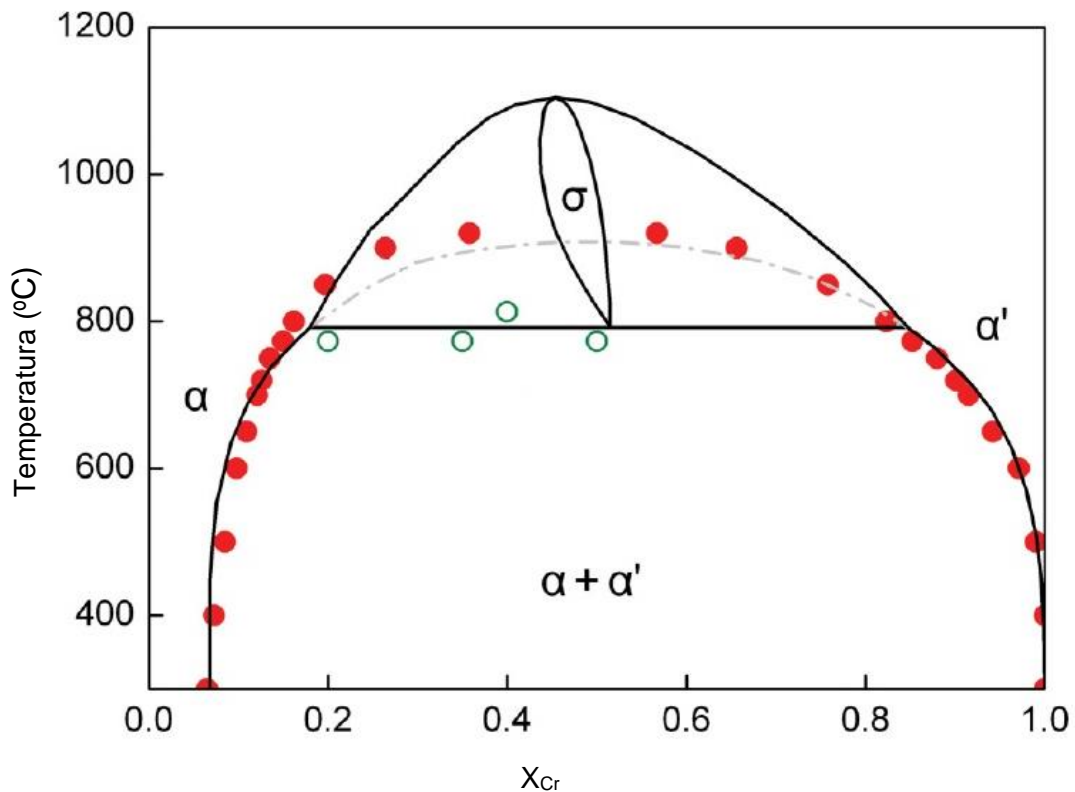


Figura 3.12. Formação da fase alfa linha no diagrama de fases Fe-Cr ($\alpha + \alpha'$) abaixo de 550°C

Fonte: [32].

Neste mesmo sentido, Sahu e colaboradores realizaram um trabalho de revisão sobre o efeito da fragilização à 475°C nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex. Dentre outras abordagens, os autores destacam o gap de miscibilidade no diagrama do sistema Fe-Cr proposto por William em 1957 [29].

Conforme a Figura 3.13, o domo representado por ponto e linha refere-se ao gap de miscibilidade, região onde pode ocorrer a formação de alfa linha, a linha tracejada está associada ao espinodal químico, limite entre a decomposição da ferrita por nucleação e crescimento ou decomposição espinodal, a linha cheia no diagrama indica o espinodal coerente que é o espinodal químico corrigido pela energia de deformação elástica devido a diferença de 0,6% no tamanho atômico do ferro e do cromo e o ponto X refere-se ao limite de solubilidade do cromo no ferro na temperatura de envelhecimento de 475°C [29].

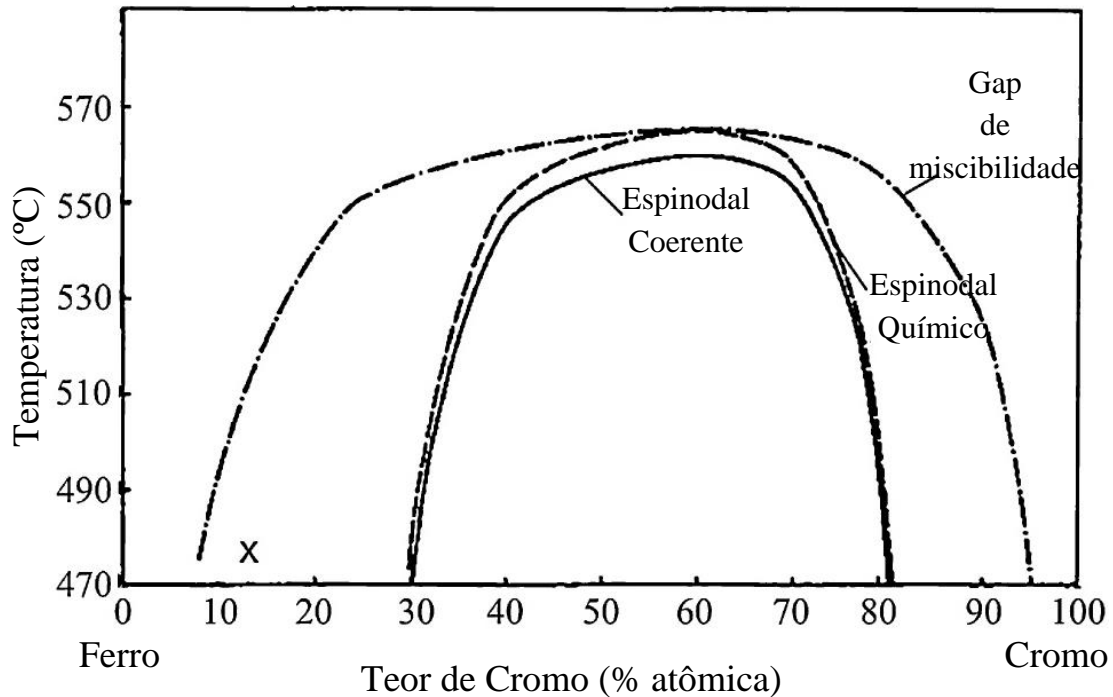


Figura 3.13. Diagrama Fe-Cr. Gap de miscibilidade proposta por William (1957) para a formação da fase alfa linha

Fonte: [29].

A partir da composição química do AID UNS S31803, Mélo (2013) utilizou o software de termodinâmica computacional Thermo-Calc® e sua base de dados TCBIN para obter o diagrama de equilíbrio de fases binário Fe-Cr.

Esse diagrama é mostrado na Figura 3.14 e indica que a precipitação da fase alfa linha pode ocorrer a partir de uma reação eutetóide na qual, a fase sólida sigma (σ) transforma-se em outras duas fases sólidas. Todavia, com um resfriamento rápido pode-se evitar a fase σ , e como discutido anteriormente, existe um domo de miscibilidade no sistema Fe-Cr no qual a matriz ferrítica (α) é decomposta em duas fases: uma rica em ferro (α_{Fe}) e outra rica em cromo (α'). De acordo com a Figura 3.10, a fase alfa linha pode precipitar em temperaturas abaixo de 516°C com um grande teor de cromo [33].

A partir de conceitos termodinâmicos associados às teorias de soluções regulares e com o auxílio do Thermo-Calc® e do banco de dados TCBIN, Mélo (2013) obteve os limites do espinodal químico do sistema binário Fe-Cr em variadas temperaturas. A Figura 3.15 mostra um detalhe do domo do gap de miscibilidade, com os limites do espinodal químico (círculos fechados em vermelho), desse sistema. Dessa forma, dentro da região hachurada há uma possibilidade de ocorrer a decomposição da ferrita na fase alfa linha por decomposição

espinodal. Já fora dessa região, a formação de alfa linha pode ocorrer por nucleação e crescimento.

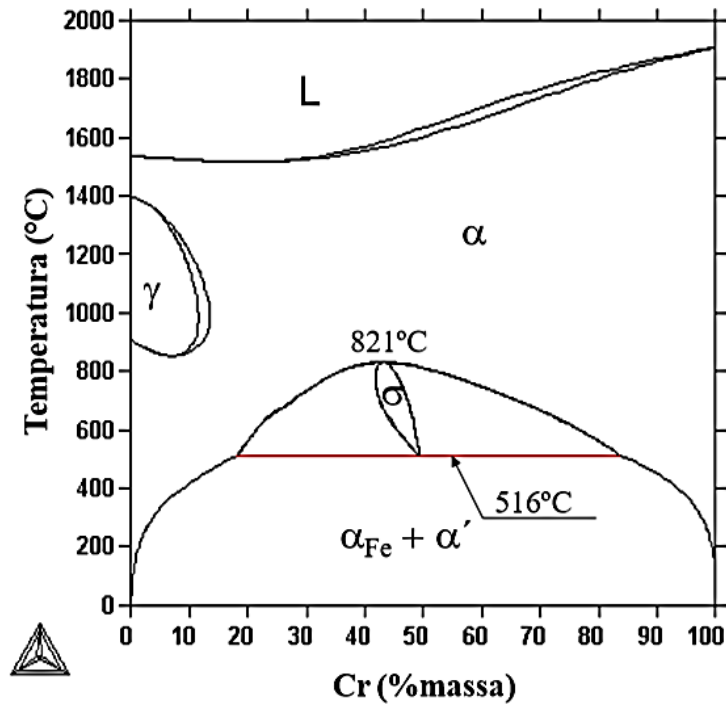


Figura 3.14 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr

Fonte: [33].

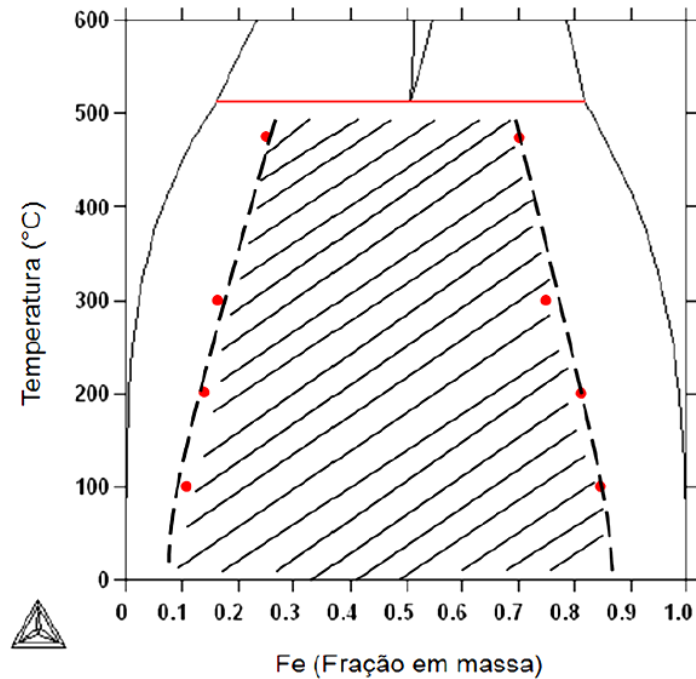


Figura 3.15 - Detalhe do domo do gap de miscibilidade do diagrama Fe-Cr. Limites do espinodal químico (círculos fechados em vermelho)

Fonte: [33]

Ainda neste contexto de decomposição espinodal, Hättestrant e colaboradores (2009) estudaram a decomposição da ferrita em um AISD (S32750) deformado a frio e envelhecido na região de 450-500°C. Destacam que a fragilização promovida pela decomposição da ferrita (α) na fase rica em ferro (α) e na fase rica em cromo (α') é inevitável dentro do gap de miscibilidade no sistema Fe-Cr.

A Figura 3.16 mostra esquematicamente, temperatura em função da composição, os dois possíveis mecanismos. Dentro da região 1 a decomposição ocorre por decomposição espinodal, já fora, região 2, a decomposição pode ocorrer por nucleação e crescimento [34].

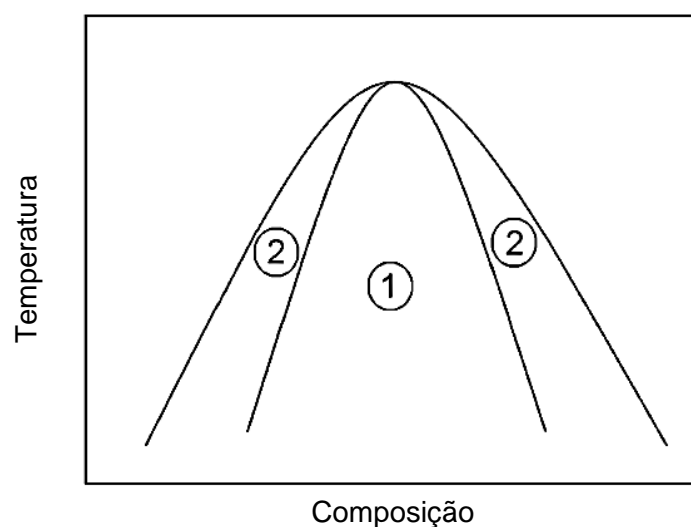


Figura 3.16 - Esquema da miscibilidade de gap no sistema Fe-Cr.

Fonte: [34]

A fase alfa linha possui precipitados muito pequenos, alguns nanômetros (nm), além disso essa fase tem a mesma estrutura cristalina da ferrita, fatores que dificultam a realização de uma análise quantitativa da sua influência em diversas propriedades dos AISD's, seja por um microscópio ótico ou um microscópio eletrônico.

Diante dessa escala nanométrica dos precipitados de, somente algumas técnicas possibilitam a observação da sua microestrutura formada no sistema Fe-Cr, seja por decomposição espinodal ou nucleação e crescimento. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma dessas técnicas [35].

As Figura 3.17(a-b), por exemplo, mostram duas imagens de MET. Em (a) têm-se pequenos precipitados de alfa linha formados por nucleação e crescimento (pontos escuros) presentes em um grão da ferrita, ao passo que em (b) as regiões escurecidas indicam a presença de precipitados de alfa linha em um grão da ferrita formados por decomposição espinodal.

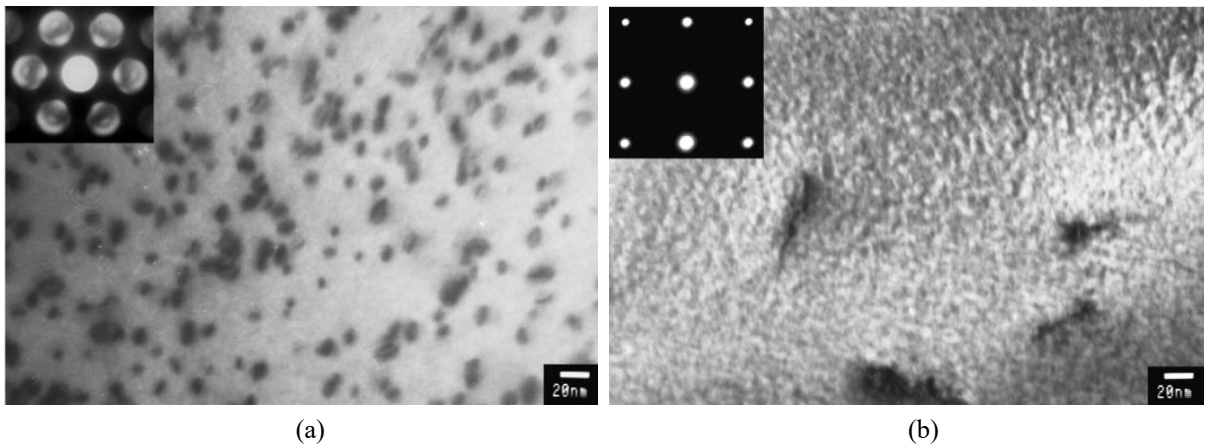


Figura 3.17 - (a) Precipitados de α' em um grão de ferrita formados por nucleação e crescimento. (b) Contrastes escurecidos indicando a precipitação de α' por decomposição espinodal

Fonte: [35]

A precipitação de fases deletérias em diferentes temperaturas é mostrada na Figura 3.18. Trata-se de um diagrama TTT, temperatura em função do tempo de envelhecimento, em minutos, do aço duplex S31803 solubilizado à 1050°C.

Enfatizando-se a região de 475°C, percebe-se que a interferência na dureza dos aços inoxidáveis duplex associada à precipitação de alfa linha ocorre no “joelho” da curva, entre 350°C e 550°C, com pouco mais que 10 minutos de envelhecimento. Por outro lado, a tenacidade é afetada, na mesma faixa de temperatura, com pouco mais que 100 minutos.

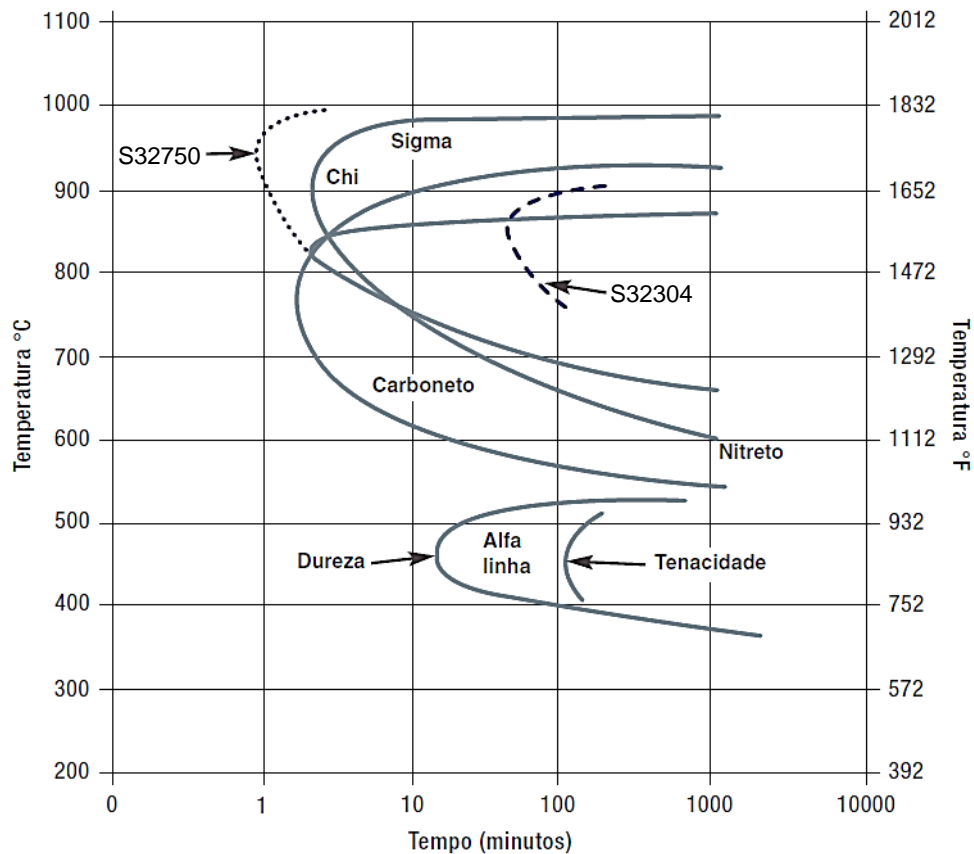


Figura 3.18 - Diagrama TTT de precipitação isotérmica para o aço duplex S31803, solubilização a 1050°C

Fonte: [19].

Neste cenário, diversos estudos têm sido feitos para entender os efeitos da precipitação da fase alfa linha nos AISD's durante os processos de tratamento térmico [3,16, 27-30], a influência desses precipitados nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em ambientes extremamente hostis contendo, por exemplo, gás carbônico (CO₂), gás sulfídrico (H₂S) e alta pressão [6, 9, 12, 13].

Tavares et al. (2001) estudaram amostras de um aço inoxidável duplex (UNS S31803) envelhecidos a 475°C por 20, 100, 300 e 500 horas. Conforme a Figura 3.19, observaram um substancial aumento na dureza Brinell (HB) e uma fragilização nas primeiras 100 horas de envelhecimento provido pela precipitação da fase alfa linha na ferrita.

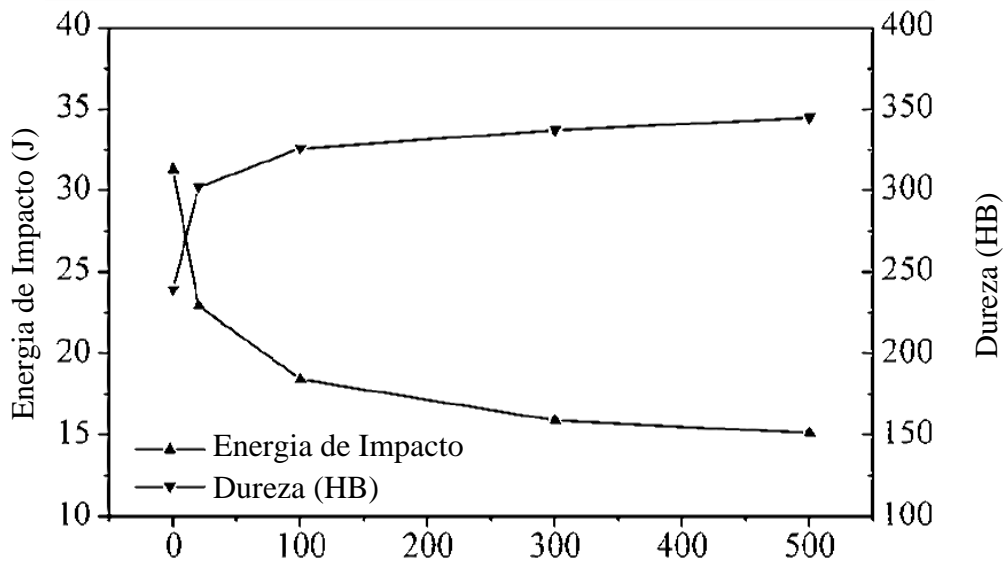


Figura 3.19 - Energia de Impacto e Dureza Brinell em função do tempo de envelhecimento a 475°C

Fonte: [4]

Neste mesmo sentido, Wasserman et al. (2013) também atribuíram à fase alfa linha o aumento na dureza Vickers (HV) no aço duplex UNS S32205 envelhecidos à 400°C e 475°C em 25 horas, sendo mais evidente na temperatura 475°C, como mostra a Figura 3.20.

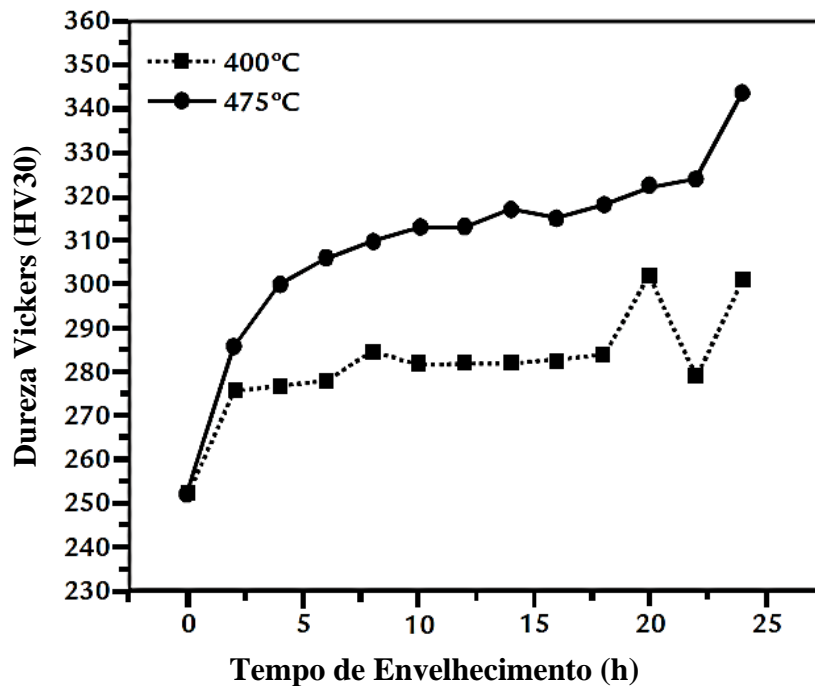


Figura 3.20 - Dureza em função do tempo de envelhecimento a 400°C e 475°C UNS S32205

Fonte: [37]

Silva et al. [2017] estudaram amostras de um aço inoxidável Lean duplex (UNS S82441) envelhecidos a 475°C por até 2000 horas. Conforme mostra a Figura 3.21, observaram que houve um aumento na microdureza Vickers, em função do tempo de envelhecimento, ao passo que a energia de impacto Charpy diminuiu bruscamente, fatores atribuídos pelos autores à precipitação da fase alfa linha.

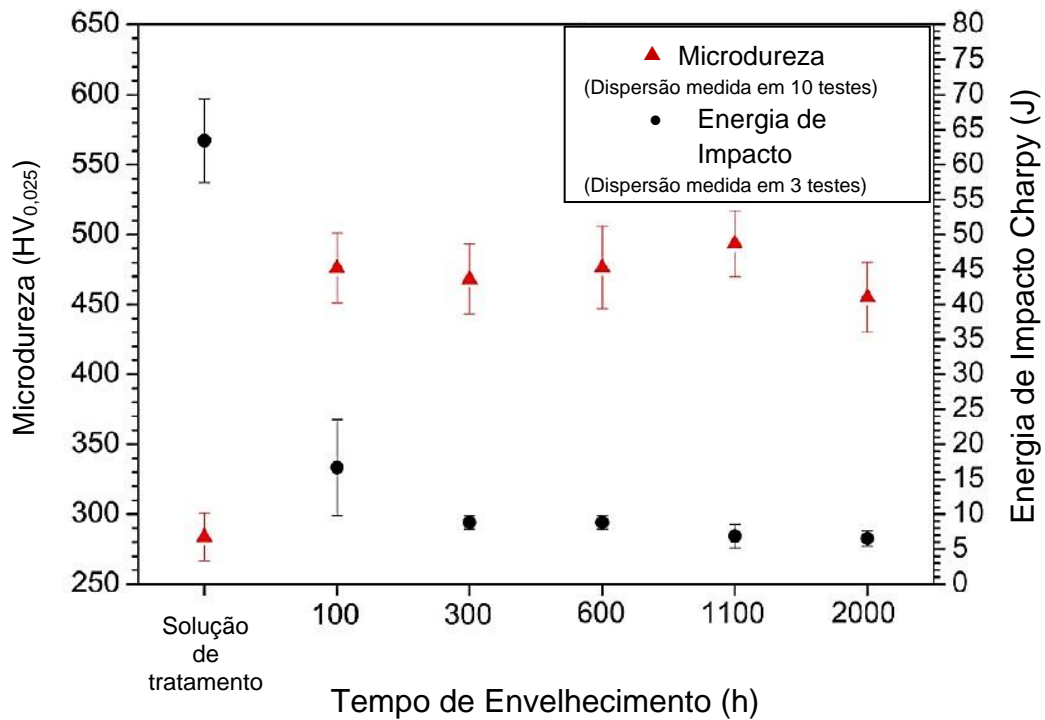


Figura 3.21 - Valores médios da microdureza da ferrita e energia absorvida do aço inoxidável Lean duplex 2404 em função do tempo de envelhecimento à 475°C por 2000 horas

Fonte: [38]

Por outro lado, a Figura 3.22, mostra uma imagem de MET de um aço inoxidável duplex (UNS S31803) com nanoprecipitações, como a precipitação da fase alfa linha (rica em Cr – região escura) na matriz ferrítica.

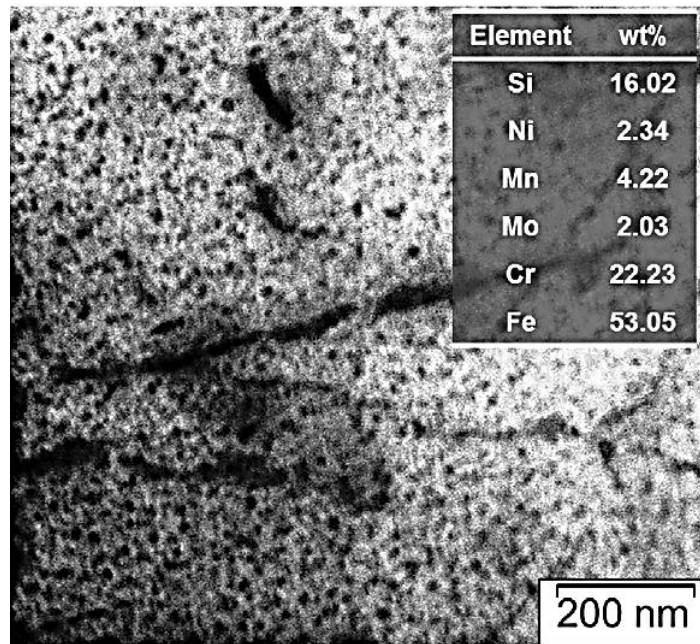


Figura 3.22 - Imagem de MET da matriz ferrítica de um AID S31803 envelhecida à 475°C por 2000 horas

Fonte: [39]

Por meio de imagem de MET, Figura 3.23, Azevedo et al. (2019) destacam a formação da fase estável alfa linha na matriz ferrítica, rica em Cr (regiões escuras), em amostra de um aço inoxidável duplex (AID) envelhecida à 400°C por 30 000 horas. Eles ressaltam que a precipitação da fase alfa linha promove, não somente a fragilização do AID, mas também a diminuição na resistência à corrosão [32].

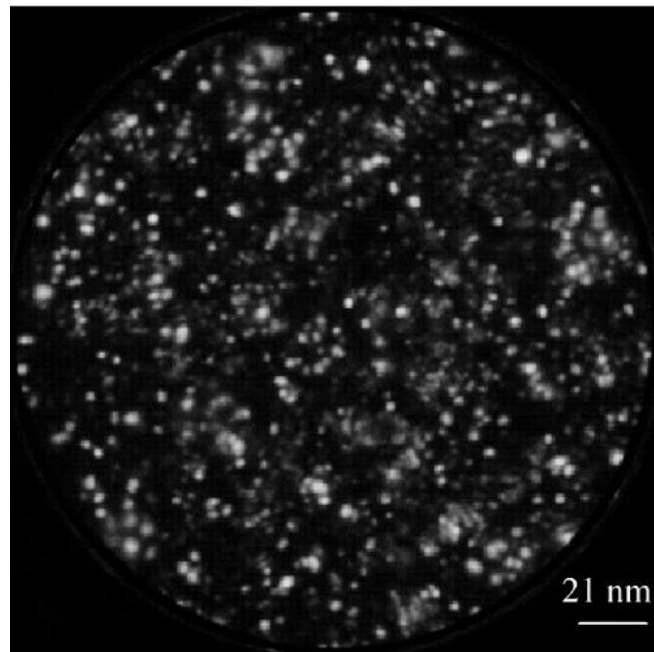


Figura 3.23 - Imagem de MET da matriz ferrítica e fase α' , rica em Cr (regiões escuras), da amostra de um AID envelhecida à 400°C por 30 000 horas

Fonte: [32]

3.4 Propriedades Físicas dos AID's e AISD's

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) possuem baixo valor de coeficiente de expansão térmica, muito parecido ao dos aços carbono. Essa semelhança é uma vantagem em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, diminui a necessidade de juntas de dilatação e possibilita a aplicação dessas ligas em ambientes que exigem um ciclo térmico.

Como a condutibilidade térmica é superior à classe dos austeníticos, quando combinado com a alta resistência mecânica, permite a aplicação em componentes de paredes mais finas, como por exemplo, em tubulações e vasos de pressão. [1,6,10, 12, 13].

A Tabela 3.3 mostra as principais propriedades físicas de aços ferríticos, austeníticos, duplex e superduplex.

Tabela 3.3 - Propriedades físicas características de diferentes aços inoxidáveis

Tipos		Temperatura (°C)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (10⁻⁶ K⁻¹)	Capacidade Específica de Calor (J kg⁻¹K⁻¹)	Condutividade Térmica (Wm⁻¹K⁻¹)
Ferrítico	A516*	20	205	12,5	450	60
	S43000	20	205	10	480	22
	S44700	20	205	10	480	21
Austenítico	S30400	20	205	16	520	16
	N08904	20	205	16	544	45
Duplex	S31803	20	200	-	470	14
		100	190	13	500	15
		200	180	14	530	17
		300	170	14,5	560	18
	S32304	20	200	13	470	16
Superduplex	S32750	20	200	13	470	14
	S32760	20	190	12,8	482	12,9
	S32520	20	205	13,5	450	17
		100	195	14	500	18
		200	185	14,5	530	19

Fonte: Adaptada de [1] * = aço carbono

3.5 Propriedades Mecânicas dos AID's e AISD's

As propriedades mecânicas dos AID e AISD, assim como de outras ligas metálicas, dependem de fatores como tamanho de grão, composição química, porcentagem e morfologia de fases e textura cristalográfica.

Neste sentido, quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, as ligas duplex apresentam resistência mecânica superior devido: ao refino de grão, dada a estrutura bifásica, e ao endurecimento por solução sólida, principalmente, pela presença de nitrogênio (N) [1, 33]. A Tabela 3.4, de acordo com a especificação ASTM A240, mostra os valores mínimos associados às tensões limite de escoamento (σ_{LE}), limite de resistência (σ_{LR}) e alongamento (A%) e valores máximos de dureza de alguns aços inoxidáveis solubilizados.

Tabela 3.4 - Valores mínimos de tensões à temperatura ambiente e valores máximos de dureza de diferentes aços inoxidáveis solubilizados

Tipos	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	A (%)	Dureza		
				HB	HRC	
Ferrítico	S40900	205	380	20	179	-
	S44700	415	550	20	223	20
Austenítico	S31603	170	485	40	217	-
	S31254	300	650	35	223	-
	S31200	450	690	25	293	31
	S31260	485	690	20	290	-
	S31803	450	620	25	293	31
Duplex e	S32304	400	600	25	290	32
	S32550	550	760	15	302	32
Superduplex	S32750	550	795	15	310	32
	S32760	550	750	25	270	-
	S32900	485	620	15	269	28
	S32950	485	690	15	293	32

Fonte: Adaptada de [1]

3.6 Resistência à Corrosão dos AID's e AISD's

Os AID e AISD apresentam um alto nível de resistência à corrosão nos mais diversos ambientes hostis onde os aços austeníticos convencionais são aplicados. Essas propriedades de corrosão das ligas duplex e superduplex (SD), de maneira geral, devem-se, sobretudo, a capacidade de passivar e manter-se nesse estado passivo no ambiente de serviço [1, 9].

O fato dos AID e SD serem definitivamente superiores na resistência à corrosão por pites e em frestas induzidas por cloretos está diretamente associado a importantes elementos de liga como o cromo, molibdênio, tungstênio e nitrogênio. Por outro lado, conforme descrito na seção 3.2, o aumento no teor desses elementos de liga pode contribuir para formar precipitados

deletérios, e conseqüentemente, interferir nestas propriedades durante os processos de tratamento térmico, conformação a quente e soldagem [1, 9, 33].

3.7 Corrosão Localizada dos AID's e AISD's

De maneira geral, todos os elementos de liga, nos mais variados teores usados, interferem diretamente na corrosão dos AID e AISD quando estes estão em meio ambiente contendo cloretos. Destes, destacam-se o Cr, Mo e N. Neste sentido, a corrosão puntiforme ou corrosão por pites é um tipo de corrosão altamente localizada que produz na superfície dos aços inoxidáveis pequenas cavidades que podem variar no tamanho e na profundidade. Assim, podem ser muito rasos ou superficiais, enquanto outros penetram profundamente no material [11, 12, 13].

Essa forma de corrosão é muito comum em materiais metálicos que apresentam camadas passivas de proteção. Diante disso, o mecanismo de formação dos pites dá-se quando a camada passiva é danificada ou apresenta pequenas regiões enfraquecidas, a corrosão por pites pode ser iniciada e a pequena região desprotegida pela camada passiva torna-se o anodo. Como essa região anódica é muito pequena em relação a grande área catódica da camada passiva não danificada, a taxa de corrosão torna-se muito alta e uma cavidade (pite) é formada [10, 15, 19, 39]. A Figura 3.24 mostra a corrosão por pites presente na superfície de um tubo de aço inoxidável.

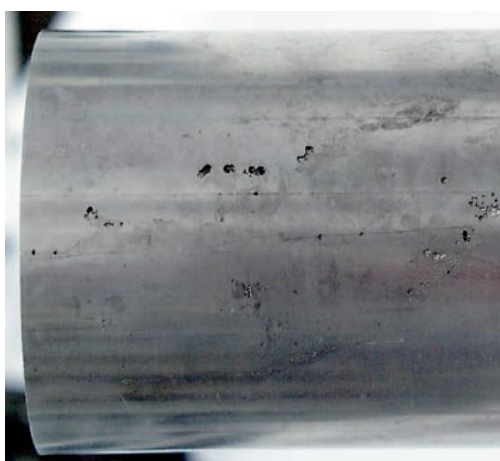


Figura 3.24 - Corrosão por pites na superfície de um tubo de um aço inoxidável

Fonte: [10, p.35]

Todos os tipos de corrosão que podem afetar os aços inoxidáveis estão relacionadas a danos permanentes ou locais na camada passiva. Fatores como ambiente químico, pH, métodos de fabricação, contaminações, precipitação de fases, temperatura, entre outros, podem afetar o comportamento da corrosão nestas ligas [9, 10, 19].

Considerando-se um ambiente com solução agressiva, contendo cloretos por exemplo, existe uma temperatura na qual cada aço inoxidável pode sofrer corrosão por pites. Acima dessa temperatura a corrosão inicia-se e propaga-se por uma área passível de detecção visual por cerca de 24 horas [10, 13, 20]

Por outro lado, abaixo dessa temperatura a corrosão por pites não se inicia, independentemente do potencial e do tempo de exposição. Esta temperatura, característica para cada tipo de aço inoxidável e ambiente específico, é descrita como Temperatura Crítica por Pites (CPT) [19, 20, 39].

De maneira geral, os estudos eletroquímicos de corrosão por pites apontam que um pite estável ocorre somente dentro ou acima de um potencial crítico. Assim sendo, os métodos eletroquímicos possibilitam estudar a suscetibilidade de metais passivos sofrerem corrosão por pites.

O mais comum é analisar curvas de corrente em potencial nas quais são medidas aplicando-se potenciais passo a passo (potenciostaticamente) ou aplicando-se uma taxa de varredura com potencial constante (potenciodynamicamente) e registrando-se a corrente resultante. Resultam as chamadas curvas de polarização, que frequentemente exibem uma transição ativo-passivo e subsequentemente, um aumento rápido da corrente dentro da faixa de potencial passivo [19, 39].

A Figura 3.25 mostra esquematicamente uma curva de polarização, onde podem ser identificados: (1) a densidade de corrente crítica i_{crit} , caracterizando a transição ativa-passiva, (2) o potencial de pites E_p onde o pite inicia-se e cresce, e (3) o potencial de repassivação ou proteção E_{rep} ou E_{pp} , abaixo desse potencial os pites em desenvolvimento são repassivados e o crescimento é interrompido.

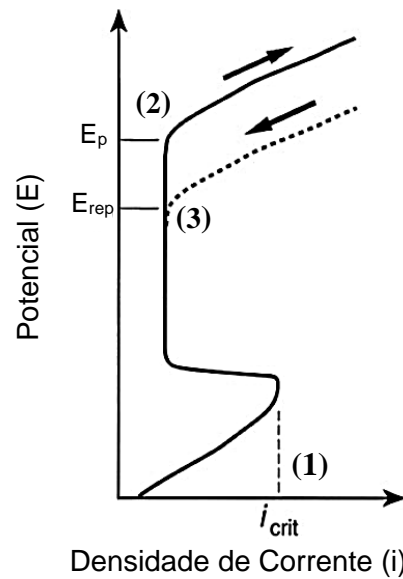


Figura 3.25 - Esquema da curva de polarização de um metal

Fonte: [39, p.158]

Neste sentido, Nascimento e colaboradores (2008) calcularam o potencial de pites (E_{pit}) de um aço inoxidável duplex por meio de uma curva de polarização. A Figura 3.26 mostra o valor obtido para a Amostra 1A, $E_{pite} = 0,33 \text{ V}_{SCE}$. Já a Figura 3.27 mostra uma imagem de microscopia óptica com a formação de pites, nessa mesma amostra, após o ensaio de corrosão polarização cíclica.

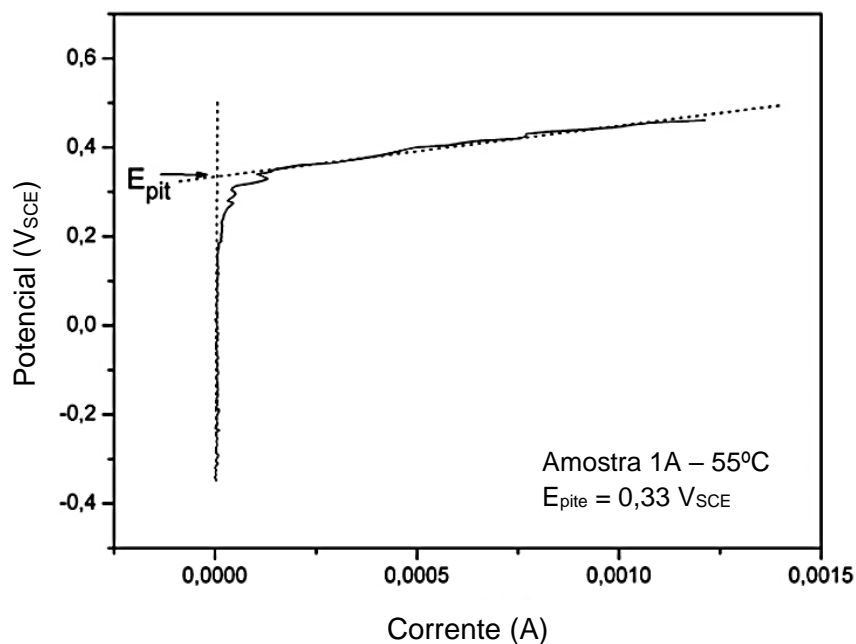


Figura 3.26 - Determinação do potencial de pite em um aço inoxidável duplex após ensaio de corrosão a 55°C

Fonte: [40]

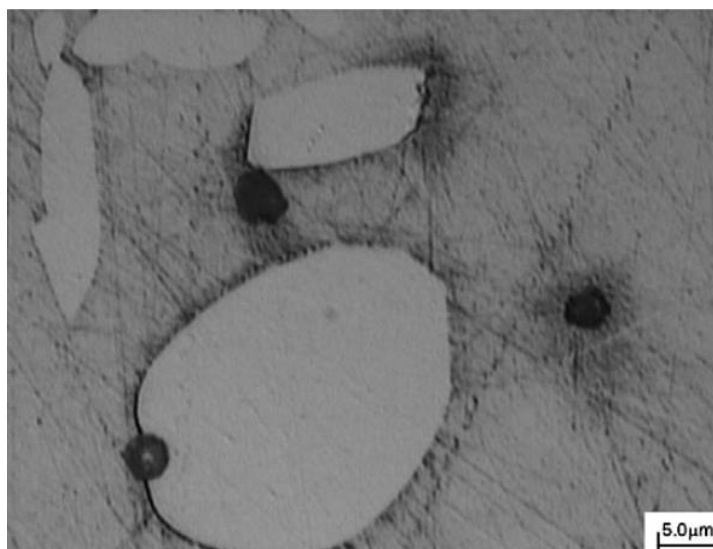


Figura 3.27 - Pites observados em um aço inoxidável duplex após o ensaio de polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl

Fonte: [40]

Uma outra técnica eletroquímica que vem sendo aplicada para estudar a resistência à corrosão em aços inoxidáveis duplex e superduplex é a Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC) ou DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation*).

Por meio do DL-EPR é possível identificar o grau de sensibilização dos AID e AISD que passaram por processos de tratamento térmico. A técnica de ensaio de DL-EPR baseia-se em levantar uma curva de polarização cíclica, onde o material a ser analisado é mantido em uma solução padrão para os AISD por um certo tempo no potencial de circuito aberto (potencial de corrosão – E_{ocp}), afim de estabilizar o sistema. Após a estabilização desse potencial, faz-se uma varredura de potencial no sentido anódico até um valor pré-definido.

Em seguida, faz-se uma varredura no sentido catódico (varredura de reativação) até que o potencial de corrosão seja alcançado. Isso gera dois picos de corrente: pico de corrente de ativação (I_a) e pico de corrente de reativação (I_r). O resultado obtido pelo DL-EPR consiste em avaliar a razão entre a corrente de reativação pela corrente de ativação (I_r/I_a). Assim, quando I_r/I_a resulta em zero, ou seja, $I_r/I_a = 0$, indica que o material analisado não *sensitizou*, ou seja, não é susceptível à corrosão, apresenta resistência à corrosão.

De maneira geral tem-se que, quando $I_r/I_a < 1\%$ indica que o material analisado *não sensitizou*. Por outro lado, se $1\% < I_r/I_a < 1\%$ aponta para o material *parcialmente sensitizado*. E, finalmente, se $I_r/I_a > 5\%$, o material estará *sensitizado* [37, 27, 40, 41].

O ensaio de corrosão DL-EPR possibilita correlacionar o aumento do valor obtido de I_r/I_a com o aumento do tempo de tratamento térmico e, conseqüentemente, a vulnerabilidade do material sofrer precipitação de fases deletérias [41].

A Figura 3.28 mostra curvas de DL-EPR (corrente em função do potencial) de um AID envelhecido a 475°C por 500 horas. Observa-se que a razão I_r/I_a apresenta alto grau de sensitização (0,864), tal fato indica que o material nesta temperatura sofreu sensitização perdendo resistência à corrosão devido às regiões empobrecidas de cromo dentro ou próximo ao contorno de grão da matriz ferítica [28].

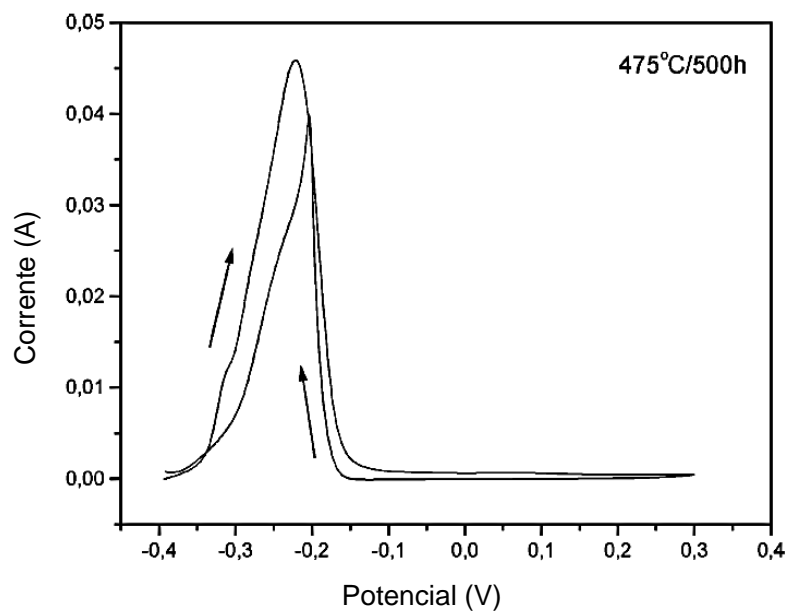


Figura 3.28 - Curvas de DL-EPR do AID (S31803) envelhecido à 475°C por 500 horas

Fonte: [28]

Por outro lado, a Figura 3.29, curvas de DL-EPR, mostra que o mesmo material, envelhecido a 400°C por 1000 horas, não sofreu sensitização, tendo-se a razão $I_r/I_a = 0$.

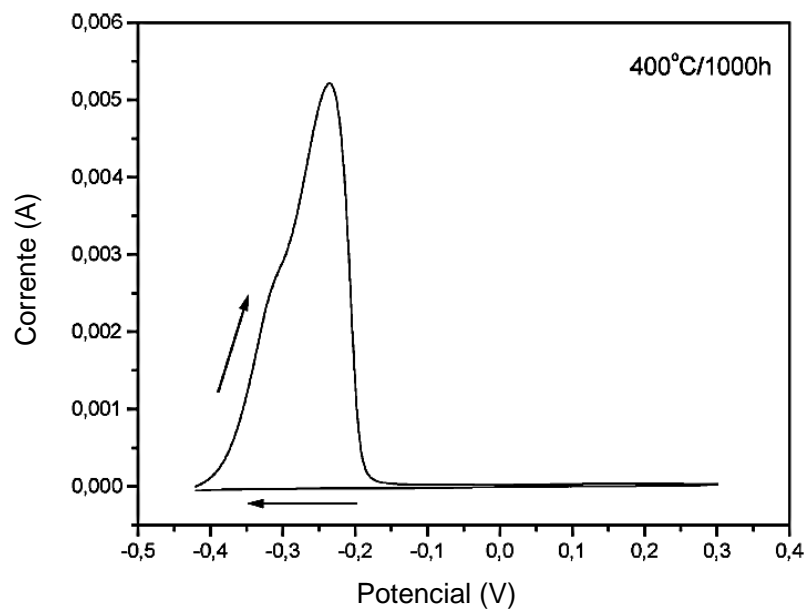


Figura 3.29 - Curvas de PERC do AID (S31803) envelhecido à 400°C por 1000 horas

Fonte: [28]

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais: Breve Descrição do UNS S39274 Estudado

O tubo UNS S39274, sem costura, utilizado neste trabalho é fabricado pela Nippon Steel & Sumitomo Metal. Enquadra-se na classe dos superduplex apresentando um PREN maior que 40. O material foi deformado à frio para alcançar propriedades mecânicas de grau de 125 ksi de acordo com a norma ISO 13680 [71].

A análise química, Tabela 4.1, do UNS S39274 foi realizada por Espectroscopia de Emissão Ótica (SPECTROMAXx) nas dependências do laboratório da Tecmetal Soluções Tecnológicas em Materiais LTDA, Vargem Grande – Rio de Janeiro, RJ.

Tabela 4.1 - Composição química (% em massa) e PREN do UNS S39274 estudado

C	Cr	Ni	Mo	W	Cu	S	P	N	Fe	PREN
0,028	24,790	6,600	3,220	1,750	0,510	0,002	0,017	0,255	Bal.	42,40

Fonte: TecMetal

4.2 Métodos

Para os ensaios de dureza Vickers, microdureza Vickers, análise microestrutural por microscopia óptica (MO), fração volumétrica das fases, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de corrosão o material de estudo foi recebido na forma de anel com diâmetro externo de 169 mm, espessura de parede de 10 mm e comprimento de 20 mm. Então, com o auxílio de uma serra de fita vertical e baixa velocidade, foram cortados quatro pedaços. Em seguida, utilizou-se uma serra de disco (DISCOTOM ®) na presença de água para cortar os corpos de prova, na direção longitudinal, com tamanhos em torno de 20 mm x 10 mm x 7 mm. A Figura 4.1 mostra resumidamente esse processo.

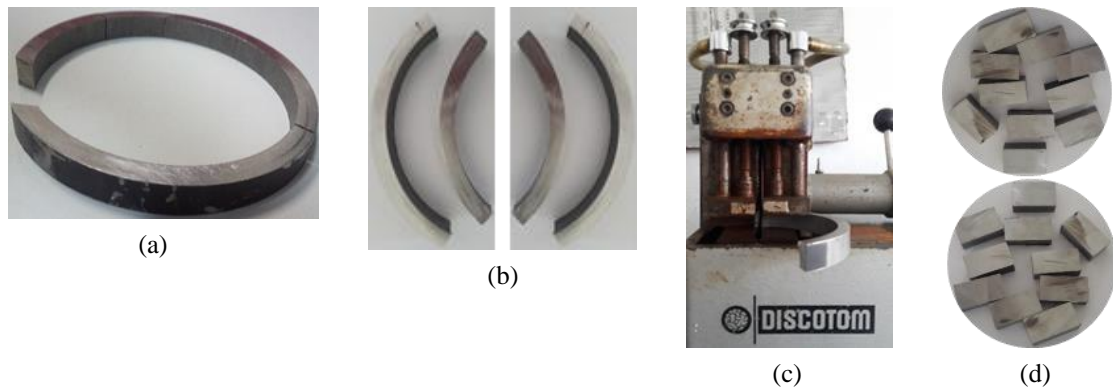


Figura 4.1 - (a) Anel. (b) Anel cortado em quatro partes. (c) Serra de disco. (d) Cp's cortados

Fonte: Próprio autor

De posse dos corpos de prova (doravante chamados “cp’s”), procederam-se com os tratamentos térmicos. Assim, os cp’s, com base na literatura, na condição como recebido, foram solubilizados à $1150^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ em um forno a resistência convencional, Figura 4.2, tipo mufla da Jung (EF0212 ®), por 40 minutos e em seguida foram resfriados rapidamente em água com agitação até a temperatura ambiente.



Figura 4.2 - Forno mufla

Fonte: Próprio autor

A partir desses cp's como recebido e solubilizados (CR SOL 1150-40) foi realizado o processo de envelhecimento a 400°C por 8 horas e 12 horas. Outro conjunto de cp's foi envelhecido a 475°C por 4, 8, 12 e 200 horas, constituindo assim um conjunto de cp's como recebido solubilizados e envelhecidos.

Já o grupo de cp's, como recebido (CR), também foi envelhecido a 400°C por 8 horas e 12 horas. Outro conjunto de cp's CR foi envelhecido a 475°C por 4, 8, 12 e 200 horas. Em todos os casos citados as amostras foram introduzidas no forno à temperatura respectiva de tratamento térmico e os resfriamentos ocorreram em água à temperatura ambiente. Suscintamente, a Tabela 4.2 mostra a descrição dos cp's.

Por outro lado, a Tabela 4.3 mostra as condições de tratamento térmico (solubilização e envelhecimento) com temperatura e tempo, análises microscópicas (MO e MEV), ensaios mecânicos de dureza Vickers, microdureza Vickers, tração, impacto Charpy e ensaio de corrosão aplicados no UNS S39274.

Tabela 4.2 - Descrição dos cp's do UNS S39274

Amostras do UNS S39274	Descrição
CR	Como Recebido
CR ENV 400-8	Como Recebido e Envelhecido à 400°C por 8 horas
CR ENV 400-12	Como Recebido e Envelhecido à 400°C por 12 horas
CR ENV 475-4	Como Recebido e Envelhecido à 475°C por 4 horas
CR ENV 475-8	Como Recebido e Envelhecido à 475°C por 8 horas
CR ENV 475-12	Como Recebido e Envelhecido à 475°C por 12 horas
CR ENV 475-200	Como Recebido e Envelhecido à 475°C por 200 horas
CR SOL 1150-40	Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos
CR SOL 1150-40 ENV 400-8	Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos e Envelhecido à 400°C por 8 horas
CR SOL 1150-40 ENV 400-12	Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos e Envelhecido à 400°C por 12 horas
CR SOL 1150-40 ENV 475-4	Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos e Envelhecido à 475°C por 4 horas
CR SOL 1150-40 ENV 475-8	Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos e Envelhecido à 475°C por 8 horas
CR SOL 1150-40 ENV 475-12	Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos e Envelhecido à 475°C por 12 horas
CR SOL 1150-40 ENV 475-200	Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos e Envelhecido à 475°C por 200 horas

Total: 14 Cp's

Fonte: [Próprio autor)

Tabela 4.3 - Condições aplicadas no UNS S39274 para desenvolvimento deste trabalho

Amostras do UNS S39274	Solubilização		Envelhecimento		MO	MEV	Microdureza Vickers	Dureza Vickers	Tração	Charpy	Corrosão
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (h)							
CR			0	0	x	x	x	x	x	x	x
CR ENV 400-8			400	8	x		x	x	x	x	
CR ENV 400-12			400	12	x	x	x	x	x		
CR ENV 475-4			475	4	x		x	x	x	x	
CR ENV 475-8			475	8	x		x	x	x	x	
CR ENV 475-12			475	12	x		x	x			x
CR ENV 475-200			475	200	x	x	x	x			
CR SOL	1150	40	0	0	x	x	x	x	x	x	x
CR SOL 1150-40 ENV 400-8			400	8	x		x	x	x	x	
CR SOL 1150-40 ENV 400-12			400	12	x	x	x	x	x		
CR SOL 1150-40 ENV 475-4			475	4	x		x	x	x	x	
CR SOL 1150-40 ENV 475-8			475	8	x		x	x	x	x	x
CR SOL 1150-40 ENV 475-12			475	12	x		x	x			
CR SOL 1150-40 ENV 475-200			475	200	x	x	x	x			

Fonte: [Próprio autor]

Os procedimentos descritos acima foram realizados em duplicata. Então foi separado um grupo de cp's na forma de *bulk* (sem embutimento, Fig.4.1d), foram lixados com lixas de granas 180 a 600 e armazenados para a realização dos ensaios de dureza.

Já o grupo de cp's destinados ao embutimento foi embutido em baquelite. Para isso utilizou-se uma embutidora a quente AROTEC BEM-30. Em seguida, os cp's embutidos foram lixados com lixas de granas 180/220/320/600 até 1200. Logo depois as amostras embutidas foram polidas, em grupos de três, em uma politriz automatizada (ALLIED®), na presença de água, detergente neutro e alumina de 0,05 microns, com a plataforma rotacionando a 400 RPM, porta amostras a 40 RPM, força perpendicular de 78 N e tempo de 15 minutos. Na sequência, cada corpo de prova foi polido em uma politriz convencional, na presença de água, detergente neutro e suspensão de sílica coloidal (OP-U) de 0,04 microns, por cerca de 1 minutos. Em seguida, os cp's foram lavados em água corrente e álcool etílico, secas em ar quente e armazenados com suas superfícies polidas protegidas com algodão. A Figura 4.3 mostra os procedimentos relatados. Todas as preparações descritas ocorreram nas dependências do Laboratório de Metalurgia e Materiais – LMM da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Campus de Itajubá (MG).

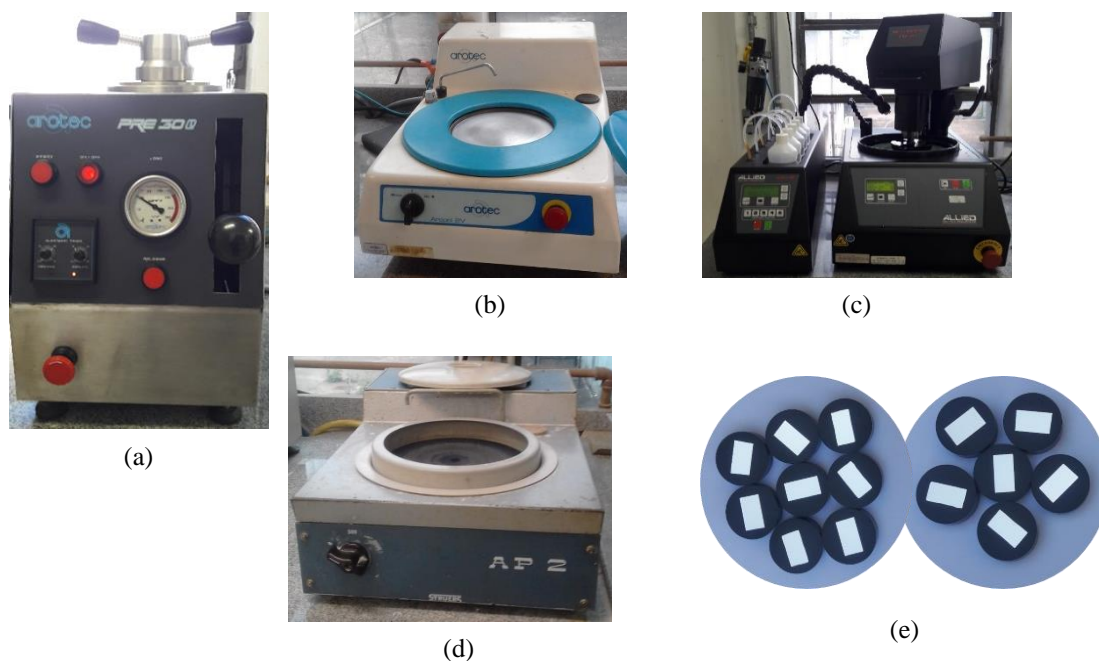


Figura 4.3 - (a) Embutidora. (b) Lixadeira. (c) Politriz automática. (d) Politriz.
(e) Cp's prontos para o ataque químico

Fonte: Próprio autor

4.3 Análise da Microestrutura do UNS S39274

4.3.1 Microscopia Óptica (MO)

Com o objetivo de identificar as fases ferrita e austenita nas amostras, foi realizado o ataque químico Behara (80 ml de água destilada, 20 ml de ácido clorídrico, 1 g de metabissulfito de potássio), por imersão, em cada corpo de prova por cerca de 45 segundos e interrompido com água corrente e álcool etílico e seco em ar quente.

A observação da morfologia e distribuição das fases presentes nas amostras foi feita com lente de 200X através de um microscópio óptico Zeiss Jean Vert do LMM – UNIFEI, Figura 4.4, e em todos os cp's.

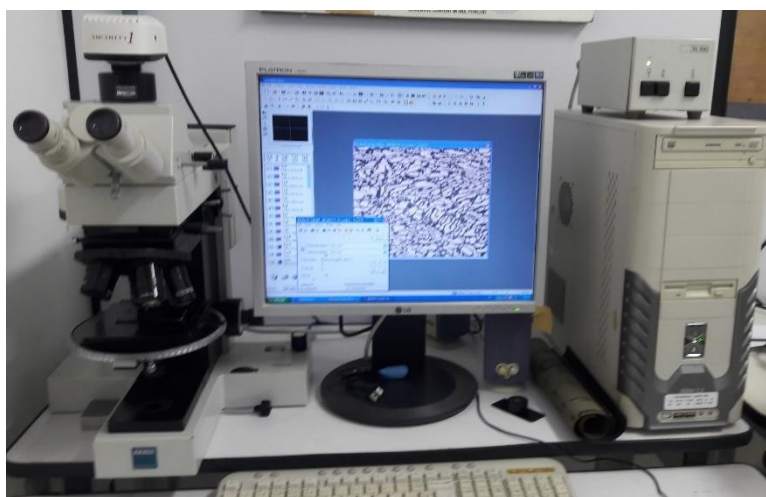


Figura 4.4 - Microscópio óptico do LMM – UNIFEI

Fonte: Próprio autor

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para identificar nitretos de cromo foram realizadas análises via MEV. Para isso foram selecionados 6 cp's (CR, CR ENV 400-12, CR ENV 475-200, CR SOL 1150-40, CR SOL 1150-40 ENV 400-12, e CR SOL 1150-40 ENV 475-200). Foram usadas amostras embutidas em baquelite e preparação idêntica à usada na MO (antes do ataque Behara). Todavia, antes de realizar a análise no MEV, estas foram submetidas a um ataque eletrolítico

em uma solução aquosa contendo 10% de ácido oxálico (por imersão), uma tensão de 5 V em torno de 25 segundos. Finalmente, as amostras foram colocadas em estufa por cerca de 1 hora para eliminar traços de água e depois submetidas à análise por MEV. O equipamento usado, Figura 4.5, foi um CARL ZEISS® modelo EVO MA15 da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Campus de Itajubá, MG com magnificação de 1000X e voltagem de 15 kV.

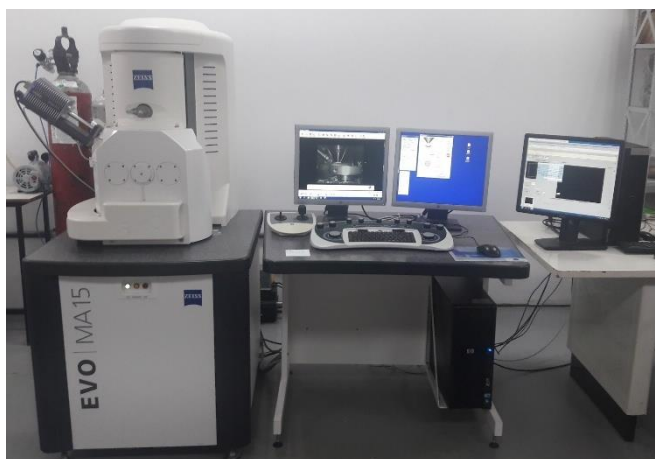


Figura 4.5 - Microscópio eletrônico de varredura

Fonte: Próprio autor

4.3.3 Quantificação da Fração Volumétrica das Fases

A quantificação da fração volumétrica das fases presentes nas amostras do UNS S39274, austenita e ferrita, foi realizada por meio do software AnalysSIS Five a partir das imagens obtidas pelo microscópio óptico Zeiss Jean Vert do LMM – UNIFEI, Fig.4.4. Para cada amostra foram feitas 5 imagens em diferentes regiões e em cada uma dessas imagens o software forneceu a fração volumétrica da ferrita e austenita. Como resultado, em todas as condições das amostras, foi feita a média da fração volumétrica a partir dessas imagens.

4.4 Propriedades Mecânicas

4.4.1 Microdureza Vickers do UNS S39274

Os ensaios de microdureza foram realizados em todas as amostras embutidas, lixadas, polidas e atacadas quimicamente na preparação para MO. Assim sendo, mediu-se a microdureza de cada Cp na escala Vickers em um Microdurômetro Digital (Time®), Figura 4.6, pertencente ao LMM, com carga de 0,025 kgf, com tempo de impressão de 15 segundos. Foram realizadas na direção longitudinal ao plano de laminação do material, aleatoriamente, 10 medidas na fase ferrita e 10 medidas na fase austenita e calculada a média aritmética.



Figura 4.6 - Microdurômetro digital

Fonte: Próprio autor

4.4.2 Dureza do UNS S39274

Os ensaios de dureza foram realizados em todas as amostras na forma de *bulk* (sem embutimento), na direção longitudinal ao plano de laminação do material, previamente lixadas com granulometria 180 a 600, para planificar e eliminar eventuais escórias da superfície a ser perfurada. Por conseguinte, mediu-se a dureza de cada cp na escala Rockell C por meio de um

Durômetro Otto Wolpert-Werke, Figura 4.7, pertencente ao LMM, com carga de 150 kgf, com tempo de impressão de 10 segundos e realizando-se, aleatoriamente, 6 medidas em cada CP. Em seguida, cada medida de dureza obtida foi convertida, de acordo com a Norma E140-12b [44], em Dureza Vickers (HV10).



Figura 4.7 - Durômetro

Fonte: Próprio autor

4.4.3 Tração Uniaxial do UNS S39274

Para o estudo da tração uniaxial os cp's foram extraídos a partir do tubo como recebido (CR) nas dimensões: diâmetro externo: 169 mm, espessura de parede: 10 mm e comprimento: 204 mm, Figura 4.8a, foram usinados corpos de prova na direção longitudinal do tubo de acordo com a norma ASTM 370-09 [46] para os ensaios de tração e as normas ASTM 370/18 [47] e ASTM E23 [48] para os ensaios de impacto Charpy, Figura 4.8b. A usinagem foi realizada pela Tecmetal Soluções Tecnológicas em Materiais LTDA, Vargem Grande – Rio de Janeiro, RJ.

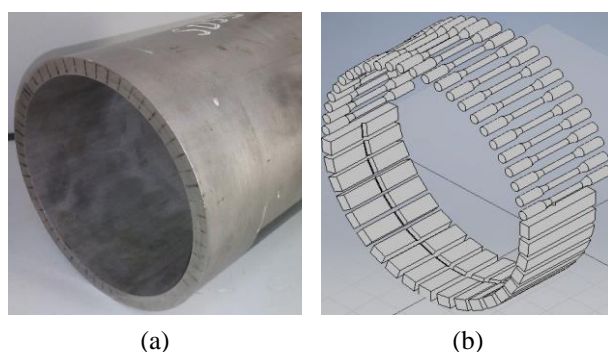


Figura 4.8 - (a) Tubo como recebido. (b) Plano de usinagem dos cp's para ensaios de tração e impacto

Fonte: [TecMetal]

Após a usinagem, um grupo de cp's do material CR, foi submetido ao tratamento térmico: 400°C por 8 horas e 12 horas, 475°C por 4 horas e 8 horas (resfriados em água com agitação à temperatura ambiente). Outro grupo de cp's foi solubilizado à 1150°C por 40 minutos (CR SOL 1150-40), também resfriado nas mesmas condições do primeiro. Após a solubilização esse grupo foi envelhecido nas condições: 400°C por 8 horas e 12 horas, 475°C por 4 horas e 8 horas, totalizando ao final 10 cp's. De posse dos cp's os ensaios de tração uniaxial, conforme a norma ASTM 370-09, ocorreram nas dependências da Tecmetal por meio do equipamento máquina de ensaio universal Instron® 3382 de 10 kN, Figura 4.9, com velocidade constante de 2 mm/min e temperatura de 18 ± 2 °C. A Figura 4.10a mostra o desenho do cp a ser usinado de acordo com a ASTM 370-09 e ao lado (Fig. 4.10b) o cp usinado.



Figura 4.9 - Máquina de ensaio universal Instron 3382

Fonte: [TecMetal]

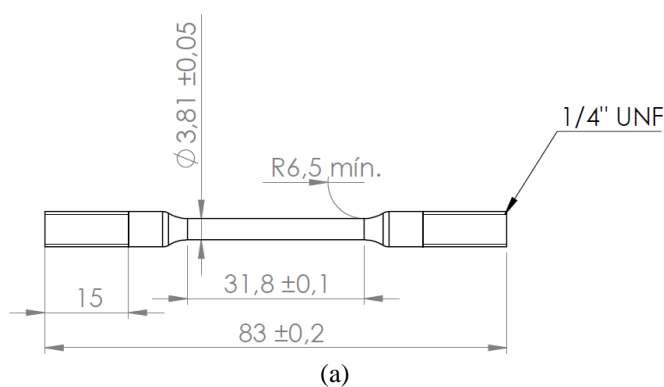


Figura 4.10 - (a) Desenho cp conforme norma ASTM 390. (b) Cp usinado

Fonte: [TecMetal]

4.4.4 Tenacidade ao Impacto Charpy do UNS S39274

De acordo com as descrições mencionadas no item 4.4.3, foram usinados Cp's (em duplicata) para os ensaios de impacto Charpy na direção longitudinal do tubo (Figura 4.8b) com dimensões finais ($55 \times 10 \times 7,5 \text{ mm}^3$) e entalhe em V. A Figura 4.11a mostra o desenho do Cp a ser usinado de acordo com as normas ASTM 370/18 e ASTM E23 [44, 45], já a Figura 4.11b

mostra o Cp usinado. Os ensaios foram realizados nas dependências da Tecmetal por meio do equipamento máquina de ensaio universal LOSENHAUSENWERK®, Figura 4.12, com capacidade máxima de 300 J, precisão de $\pm 0,5$ J e temperatura de -46°C . Esta temperatura de ensaio de impacto foi escolhida porque é a adotada em normas de especificação dos aços duplex e superduplex [70].

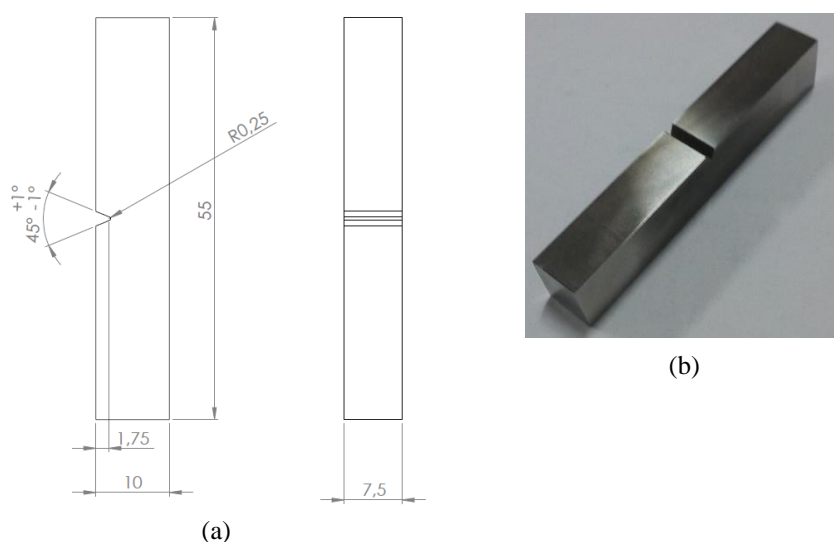


Figura 4.11 - (a) Desenho Cp conforme normas ASTM 370/18 e E23
(b) Cp usinado

Fonte: [TecMetal]



Figura 4.12 - Máquina de ensaio universal LOSENHAUSENWERK

Fonte: [TecMetal]

4.5 Ensaio de Corrosão Localizada do UNS S39274

4.5.1 Ensaio de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica – PERC ou DL-EPR

Usado para avaliação da sensibilização dos aços inoxidáveis, o ensaio de corrosão de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC ou DL-EPR) foi realizado no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos – LABMETT, da Universidade Federal Fluminense - UFF, Campus de Niterói, RJ. O equipamento utilizado para realização do ensaio foi um potenciostato galvanostato μ Autolab[®]Type III. A Figura 4.13 mostra o equipamento e a célula eletrolítica montada.



Figura 4.13 - Potenciostato galvanostato μ Autolab.
1- Calomelano saturado. 2-Eletrodo de trabalho
(amostra). 3-Contra-eletrodo (platina)

Fonte: Próprio autor

Antes da realização do ensaio, foi preparado cada eletrodo de trabalho correspondente às seguintes amostras: CR, CR ENV 475-12, CR SOL 1150-40, CR SOL 1150-40 ENV 475-12 (dimensões 10 x 10 x 7 mm³), totalizando 4 amostras, Figura 4.14.



Figura 4.14 - Eletrodos de trabalho

Fonte: Próprio autor

Para o preparo do eletrodo de trabalho foi feito um sulco longitudinal no centro de cada amostra, neste foi fixado, por pressão, um fio rígido de cobre. Em seguida, o conjunto foi acomodado em um anel de PVC de 20 mm de diâmetro e 14 mm de espessura. Logo depois, embutido em resina de cura a frio. A superfície de cada amostra que ficou em contato com o eletrólito foi lixada com lixas de granas 180/220/320 até 1200 e polida na presença de água, detergente neutro e alumina com granulometria média 0,05 μm . Após foi lavada com água e álcool etílico e seco em ar quente. Com o intuito de evitar a corrosão por frestas, recobriu-se com esmalte incolor as laterais do eletrodo em contato com a resina formando uma janela. A solução de ensaio sugerida por Alvarez *et al.* (2017) para o UNS S39274 foi constituída de 2,5M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) + 0,02M de tiocianato de potássio (KSCN) + 1,0M de cloreto de sódio (NaCl) [41]. Foram usados 250 ml da solução para cada amostra e a montagem da célula eletrolítica foi da seguinte forma: o eletrodo de referência de calomelano saturado (azul) na frente da amostra, o da amostra (vermelho) e por último o contra-eletrodo de platina (preto). Então, aguardaram-se 15 minutos para estabilizar e em seguida iniciou-se o ensaio com uma varredura desde o potencial de circuito aberto ($\sim 0,4V_{\text{SCE}}$), aumentando-se no sentido anódico com uma taxa de $1\text{mV}_{\text{SCE}}/\text{s}$ até $0,3V_{\text{SCE}}$. Por fim, a varredura foi invertida no sentido catódico até atingir o valor inicial do potencial de circuito aberto.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na sequência serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho referentes às propriedades mecânicas de microdureza Vickers, dureza Vickers, tração uniaxial, impacto Charpy, bem como ao ensaio de corrosão. Posteriormente a caracterização microestrutural e a quantificação da fração volumétrica das fases encontradas no material de estudo.

A Tabela 5.1 mostra as propriedades mecânicas de dureza e microdureza Vickers, limite de escoamento (σ_{LE}), limite de resistência (σ_{LR}), alongamento (%) e energia de impacto absorvida do UNS S39274 estudado nesta tese, na condição Como Recebido (deformado) e Como Recebido Solubilizado à 1150° por 40 minutos. Esses resultados foram publicados recentemente em um artigo científico [69].

Tabela 5.1 - Propriedades mecânicas do UNS S39274 na condição CR e CR SOL 1150-40

Amostra	Propriedades Mecânicas						
	Dureza Vickers (HV10)	Microdureza Vickers (HV0,025)		σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Along. (%)	Energia Absorvida (J)
		Ferrita (α)	Austenita (γ)				
CR	344 ± 7	323 ± 20	331 ± 16	960 ± 19	1007 ± 10	17,7 ± 10	170,5 ± 2,1
CR SOL 1150-40	279 ± 2	273 ± 11	246 ± 10	639 ± 10	829 ± 6	31,9 ± 4	165,5 ± 19,1

Fonte: [69]

5.1 Análise da Microdureza Vickers do UNS S39274

Visando avaliar o efeito da solubilização na microestrutura do AISD analisou-se a microdureza de cada uma das fases, ferrita e austenita. Assim, a Figura 5.1 mostra o comportamento das curvas da Microdureza Vickers em função do Tempo de Tratamento Térmico da fase ferrita e da fase austenita do UNS S39274 CR e envelhecido à 400°C até 12

horas. É possível observar que a ferrita tem aumento significativo na sua dureza nas primeiras 12 horas atingindo um valor em torno de 389 (± 6) HV.

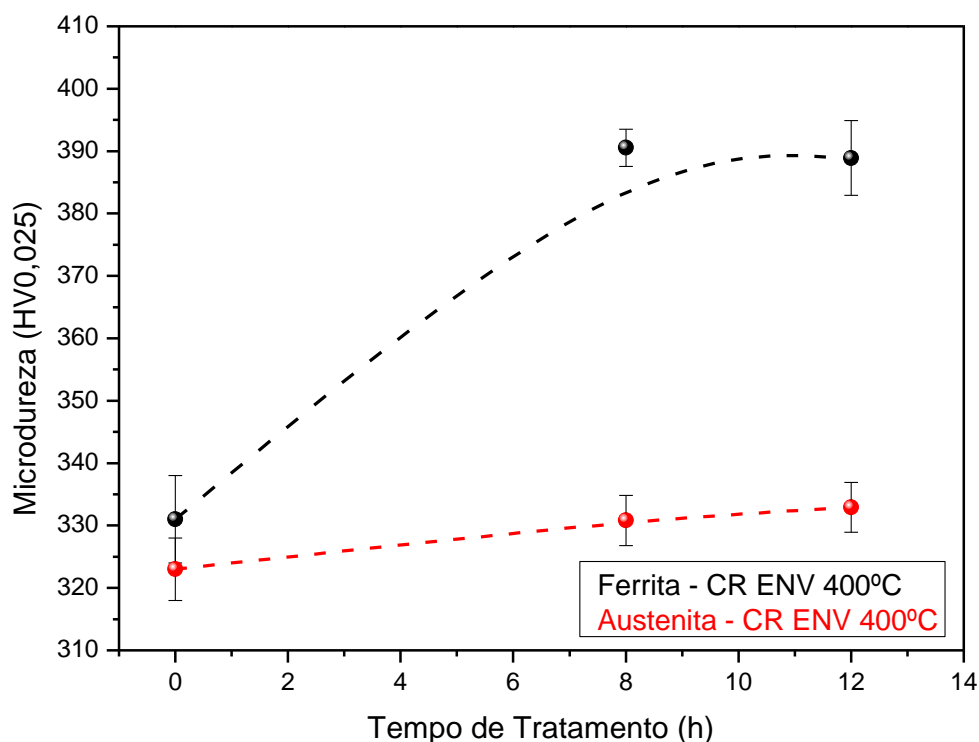


Figura 5.1 - Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecido à 400°C

Fonte: Próprio autor

Esse aumento na microdureza da ferrita está associado à formação da fase alfa linha que precipita, preferencialmente, na matriz ferrítica durante o processo de envelhecimento das amostras à 400°C por meio da decomposição espinodal [6, 16, 18, 27]. Já a microdureza da austenita, observa-se que praticamente não sofreu variação. Isso indica que a fase austenita permaneceu inalterada durante o processo de envelhecimento.

Esse comportamento de um aumento na microdureza da ferrita e uma tendência na estabilidade da austenita em amostras de aço inoxidável duplex (AID) envelhecidas à baixa temperatura (350°C – 500°C) foi reportado por Chandra et al. (2010) [56]. Neste trabalho

destacaram que, amostras do AID S32205 envelhecidas isotermicamente na região de 400°C, apresentaram um aumento na microdureza da ferrita, enquanto a microestrutura da austenita praticamente não foi alterada. Neste mesmo sentido, Hättestrand et al. (2009), Moura et al. (2008) [57] e Della Rovere et al. (2013) [58] sugerem que a austenita permaneceu substancialmente inalterada e não foi afetada pelo tratamento térmico de envelhecimento em de 400°C. Resultados que corroboram com os que foram encontrados neste trabalho de tese.

Já a Figura 5.2 mostra o comportamento das curvas da Microdureza Vickers em função do Tempo de Tratamento Térmico das fases ferrita e austenita do UNS S39274 CR SOL 1150-40 ENV à 400°C até 12 horas.

Mais uma vez observa-se que a microestrutura da ferrita foi modificada, pois, nas primeiras 12 horas ocorre um considerável aumento na sua microdureza chegando-se ao valor em torno de 482 (± 5) HV. Por outro lado, a austenita tende a permanecer estável indicando que sua microestrutura não sofreu alteração durante o tratamento térmico.

Como o material foi solubilizado à 1150°C por 40 minutos e resfriado rapidamente em água à temperatura ambiente, isso contribuiu para a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) na matriz ferrítica. Assim, o aumento significativo na microdureza da ferrita para o material CR SOL 1150-40 ENV à 400°C até 12 horas pode estar associado, não somente à precipitação de alfa linha, mas também devido a presença de Cr_2N na ferrita, conforme observado na imagem de MEV do material estudado nesta mesma condição.

Porém, apesar desses comportamentos terem sido observados em trabalhos apresentados, por exemplo, por Bettini et al. (2013), Lacerda et al. (2015), Della Rovere et al. (2013) e Tavares et al. (2005) [59], o tema ainda é controverso.

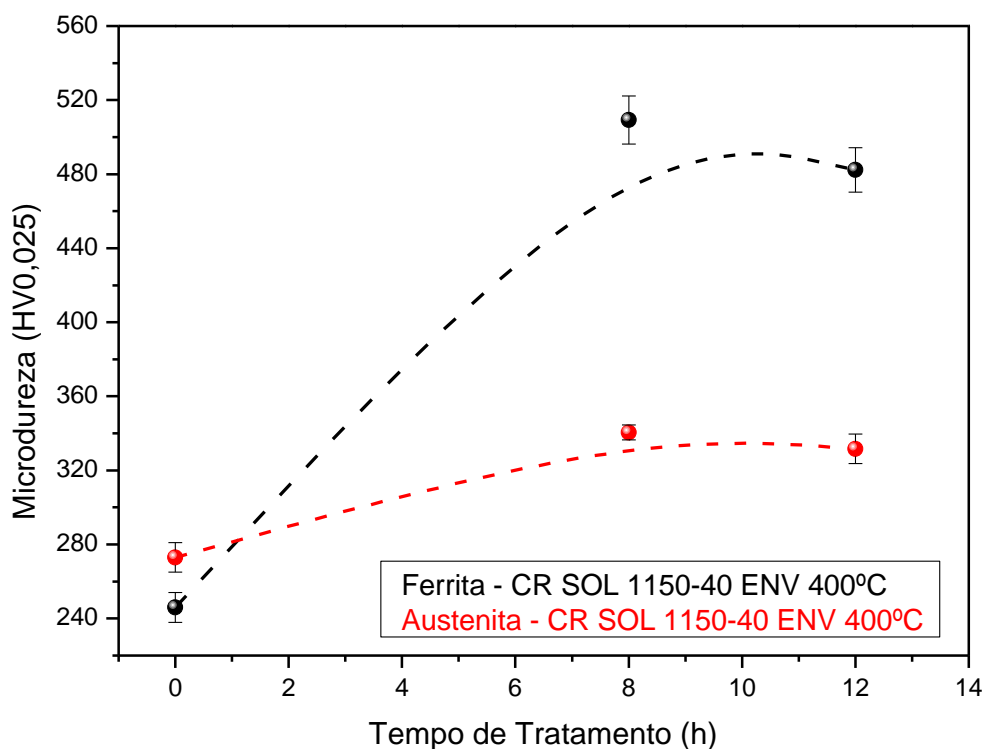


Figura 5.2 - Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecido à 400°C

Fonte: Próprio autor

A temperatura de tratamento térmico à 475°C é a mais pronunciada pela literatura porque promove a fragilização dos aços inoxidáveis duplex e superduplex e melhora a cinética da precipitação da fase deletéria alfa linha promovendo nesses materiais diminuição nas suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Diante disso, também foi estudado o comportamento da microdureza da ferrita e da austenita em amostras do UNS S39274 nessa temperatura nas condições CR ENV 475°C e CR SOL 1150-40 ENV 475°C. Assim, a Figura 5.3 mostra o comportamento da microdureza da ferrita e da austenita na condição CR ENV à 475°C até 12 horas.

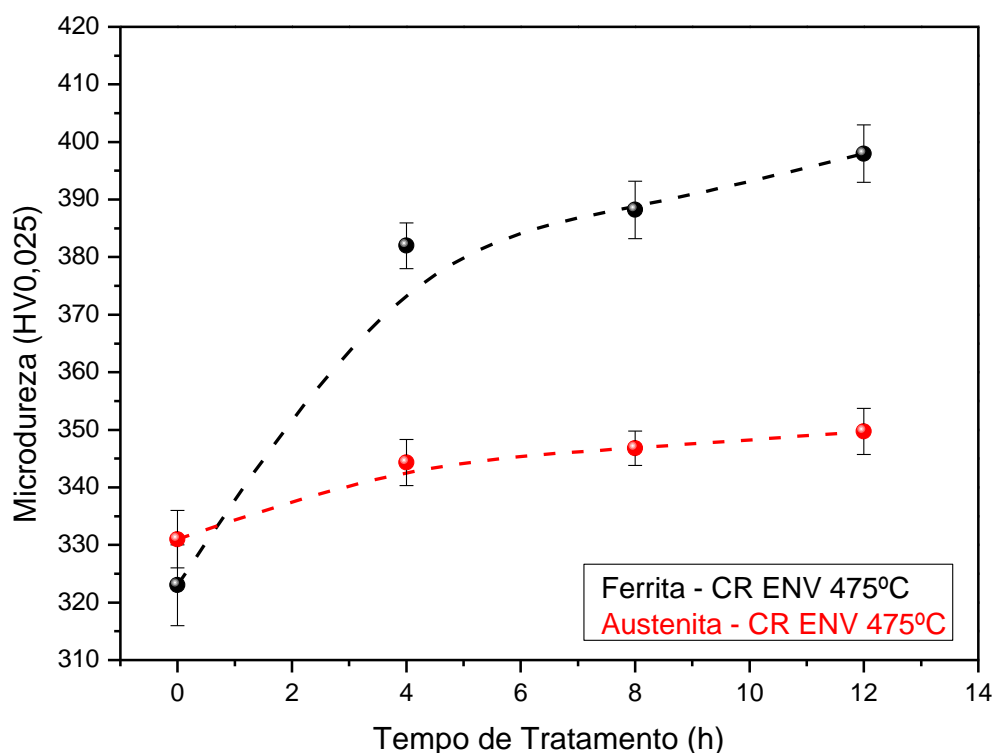


Figura 5.3 - Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecido à 475°C

Fonte: Próprio autor

Como esperado, houve mudança na microestrutura da ferrita visto que sua microdureza teve um aumento substancial nas primeiras 12 horas de envelhecimento atingindo cerca de 398 (± 5) HV. Já a microdureza relacionada à austenita, é possível observar que sua microestrutura praticamente não foi afetada e tendeu a uma estabilidade.

Esses resultados são consistentes com os resultados apresentados por Lo e Lai (2010) [60] que estudaram o comportamento de um aço inoxidável duplex envelhecido na região de 475°C por até 1800 horas. Os autores atribuíram o aumento no endurecimento da ferrita à decomposição espinodal que favoreceu sua fragilização.

Por outro lado, a microdureza da austenita quase não teve endurecimento permanecendo inalterada. Neste mesmo sentido, Weng et al. (2004) [61] estudaram o efeito do tratamento térmico na microdureza Vickers da ferrita e da austenita em amostras do aço duplex S31803 envelhecidos nas temperaturas de 475°C e 500°C. Enquanto a microdureza da ferrita aumentou, sobretudo em 475°C, sugerindo sua fragilização; a microdureza da austenita manteve-se aproximadamente constante.

Dada a importância do tratamento térmico para os AISD à 475°C, a Figura 5.4 mostra o comportamento da microdureza da ferrita e da austenita na condição CR ENV à 475°C por até 200 horas. Pode-se observar nitidamente que houve um aumento bastante significativo na microdureza da ferrita do material tratado isotermicamente à 475°C. Em 12 horas a microdureza da matriz ferrítica atingiu 398 (± 5) HV e em 200 horas esse valor chegou a 483 (± 8) HV, portanto uma variação em torno de 85 HV.

Como o material foi submetido à temperatura de fragilização por um longo período pode ter havido uma potencialidade na cinética para precipitação da fase alfa linha por meio da decomposição espinodal promovendo um aumento na microdureza da ferrita. Já para a microdureza da austenita até 200 horas há um indicativo de que sua microestrutura não foi afetada, pois permaneceu quase que inalterada. Esses resultados são coerentes com os apresentados por Tavares et al. (2001, 2005, 2012), Wasserman et al. (2010), Pardal et al. (2015), Moura et al. (2008) e Lo e Lai (2010).

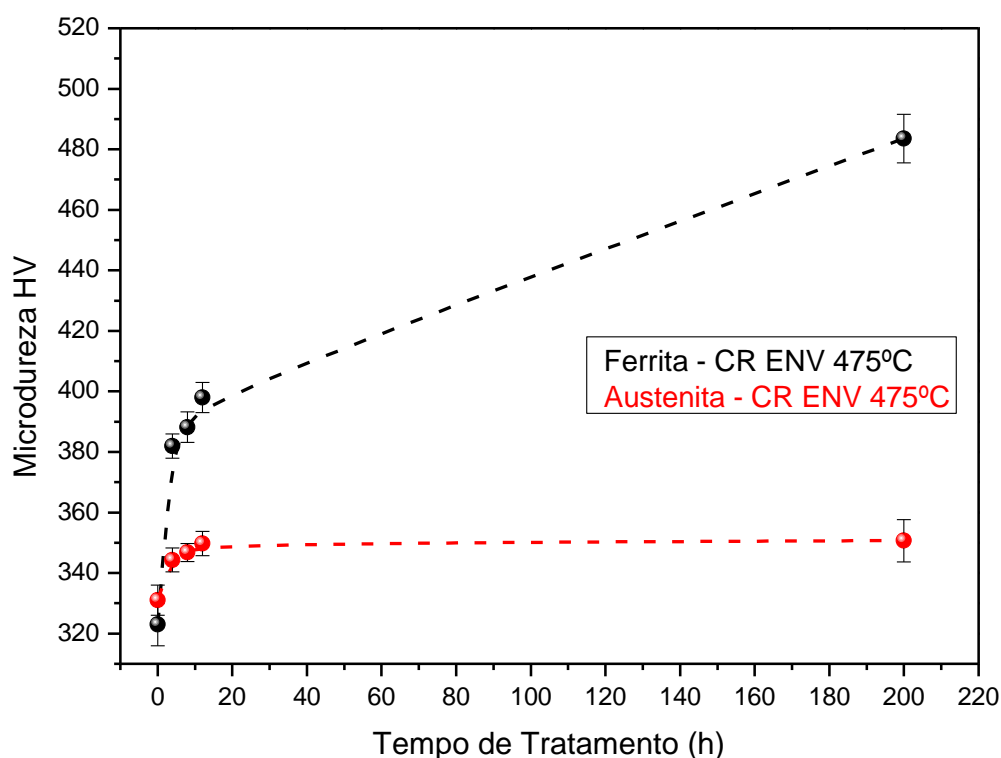


Figura 5.4 - Microdureza da ferrita e da austenita até 200 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecido à 475°C

Fonte: Próprio autor

Já a Figura 5.5 mostra o comportamento da microdureza da ferrita e da austenita das amostras do UNS S39274 na condição CR SOL ENV até 12 horas de envelhecimento térmico à 475°C. Como pode ser observado, o comportamento da microdureza da austenita, assim como na condição CR ENV à 475°C, não é afetada tendendo a uma estabilidade. Por outro lado, a microdureza da ferrita sofre um aumento atingindo cerca de 434 (± 5) HV.

Essa mudança na microestrutura da ferrita está associada, não somente ao mecanismo de precipitação de alfa linha, mas também à formação de nitretos de cromo presentes na matriz ferrítica. Esse mesmo comportamento foi observado por Tavares et al. (2005), Moura et al. (2008) e Weng et al. (2004) em outros aços austeno-ferríticos [61].

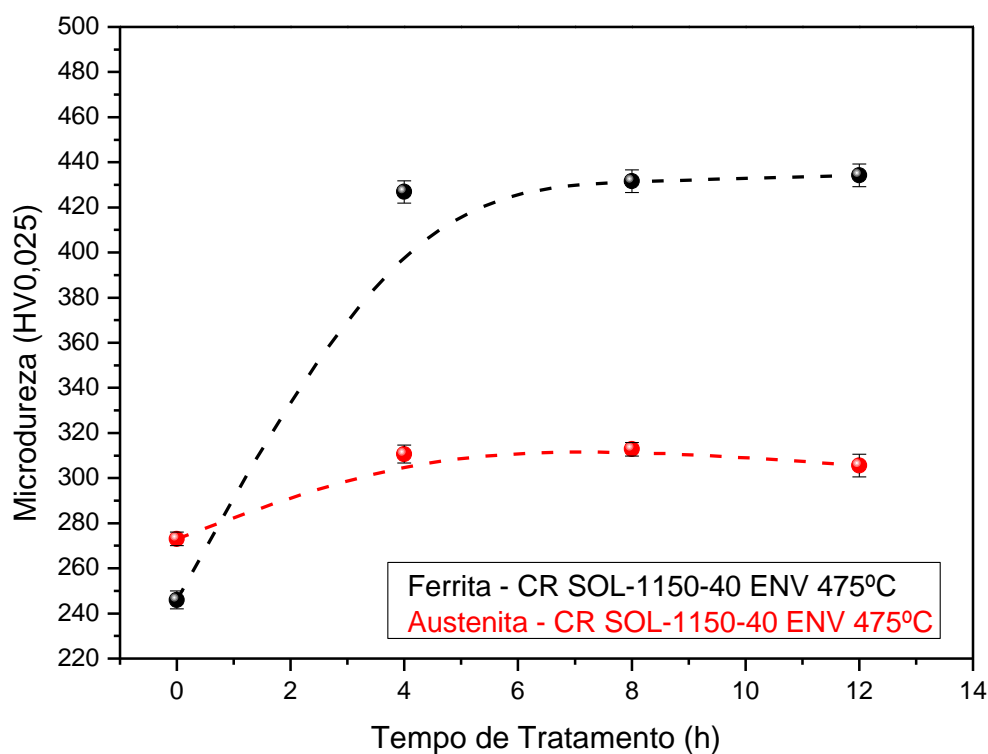


Figura 5.5 - Microdureza da ferrita e da austenita até 12 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Solubilizado e Envelhecido à 475°C

Fonte: Próprio autor

Neste sentido, o comportamento da microdureza da ferrita e da austenita na condição CR SOL1150-40 ENV à 475°C por até 200 horas também foi estudado. Assim, a Figura 5.6 mostra que a microdureza da ferrita sofreu um aumento, possivelmente associado à precipitação de alfa linha e a formação de nitretos de cromo, chegando a 448 (± 11) HV até 200

horas de envelhecimento. Já a microdureza da austenita manteve-se praticamente inalterada indicando que sua microestrutura não sofreu mudança. Esses comportamentos se assemelham com os trabalhos apresentados por Moura et al. (2008), Lo e Lai (2010), Weng et al. (2004).

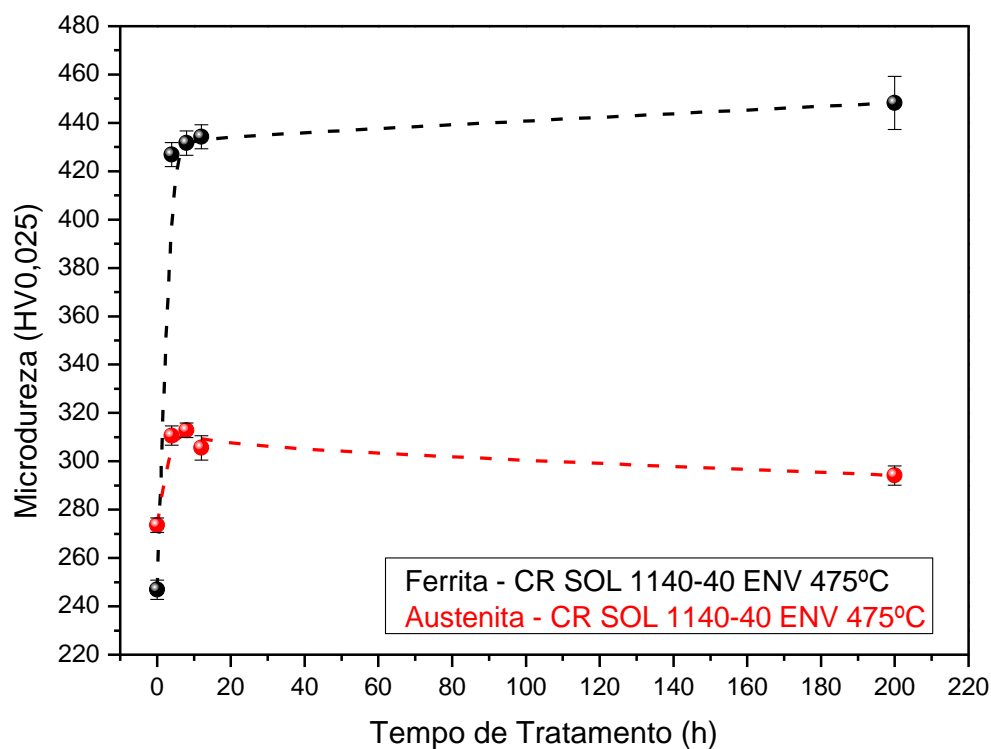


Figura 5.6 - Microdureza da ferrita e da austenita até 200 horas de tratamento térmico para o UNS S39274 na condição Solubilizado e Envelhecido à 475°C

Fonte: Próprio autor

5.2 Análise da Dureza Vickers do UNS S39274

Visando avaliar o efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento e comparar com a condição deformada a Dureza Vickers também foi realizada em amostras do UNS S39274 nas condições CR e CR SOL 1150-40 envelhecidos na temperatura de 400°C até 12 horas e à 475°C até 200 horas.

Assim, a Figura 5.7 mostra o comportamento da Dureza Vickers em função do Tempo de Tratamento térmico do UNS S39274 nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 à 400°C até 12 horas de envelhecimento.

Conforme esperado, o valor da dureza do material estudado na condição CR ENV foi maior em comparação com a dureza do mesmo material na condição CR SOL 1150-40 ENV em até 12 horas de tratamento térmico à 400°C. Na condição CR ENV-400, em até 12 horas, a dureza aumentou atingindo o valor de 354 (± 5) HV. Já para a condição CR SOL 1150-40 ENV-400 o aumento da dureza foi de 302 (± 7) HV.

Esses resultados estão em coerência com outros estudos [27, 29, 34, 36, 55, 58] que também apontam um aumento na dureza de aços inoxidáveis envelhecidos isotermicamente na região de 400°C à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico desses materiais.

Essa alteração na dureza é atribuída, entre outros fatores que serão destacados posteriormente, ao empobrecimento de cromo em regiões nanométricas na matriz ferrítica devido à decomposição espinodal resultando na precipitação da fase alfa linha apontada como a principal fonte de endurecimento e fragilização dos aços inoxidáveis duplex e superduplex.

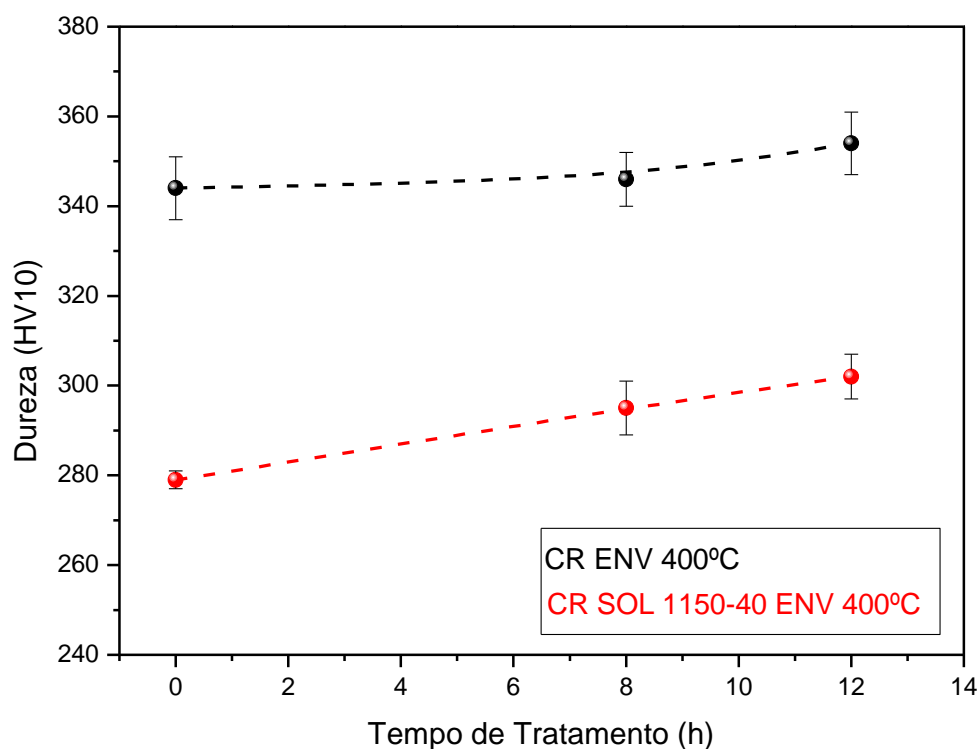


Figura 5.7 - Dureza do UNS S39274 nas condições: Como Recebido e Solubilizado e Envelhecidos à 400°C até 12 horas de tratamento térmico

Fonte: Próprio autor

Para estudar o comportamento da Dureza Vickers em função do Tempo de Tratamento térmico do UNS S39274 CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV à 475°C, até 12 horas,

foram plotadas as curvas apresentadas na Figura 5.8. Em 475°C, temperatura de fragilização dos AISD, ocorreu um aumento mais significativo na dureza nessa temperatura do que em 400°C, como esperado. Logo, na condição CR ENV-475 a dureza foi de 352 (± 9) HV, já na condição CR SOL 1150-40 ENV-475 a dureza foi de 327 (± 8) HV.

Tavares et al. (2012) estudaram a variação da dureza em função do tempo de tratamento térmico à 475°C em amostras do AISD S32760. Nas primeiras 12 horas observaram um aumento na dureza do material possivelmente associado à precipitação de uma fase extremamente fina, rica em Cr (α'), decorrente da decomposição espinodal.

Neste mesmo sentido, Pardal et al. (2015) destacam um aumento significativo da dureza em amostras do S32760 envelhecidas à 475°C por até 24 horas, no material deformado (mais perceptível) e no material solubilizado. Os autores atribuíram esse endurecimento à decomposição espinodal na matriz ferrítica resultando na fase alfa linha.

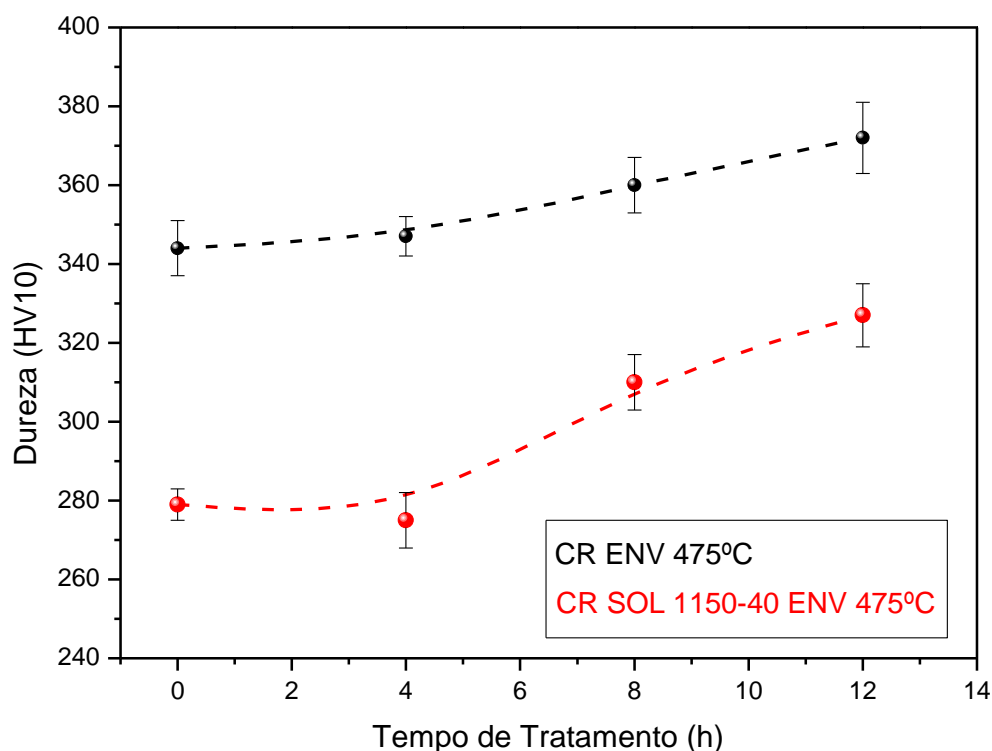


Figura 5.8 - Dureza do UNS S39274 nas condições: Como Recebido e Solubilizado e Envelhecidos à 475°C até 12 horas de tratamento térmico

Fonte: Próprio autor

Neste mesmo sentido, a Figura 5.9 mostra o comportamento da Dureza Vickers em função do Tempo de Tratamento térmico do UNS S39274 CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV

à 475°C envelhecido até 200 horas. Neste caso, a dureza dos materiais, CR ENV-475 e CR SOL 1150-40 ENV-475, atinge os valores de 345 (± 7) HV e 310 (± 9) HV, respectivamente.

De maneira geral, a dureza das amostras, tanto no envelhecimento térmico à 400°C até 12 horas, quanto no envelhecimento térmico à 475°C até 200 horas, aumentou. Esse aumento foi mais evidente para o material na condição CR ENV do que para o material na condição CR SOL 1150-40 ENV.

O UNS S39274 estudado neste trabalho passa pelo processo de deformação a frio durante sua fabricação. Assim, durante esse processo ocorre o armazenamento de energia na forma de defeitos na rede cristalina como lacunas, planos de escorregamento e linhas de discordância. Fatores que contribuem para acelerar a cinética de formação da fase alfa linha [1, 39].

Contudo, a precipitação da fase nanométrica alfa linha contribui substancialmente no aumento da dureza dos aços inoxidáveis duplex e superduplex porque age obstruindo a movimentação das linhas de discordância [37, 56] promovendo a fragilização desses materiais. Esse processo torna-se muito mais rápido e intenso na região de 475°C [58].

A deformação a frio contribui para o aumento na dureza dos AISD's. Renton et al. (2011) [61] estudaram o efeito da deformação a frio em amostras do aço superduplex S39274. Verificaram que a dureza do material aumentou à medida que evolui a taxa de deformação. Então, para até 16% de deformação obtiveram uma dureza média de 361 HV, quase a dureza máxima (363 HV) definida pelo fornecedor do material.

Pardal et al. (2015) também observaram um aumento na dureza de amostras do aço superduplex S32760 previamente deformadas e solubilizadas (1070°C por 40 minutos e resfriadas em água) e, posteriormente, envelhecidas em 475°C por até 24 horas. Assim, para as amostras Deformadas obtiveram uma dureza média de 562 HV e para as amostras Solubilizadas e Envelhecidas a dureza média foi de 394 HV.

Esses fatores fornecem indícios que explicam o porquê a dureza do material estudado neste trabalho ser mais pronunciada na condição CR ENV do que na condição CR SOL 1150-40 ENV.

Por outro lado, Fontes et al. (2011) estudaram amostras do aço superduplex S32520 solubilizadas e envelhecidas em 475°C por até 1032 horas. Nesse trabalho os autores constataram um aumento gradual da dureza observando um pico máximo de dureza média, em 24 horas de envelhecimento, no valor de 490 HV.

Tal comportamento sugeriu que a precipitação da fase alfa linha foi saturada. Para longos períodos de envelhecimento à 475°C os autores relatam que a dureza do material tende a manter-se estável. Para 1032 horas de envelhecimento a dureza média diminuiu para 480 HV.

Neste sentido, a Figura 5.8 (Pág. 85) apresenta uma dureza máxima obtida até 12 horas de envelhecimento à 475°C, tanto na condição CR ENV 475°C (372 (\pm 9) HV), quanto na condição CR SOL 1150-40 ENV 475°C (327 (\pm 8) HV). Então, para o período até 200 horas de envelhecimento a dureza diminuiu com tendência a uma estabilidade, tanto para o material na condição CR ENV, quanto para a condição CR SOL 1150-40 ENV atingindo, respectivamente, 345 (\pm 7) HV e 310 (\pm 9) HV.

Esse comportamento da dureza para longos períodos de envelhecimento à 475°C pode estar associado ao processo de recuperação que muda a densidade e redistribuição dos defeitos na rede cristalina. A redistribuição de elementos como Cr, Mo, Ni e N por difusão indica perda de coerência dos precipitados de alfa linha impedindo o aumento na dureza do material [29, 49, 54, 59].

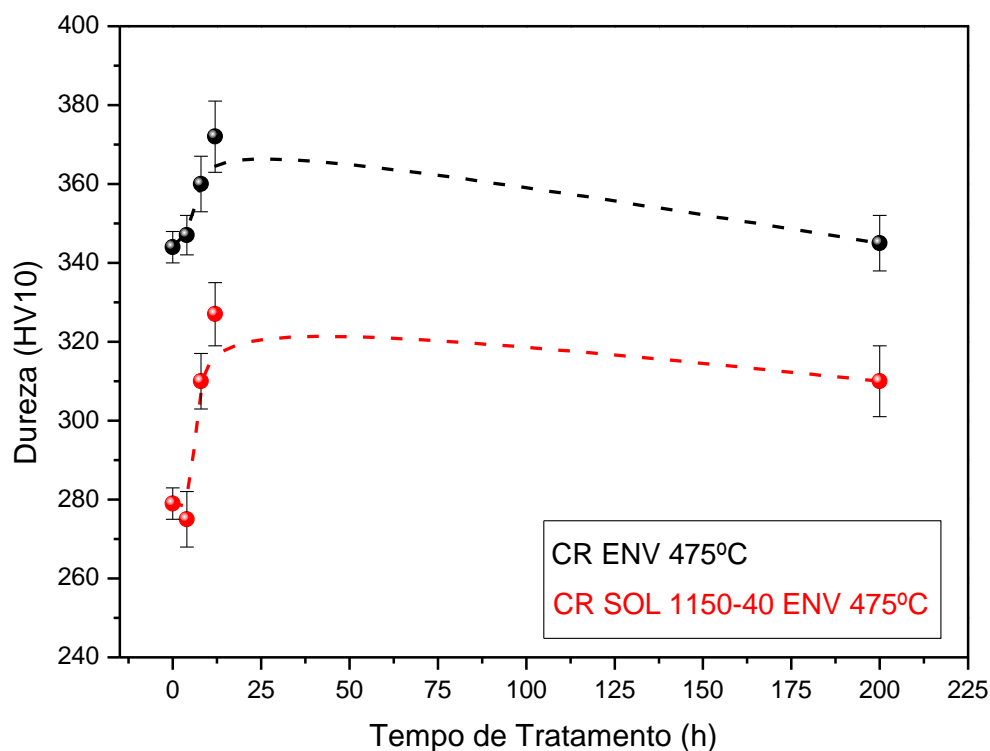


Figura 5.9 - Dureza do UNS S39274 nas condições: Como Recebido e Solubilizado e Envelhecidos à 475°C até 200 horas de tratamento térmico

Fonte: Próprio autor

5.3 Análise da Tração Uniaxial do UNS S39274

Foram realizados ensaios mecânicos de tração uniaxial em corpos de prova do UNS S39274 nas seguintes condições: CR, CR ENV 475-4, CR ENV 475-8, CR ENV 400-8, CR ENV 400-12, CR SOL 1150-40, CR SOL 1150-40 ENV 475-4, CR SOL 1150-40 ENV 475-8, CR SOL 1150-40 ENV 400-8, CR SOL 1150-40 ENV 400-12, totalizando 10 cp's.

A partir das curvas de Tensão Nominal em função da Deformação Nominal para essas condições foi possível determinar algumas propriedades mecânicas do ensaio de tração como tensão limite de escoamento (σ_{LE}), tensão limite de resistência (σ_{LR}) e alongamento (A%). Desse modo, a Tabela 5.2 sintetiza essas propriedades para amostras envelhecidas em 475°C para a condição CR.

Tabela 5.2 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR e envelhecidas à 475°C

Amostra	Propriedades Mecânicas		
	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
CR (Deformado)	960 ± 19	1007 ± 10	17,7 ± 10
CR ENV 475-4	1059 ± 8	1113 ± 2	17,0 ± 5
CR ENV 475-8	1062 ± 9	1111 ± 2	16,5 ± 4

Fonte: Próprio autor

É sintetizado na Tabela 5.3 as propriedades mecânicas de tração para amostras envelhecidas em 475°C para a condição SE.

Tabela 5.3 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40 e envelhecidas à 475°C

Amostra	Propriedades Mecânicas		
	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
CR SOL 1150-40	639 ± 10	829 ± 6	31,9 ± 4
CR SOL 1150-40 ENV 475-4	879 ± 9	1040 ± 2	26,0 ± 3
CR SOL 1150-40 ENV 475-8	876 ± 10	1111 ± 7	24,0 ± 2

Fonte: Próprio autor

Neste mesmo sentido, as Tabelas 5.4 e 5.5, mostram propriedades mecânicas de tração para amostras envelhecidas em 400 °C para as condições CR e CR SOL 1150-40 ENV, respectivamente.

Tabela 5.4 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR e envelhecidas à 400°C

Amostra	Propriedades Mecânicas		
	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
CR (Deformado)	960 ± 19	1007 ± 10	17,7 ± 10
CR ENV 400-8	1002 ± 9	1043 ± 8	17,0 ± 5
CR ENV 400-12	995 ± 8	1054 ± 8	16,8 ± 2

Fonte: Próprio autor

Tabela 5.5 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40 e envelhecidas à 400°C

Amostra	Propriedades Mecânicas		
	σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
CR SOL 1150-40	639 ± 10	829 ± 6	31,9 ± 14
CR SOL 1150-40 ENV 400-8	642 ± 7	847 ± 2	31,0 ± 2
CR SOL 1150-40 ENV 400-12	646 ± 9	851 ± 4	30,6 ± 3

Fonte: Próprio autor

É apresentado na Figura 5.10 curvas de Tensão Nominal em função da Deformação Nominal a partir do ensaio de tração uniaxial de amostras do UNS S39274 na condição CR e envelhecidas em 475°C. É possível observar que há um aumento na Tensão na região de 0,02% de Deformação ao passo que o tempo de envelhecimento à 475°C aumenta.

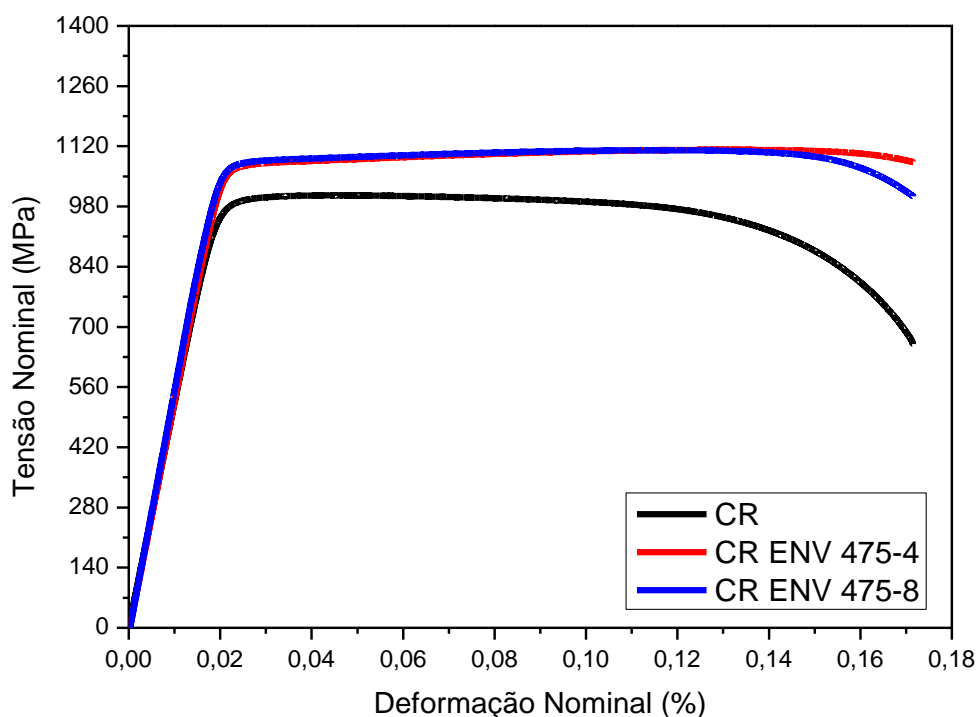


Figura 5.10 - Curvas de Tensão Nominal *versus* Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 475°C

Fonte: Próprio autor

É mostrado na Figura 5.11 curvas de Tensão Nominal em função da Deformação Nominal de amostras do material de estudo na condição CR SOL 1150-40 ENV em 475°C, onde também ocorre um aumento na Tensão na região de 0,02%.

Esses comportamentos corroboram com os resultados apresentados por Wasserman et al. (2010) que estudaram amostras do aço inoxidável duplex UNS S32205 envelhecidos à 475°C.

Já Tavares et al. (2012) [63] também trabalharam com esse mesmo material e observaram, a partir de curvas de tensão nominal em função da deformação nominal, um aumento no limite de escoamento do material conforme o aumento do tempo de envelhecimento térmico à 475°C.

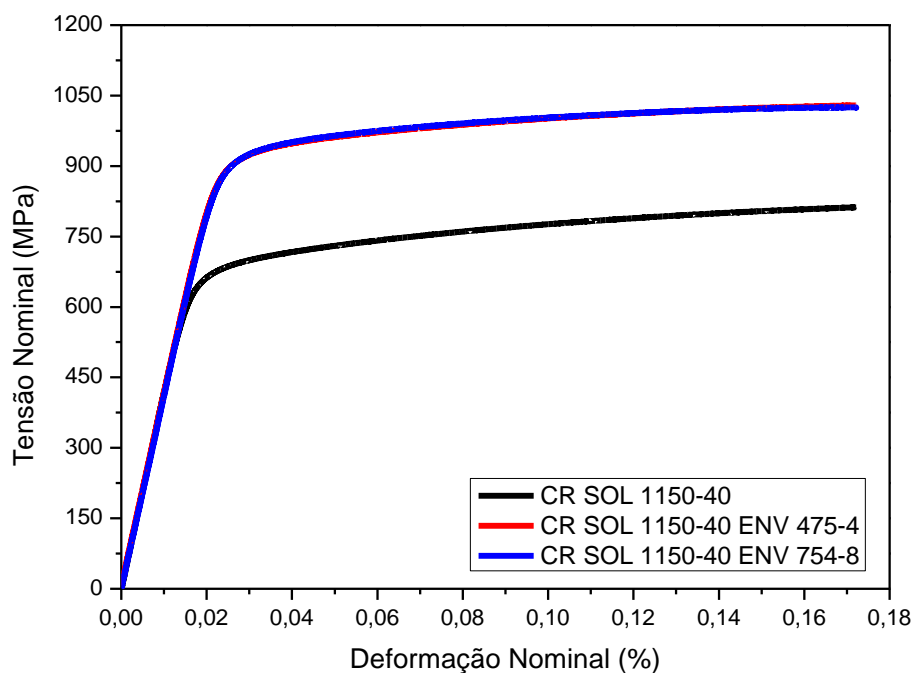


Figura 5.11 - Curvas de Tensão Nominal *versus* Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C

Fonte: Próprio autor

Neste mesmo sentido, as Figuras 5.12 e 5.13 mostram essas características para as condições CR e CR SOL 1150-40, porém em amostras tratadas isotermicamente à 400°C por 8 e 12 horas.

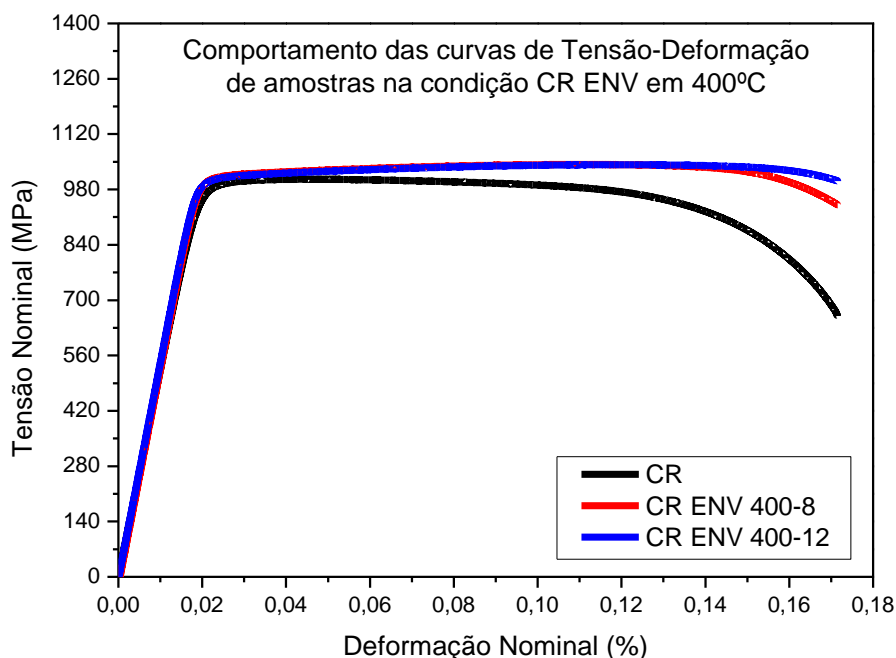


Figura 5.12 - Curvas de Tensão Nominal *versus* Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 400°C

Fonte: Próprio autor

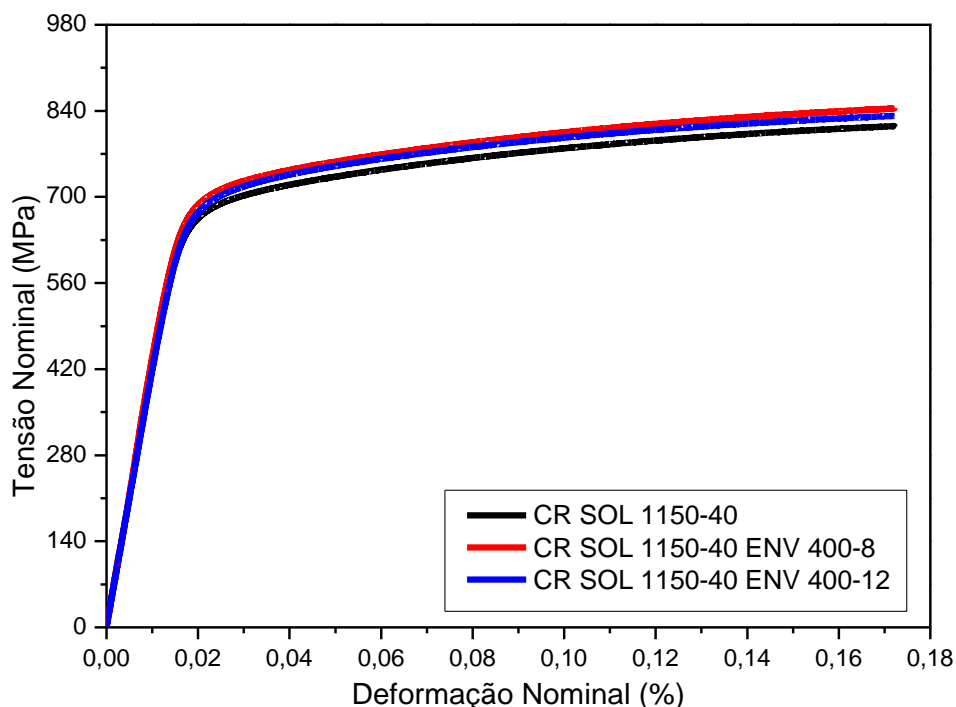


Figura 5.13 - Curvas de Tensão Nominal *versus* Deformação Nominal de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C

Fonte: Próprio autor

A partir das curvas tensão nominal *versus* deformação nominal elencadas acima foi determinado o comportamento das propriedades mecânicas de ensaios de tração como limite de escoamento, limite de resistência e alongamento. Mudanças nessas propriedades em amostras de UNS S39274 envelhecidas à baixas temperaturas (400°C e 475°C) podem ser indícios da precipitação da fase alfa linha nesses materiais [29, 33, 36, 41, 56].

É mostrada na Figura 5.14 o comportamento do limite de escoamento em função do tempo de envelhecimento de amostras do UNS S39274 envelhecidas à 475°C nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV. É possível observar que houve um aumento significativo no limite de escoamento de 960 (± 19) MPa para 1062 (± 9) MPa até 8 horas de envelhecimento térmico na condição CR ENV. Para a condição CR SOL 1150-40 ENV também houve um aumento de 639 (± 10) MPa para 876 (± 11) MPa em amostras tratadas isotermicamente à 475°C até 8 horas.

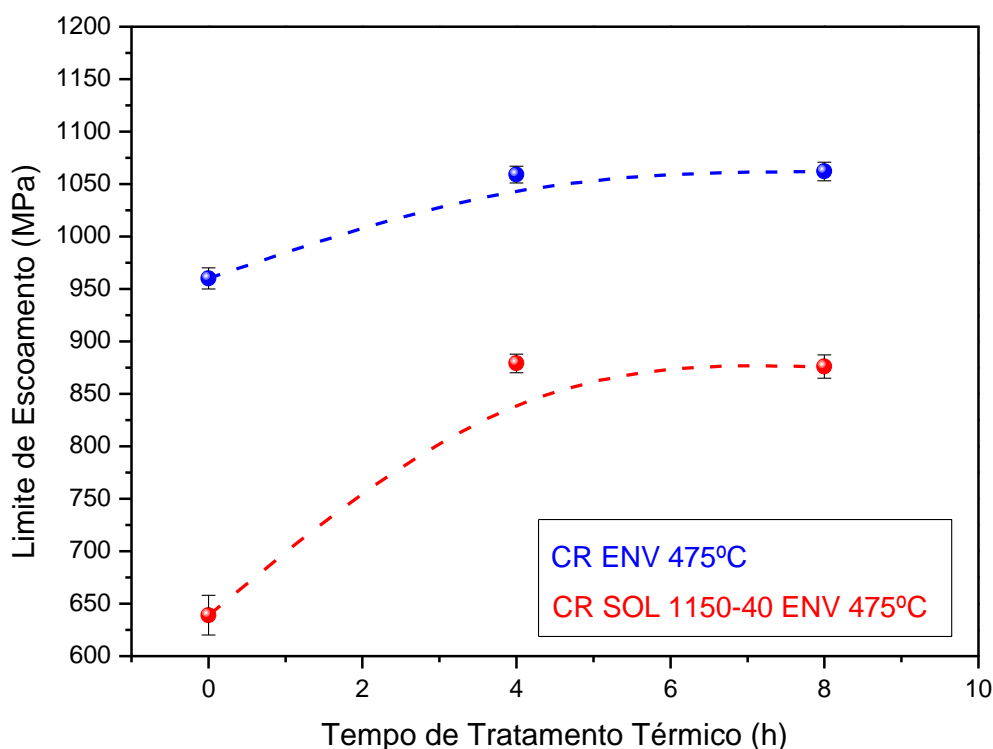


Figura 5.14 - Limite de Escoamento *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C

Fonte: Próprio autor

Esses comportamentos foram elencados por Wasserman et al. (2010) em amostras do UNS S32205 envelhecidos à 475°C por até 8 horas. Também Tavares et al. (2012) destacaram um aumento do limite de escoamento desse mesmo material em amostras envelhecidas nessa mesma temperatura por até 12 horas. Fatores que apontam para a fragilização do material devido a precipitação da fase alfa linha [63].

Na Figura 5.15 é observado o comportamento do limite de escoamento em função do tempo de envelhecimento de amostras do UNS S39274 envelhecidas à 400°C nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV.

Neste caso o limite de escoamento, tanto na condição CR ENV 400°C, quanto na condição CR SOL 1150-40 ENV 400°C, praticamente manteve-se constante indicando que o material quase não sofreu fragilização nessa temperatura de envelhecimento.

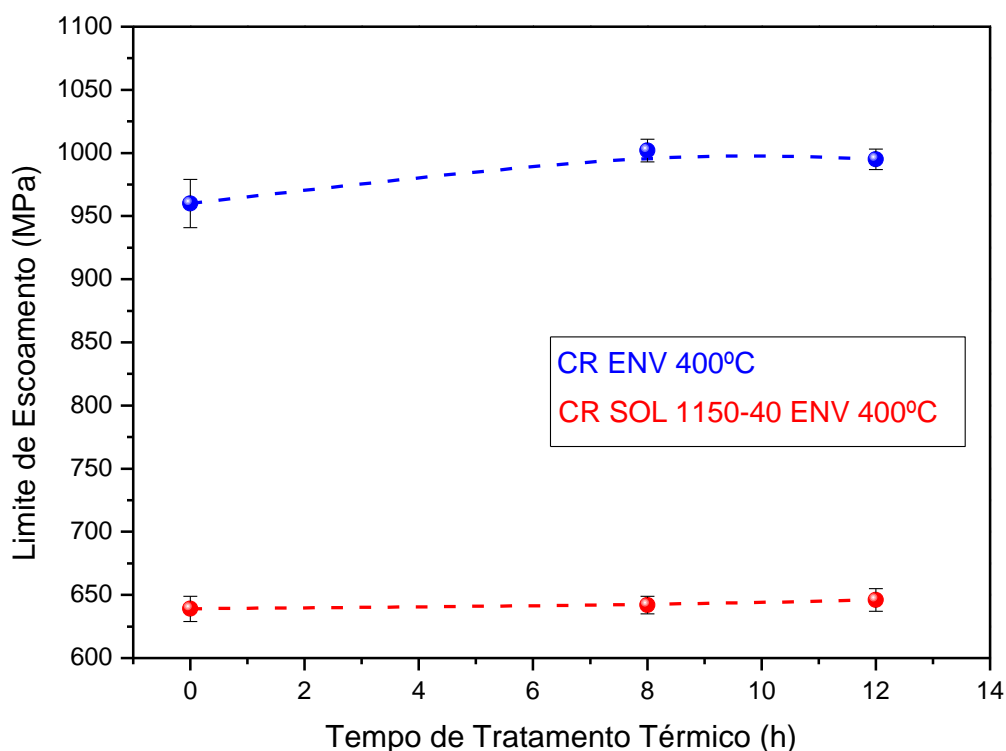


Figura 5.15 - Limite de Escoamento *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C

Fonte: Próprio autor

Assim como o comportamento do limite de escoamento nas amostras do UNS S39274 a partir das curvas de tensão-deformação, também foi estudado o comportamento do limite de resistência em amostras desse aço nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV nas temperaturas de tratamento térmico de 400°C e 475°C.

É apresentado na Figura 5.16 o comportamento do limite de resistência em função do tempo de envelhecimento de amostras do material de estudo envelhecidas à 475°C nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV.

Conforme esperado, tem-se um aumento no limite de resistência, de 1007 (± 10) MPa para 1111 (± 2) MPa, até 8 horas de envelhecimento térmico na condição CR ENV 475°C e de 829 (± 5) MPa para 1037 (± 7) MPa na condição CR SOL 1150-40 ENV 475°C.

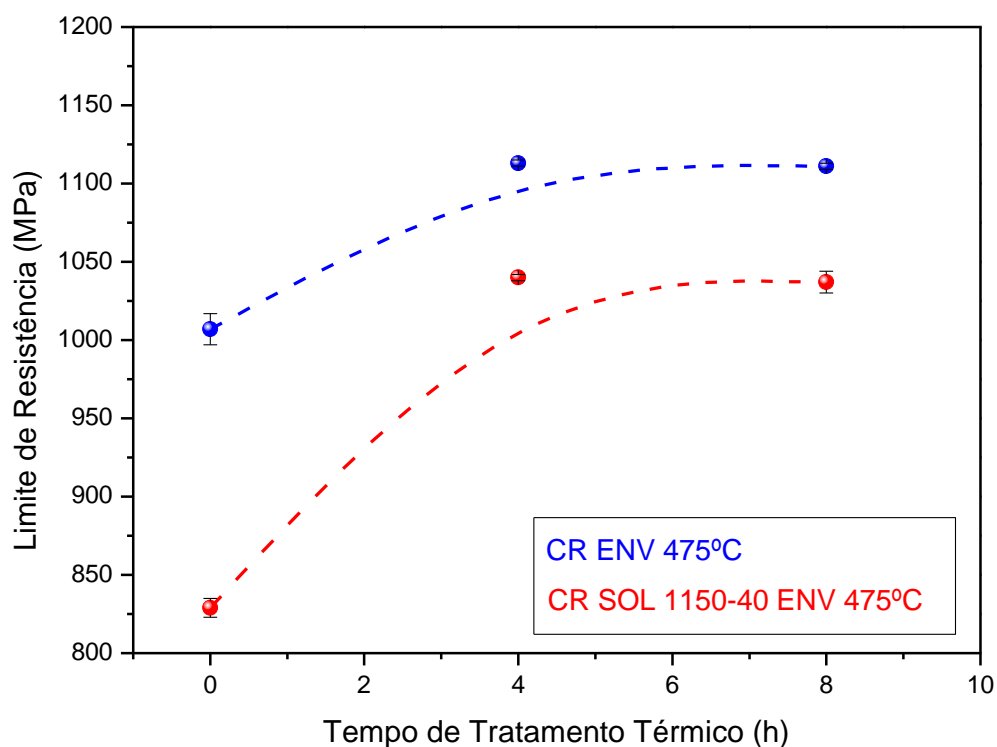


Figura 5.16 - Limite de Resistência *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C

Fonte: Próprio autor

Já o comportamento do limite de resistência em função do tempo de envelhecimento de amostras do UNS S39274 envelhecidas à 400°C nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV é apresentado na Figura 5.17. Pode-se observar que o limite de resistência teve um leve aumento apontando que o material é menos fragilizado nessa temperatura do que em 475°C.

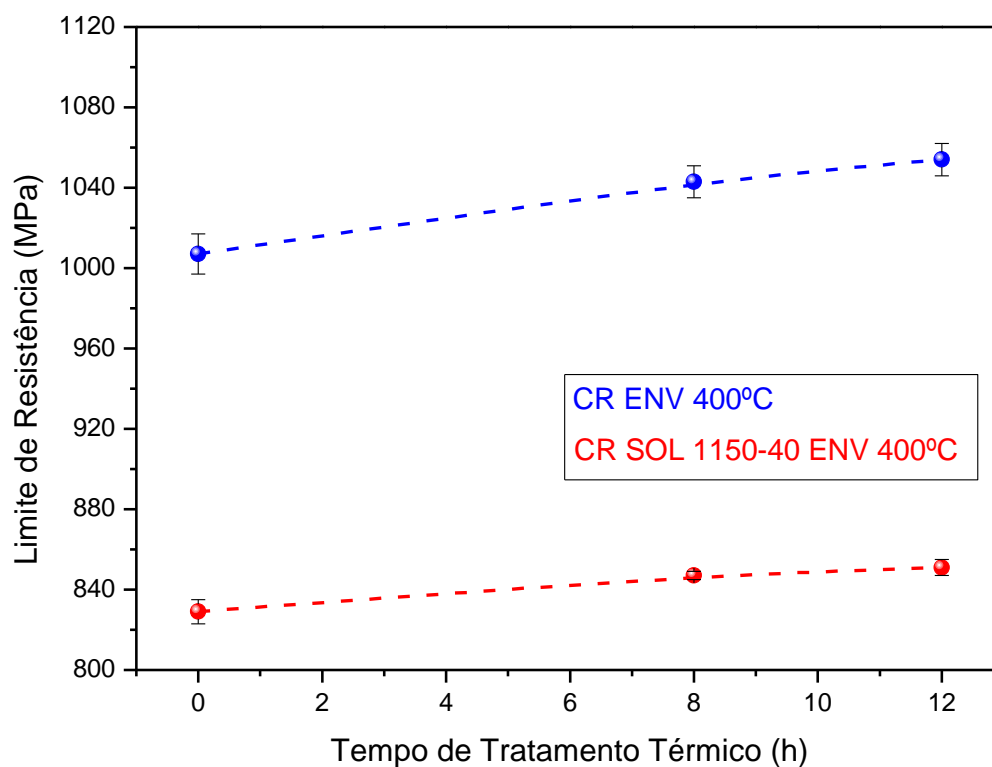


Figura 5.17 - Limite de Resistência *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do AISI S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C

Fonte: Próprio autor

Assim como o comportamento do aumento no limite de escoamento, também houve aumento no limite de resistência, menos significativa em 400°C e mais significativa em 475°C. Fatores que indicam a precipitação da fase alfa linha e consequentemente a fragilização do material.

O aumento no limite de resistência em amostras de aço inoxidável duplex e superduplex com o aumento do tempo de envelhecimento também foram observados por Weng et al. (2004), Wasserman et al. (2010), Fontes et.al (2011) e Tavares et al. (2012). Fator que corrobora com os dados obtidos por meio das propriedades mecânicas de ensaios de tração apresentados neste trabalho.

Uma outra grandeza proveniente dos ensaios de tensão relevante, que pode indicar a fragilização dos aços inoxidáveis duplex e superduplex tratados isotermicamente, é o alongamento. De forma geral, espera-se uma diminuição dessa grandeza em amostras de UNS S39274 submetidas ao envelhecimento em baixas temperaturas como 400°C e 475°C.

Neste sentido, a Figura 5.18 mostra o comportamento do alongamento em função do tempo de tratamento térmico de amostras do UNS S39274 envelhecidas à 475° por até 8 horas nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV.

Como esperado, observa-se que houve uma diminuição, de 17,7 (± 10)% para 16,5 (± 4)%, até 8 horas de envelhecimento térmico na condição CR ENV 475°C e de 31,9 (± 14)% para 24 (± 2)% na condição CR SOL 1150-40 ENV 475°C. Esses resultados corroboram com os observados por Weng et al. (2004), Wasserman et al. (2010), Fontes et al. (2011), Tavares et al. (2012) e Pardal et al. (2015).

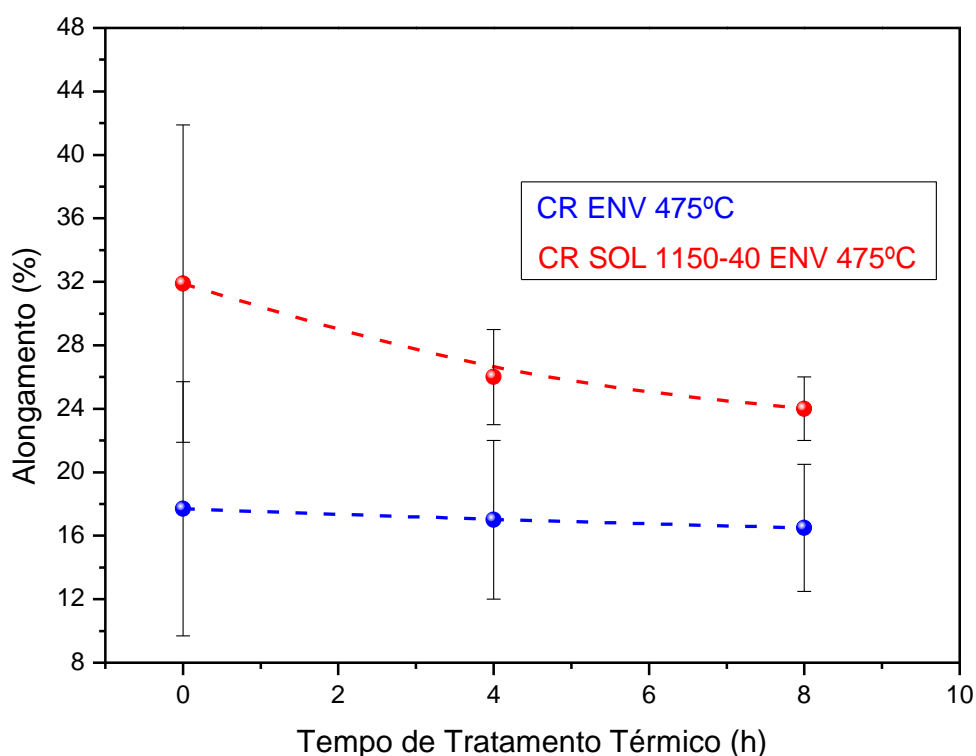


Figura 5.18 - Alongamento *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C

Fonte: Próprio autor

Já a Figura 5.19 mostra o comportamento do alongamento em função do tempo de tratamento térmico de amostras do UNS S39274 envelhecidas à 400° por até 12 horas nas condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV. Observa-se que praticamente não houve variação no comportamento do alongamento tendendo a uma estabilidade. Isso sugere que nessa

temperatura, até 12 horas de envelhecimento, a precipitação da fase alfa linha não foi tão significativa quanto em 475°C para promover fragilização no material.

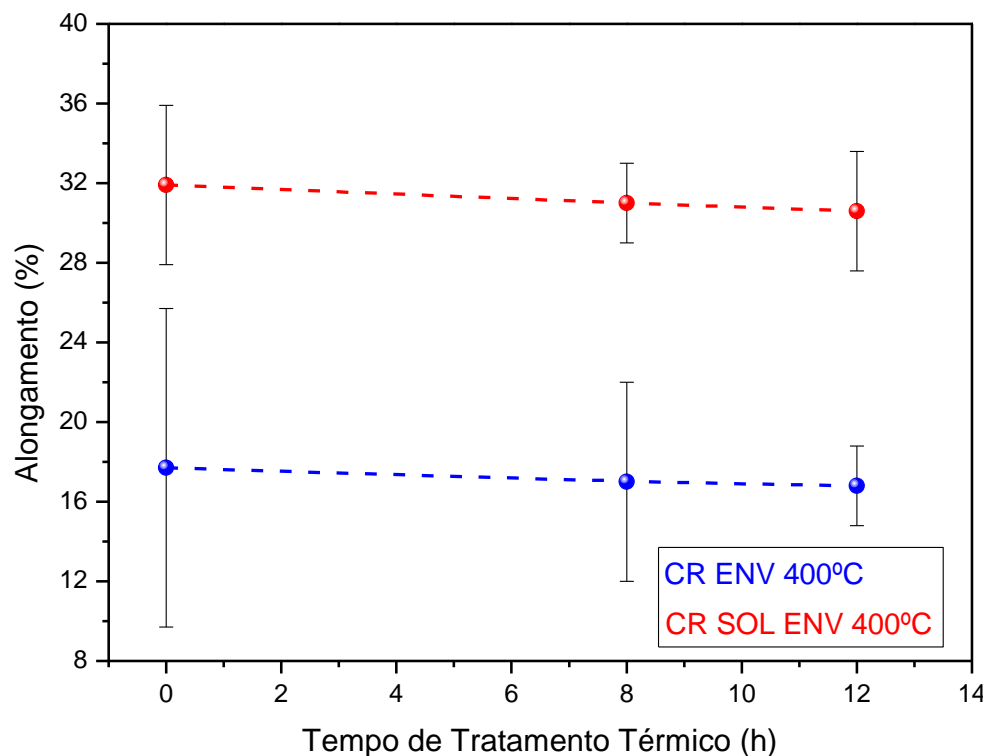


Figura 5.19 - Alongamento *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 nas condições Como Recebido e Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C

Fonte: Próprio autor

5.4 Análise do Impacto Charpy do UNS S39274

Os ensaios mecânicos são ferramentas importantes que podem, de forma indireta, indicar a presença da precipitação da fase alfa linha em amostras de aços inoxidáveis duplex e superduplex envelhecidas isotermicamente à baixa temperatura como 400°C e 475°C. Dentre esses ensaios mecânicos, merece destaque o ensaio de impacto Charpy.

Embora os AISD raramente sejam empregados à 46°C negativos, esta temperatura de teste é frequentemente utilizada de acordo com o padrão de referência NORSOK M-63024 [72]. Assim sendo, foram realizados ensaios de impacto Charpy, entalhe em V, em corpos de prova do UNS S39274 nas seguintes condições: CR, CR ENV 475-4, CR ENV 475-8, CR ENV

400-4, CR ENV 400-8, CR SOL 1150-40, CR SOL 1150-40 ENV 475-4, CR SOL 1150-40 ENV 475-8, CR SOL 1150-40 ENV 400-4, CR SOL 1150-40 ENV 400-8, totalizando 10 cp's.

É mostrado na Figura 5.20 as curvas de energia de Impacto Charpy e Dureza Vickers em função do Tempo de Tratamento Térmico para a condição CR ENV em amostras do S39274 envelhecidas à 475°C até 8 horas.

Observa-se uma queda brusca na energia de impacto Charpy de 170,5 ($\pm 2,1$) J para 11 (± 1) J até 8 horas de envelhecimento térmico na condição CR ENV. Por outro lado, nesse mesmo período, a dureza Vickers aumenta de 344 (± 7) HV para 360 (± 6) HV. Esses comportamentos sugerem que houve precipitação da fase deletéria alfa linha no material promovendo sua fragilização.

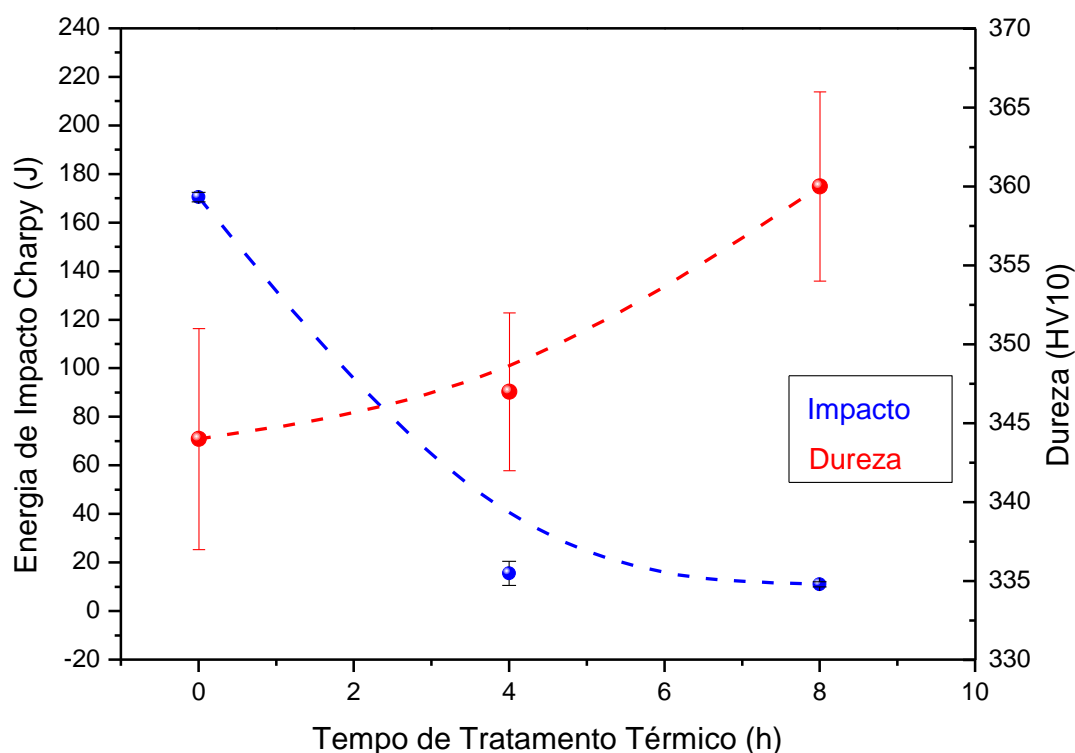


Figura 5.20 - Impacto Charpy e Dureza Vickers *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 475°C

Fonte: Próprio autor

Matias et al. (2017) estudaram a variação da dureza e a energia absorvida em função do tempo de envelhecimento durante testes de impacto Charpy à -46°C em amostras de um aço inoxidável duplex envelhecidas à 475°C. Neste trabalho, os autores revelaram um aumento da dureza Vickers nas amostras para até 12 horas de envelhecimento. Por outro lado, destacaram

uma diminuição repentina na energia de impacto já nas primeiras 4 horas. Para até 8 horas de envelhecimento observaram uma queda na energia de impacto de 61 J para 11 J. No mesmo período observaram um aumento na dureza de 231 HV para 287 HV.

A energia de Impacto Charpy e Dureza Vickers em função do Tempo de Tratamento Térmico para a condição CR SOL 1150-40 ENV em amostras do UNS S39274 envelhecidas à 475°C até 8 horas são apresentadas na Figura 5.21. Para essa condição também pode-se verificar uma diminuição abrupta na energia de impacto Charpy de 165,5 ($\pm 19,1$) J para 9,5 (± 1) J até 8 horas de envelhecimento térmico. Nesse mesmo período observa-se um aumento na dureza Vickers 279 (± 4) HV para 310 (± 7) HV.

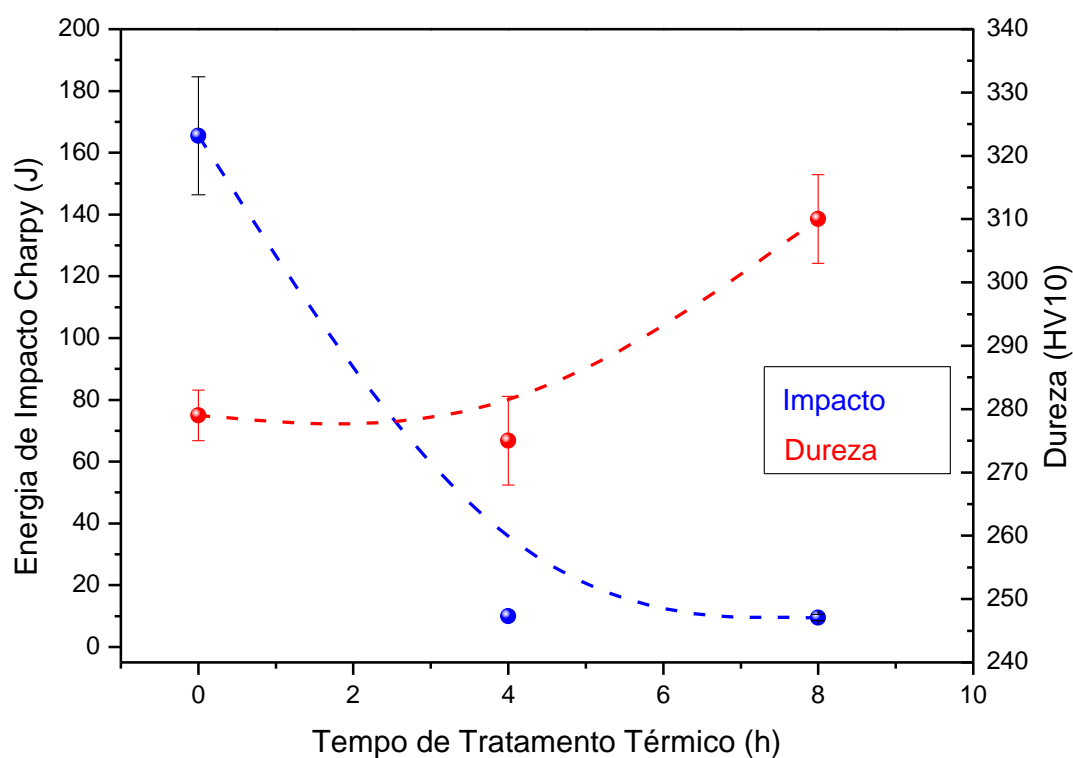


Figura 5.21 - Impacto Charpy e Dureza Vickers *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 475°C

Fonte: Próprio autor

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Fontes et al. (2011) que estudaram amostras do AISI S32520 solubilizadas à 1200°C por 1 hora e envelhecidas isotermicamente à 475°C por até 1032 horas. Os autores reportam um aumento na dureza do material ao passo que a energia de impacto absorvida diminuiu enormemente já na primeira 0,5 hora de envelhecimento. E ainda, esses resultados apontam para uma alta susceptibilidade de

precipitação da fase alfa linha que impede a movimentação das linhas de discordância promovendo a fragilização do material fortemente na temperatura de 475°C.

Nesse mesmo sentido, Silva et al. (2017) trabalharam com amostras do aço inoxidável Lean duplex S8244 envelhecidas à 475°C por até 2000 horas. Observaram um aumento na dureza do material, com saturação nas primeiras 100 horas de envelhecimento, relacionada à presença da fase nanométrica alfa linha que interrompe a movimentação das linhas de deslocamento.

Por outro lado, os autores destacam que no mesmo período a capacidade do material de absorver energia é reduzida drasticamente resultando na fragilização do material. Tavares et al. (2001) destacaram grande aumento da dureza e fragilização de amostras de um aço inoxidável duplex solubilizadas e envelhecidas à 475°C nas primeiras 100 horas promovidas pela precipitação de alfa linha.

As curvas energia de Impacto Charpy e Dureza Vickers em função do Tempo de Tratamento Térmico para as condições CR ENV e CR SOL 1150-40 ENV em amostras do UNS S39274 também foram levantadas para a temperatura de 400°C até 12 horas de envelhecimento térmico.

Na condição CR ENV à 400°C, Figura 5.22, observa-se um aumento na dureza Vickers de 344 (± 7) HV para 354 (± 5) HV. Já a energia de impacto Charpy, nesse mesmo período, diminui de 170,5 (± 2) J para 111 (± 11) J até 12 horas de envelhecimento.

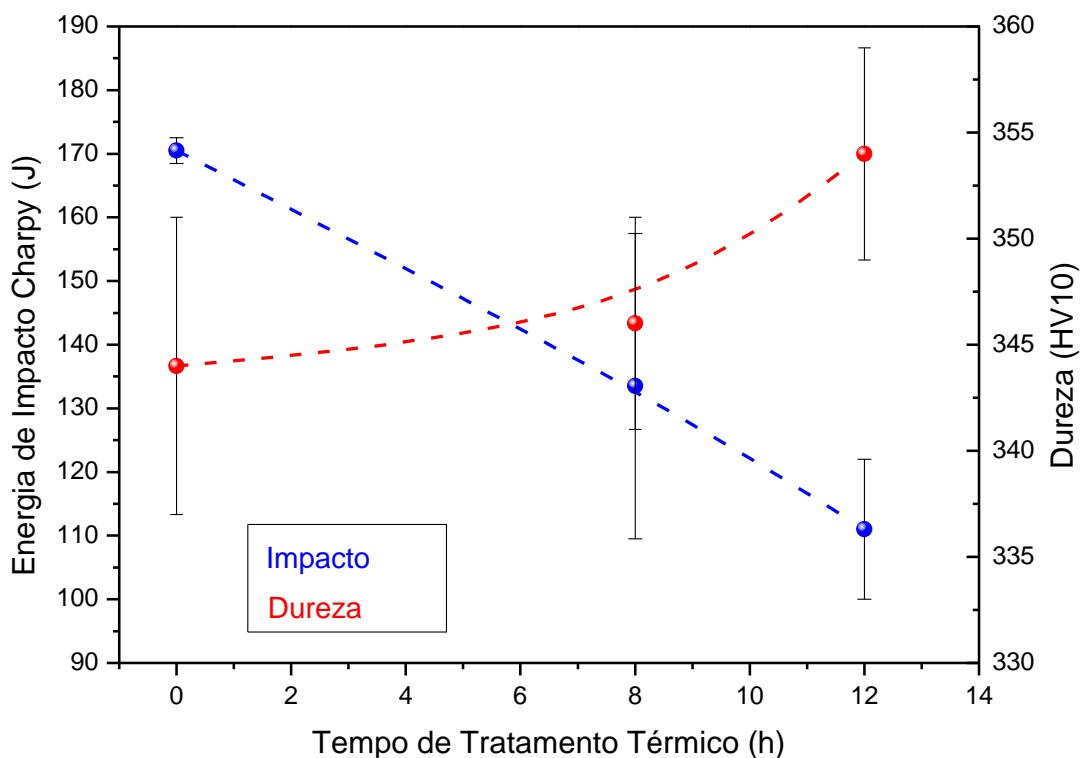


Figura 5.22 - Impacto Charpy e Dureza Vickers *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido e Envelhecidas à 400°C

Fonte: Próprio autor

Comparando-se os valores de impacto Charpy na condição CR ENV à 475°C, Figura 5.20, com os valores de impacto Charpy na condição CR ENV à 400°C, Figura 5.22, verifica-se que as amostras envelhecidas à 400°C não obtiveram uma perda da capacidade de absorver energia tão brusca quanto em 475°C. Ao passo que, para a condição CR ENV 475°C a queda na energia de impacto foi cerca de 93,5% até 8 horas de envelhecimento, para a condição CR ENV 400°C até 12 horas de envelhecimento a redução na capacidade de absorver energia do material foi mais moderada atingindo cerca de 34,9%.

Agora, comparando-se os valores de impacto Charpy na condição CR SOL 1150-40 ENV 475°C, Figura 5.21, com os valores de impacto Charpy na condição CR SOL 1150-40 ENV 400°C, Figura 5.23, verifica-se que as amostras envelhecidas à 400°C não obtiveram uma queda da capacidade de absorver energia tão rápida quanto em 475°C.

Para a condição CR SOL 1150-40 ENV 475°C a queda na energia de impacto foi cerca de 94,3% até 8 horas de envelhecimento. Já na condição CR SOL 1150-40 ENV 400°C, para 12 horas de envelhecimento, a redução na capacidade de absorver energia do material foi mais branda atingindo cerca de 82,2%.

Essa diferença na capacidade de absorver energia de impacto, muito mais pronunciada em 475°C, mesmo com menor tempo de envelhecimento, ocorre porque, possivelmente a temperatura de envelhecimento à 400°C até 12 horas não foi capaz de precipitar uma fração volumétrica significativa da fase alfa linha para promover uma fragilização no material.

Para a condição CR SOL 1150-40 ENV 400°C, conforme Figura 5.24, percebe-se um aumento na dureza Vickers de 279 (± 4) HV para 302 (± 7) HV em 12 horas de envelhecimento térmico. Em contrapartida a energia de impacto Charpy, nesse mesmo período, diminui de 166 (± 14) J para 29,5 (± 20) J.

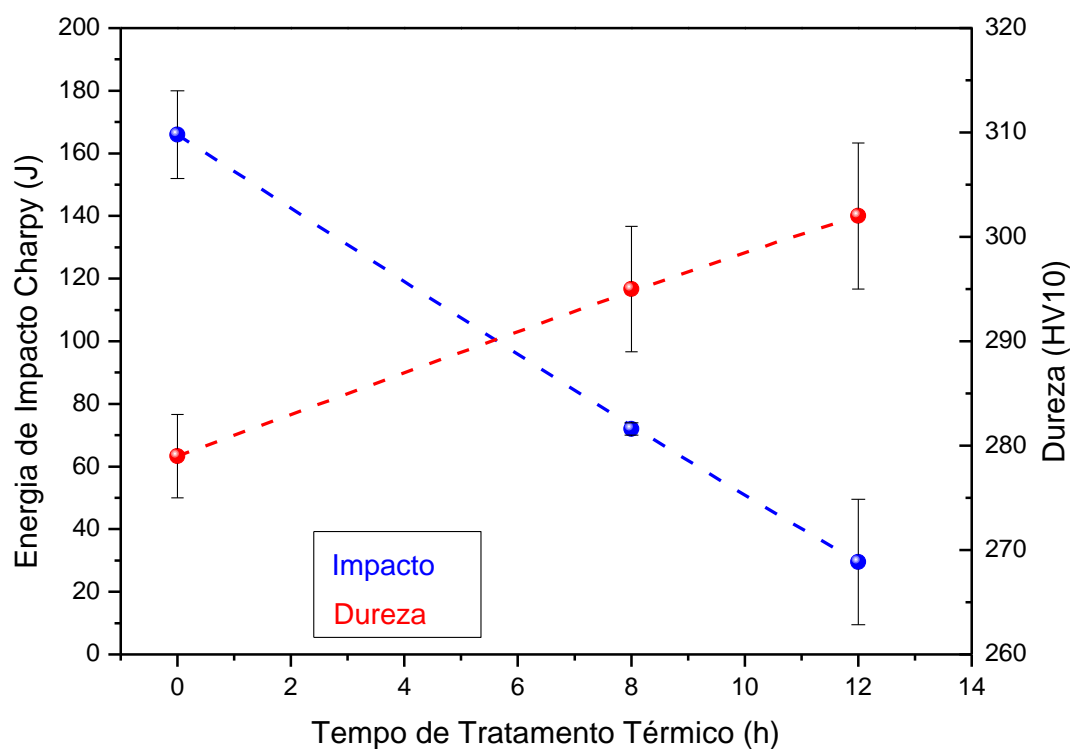


Figura 5.23 - Impacto Charpy e Dureza Vickers *versus* Tempo de Tratamento Térmico de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecidas à 400°C

Fonte: Próprio autor

Esses resultados observados são coerentes com os pronunciados por Weng et al. (2004), Denoix et al. (2004) e Chandra et al. (2010) que trabalharam com amostras de aços inoxidáveis duplex e destacaram que a precipitação da fase alfa linha em amostras envelhecidas

isotermicamente à 400°C torna-se significativa somente após um longo período de envelhecimento.

Denoix et al. observaram precipitados da fase deletéria alfa linha por meio da MET em amostras de AID envelhecidas por até 30000 horas à 400°C. Assim sendo, há fortes indícios que os precipitados de alfa linha formados por decomposição espinodal na fase ferrítica dos aços inoxidáveis duplex e superduplex resultam na imobilização das linhas de deslocamento nessa estrutura e promovem uma severa fragilização do material.

Consoante aos resultados referentes à capacidade de absorção de energia de impacto por meio do ensaio mecânico de impacto Charpy à baixa temperatura discutidos acima, a análise da morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova é mais uma ferramenta que possibilita, qualitativamente, avaliar se um material fragilizou após ser submetido ao processo de tratamento térmico.

Neste sentido, através de imagens de MEV um material apresenta características de fratura dúctil quando, geralmente, são observados na superfície fraturada a formação de *dimples* ou “alvéolos”, indícios que o material falhou por formação de microcavidades ou vazios.

Por outro lado, as características de fratura frágil ocorrem quando, de forma geral, são observadas estrias ou planos de clivagem. A fratura por clivagem ou frágil é transgranular, resultante da deformação plástica do material, de modo a separar os planos atômicos formando uma superfície de fratura facetada. A presença desse tipo de fratura pode indicar que o material sofreu fragilização devido a precipitação de uma fase deletéria, como por exemplo, a fase alfa linha formada em aços inoxidáveis duplex e superduplex submetidos ao tratamento térmico em 400°C e 475°C [61].

A Figura 5.24 mostra imagens de MEV de amostras do AISD S32520 do trabalho apresentado por Fontes et al. (2011). Em (a) trata-se de uma amostra do material solubilizada à 1200°C por uma hora. Pode-se observar claramente uma quantidade substancial de *dimples* ou alvéolos, características típicas da fratura dúctil.

Já em (b) tem-se uma amostra envelhecida à 475°C por 1032 horas. Nesse caso, observa-se uma grande quantidade de superfícies de clivagem caracterizando a típica fratura frágil. Os autores ressaltaram que o ensaio de impacto Charpy apresentou-se como uma ferramenta sensível no estudo para detectar a presença de aglomerados da fase alfa linha que apontam para o comportamento de fratura frágil na amostra envelhecida em 475°C e a fragilização do material.

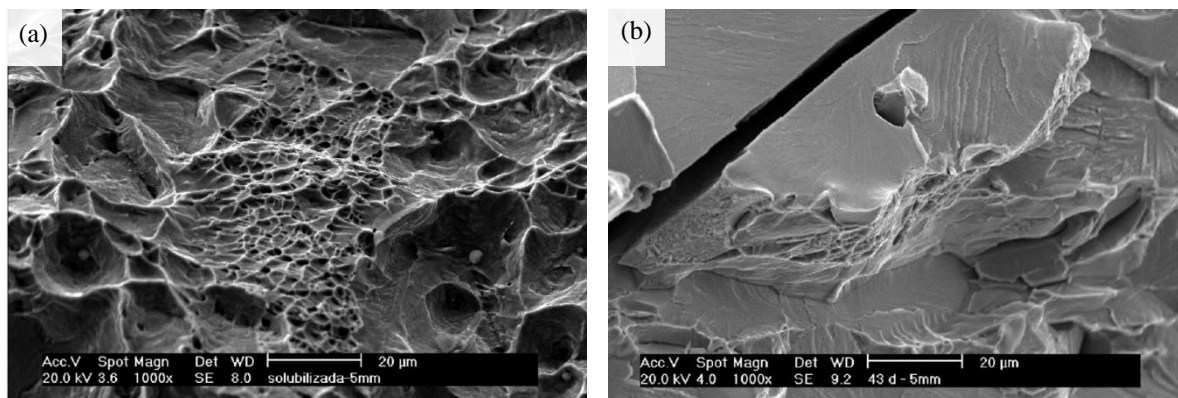


Figura 5.24 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de superfícies fraturadas de amostras do AIDS S32520. (a) Amostra solubilizada, presença de grande quantidade de alvéolos, típica fratura dúctil. (b) Amostra envelhecida à 475°C até 1032 horas, grande quantidade de superfícies de clivagem, típica fratura frágil

Fonte: [30]

Diante disso, foram obtidas micrografias da superfície de fratura em apenas de uma metade de cada amostra do UNS S39274 após o teste de impacto Charpy, entalhe em V, para as seguintes condições: CR, CR ENV 400-8, CR ENV 475-8, CR SOL 1150-40, CR SOL 1150-40 ENV 400-8, CR SOL 1150-40 ENV 475-8, totalizando 6 cp's.

A Figura 5.25(a) à esquerda, mostra a imagem de MEV da superfície do corpo de prova fraturado da amostra do UNS S39274 na condição CR. Já a Figura 5.25(b) à direita, refere-se à imagem de MEV detalhada da região centro-direita da face fraturada. Pode-se observar nessa imagem um aglomerado de alvéolos e cavidades na superfície do material, características intrínsecas que apontam para a fratura dúctil.

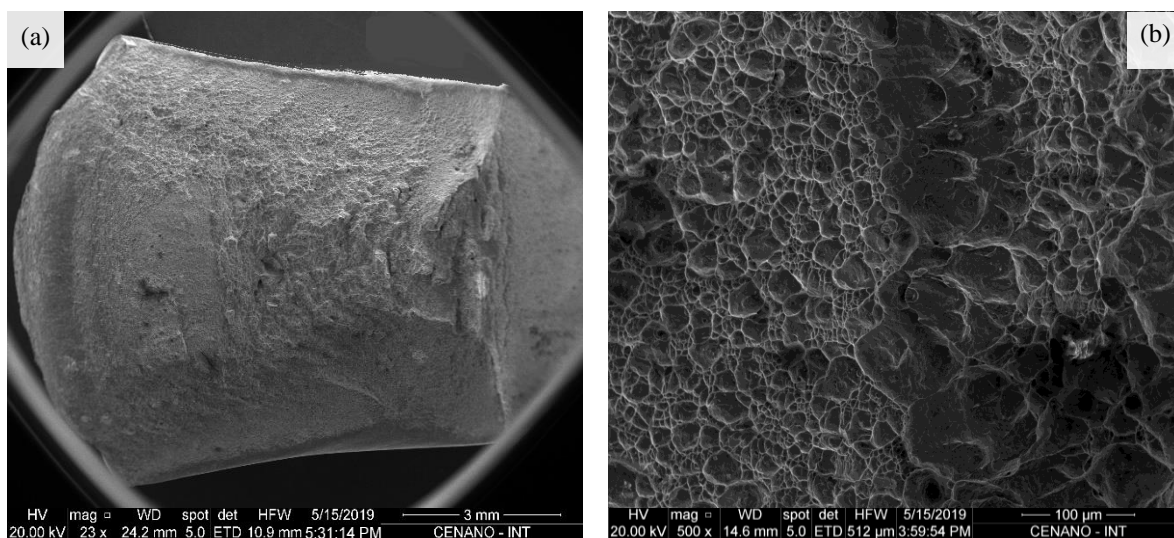


Figura 5.25 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição Como Recebido. (b) Amostra CR, presença substancial de alvéolos, típica fratura dúctil

Fonte: Próprio autor

A Figura 5.26(a) à esquerda, traz a imagem de MEV da superfície do material de estudo na condição CR SOL 1150-40. À direita, Figura 5.26(b), tem-se à imagem de MEV detalhada da borda superior da face fraturada. Observa-se na imagem o predomínio de alvéolos e cavidades na superfície do material indicando um comportamento típico de fratura dúctil.

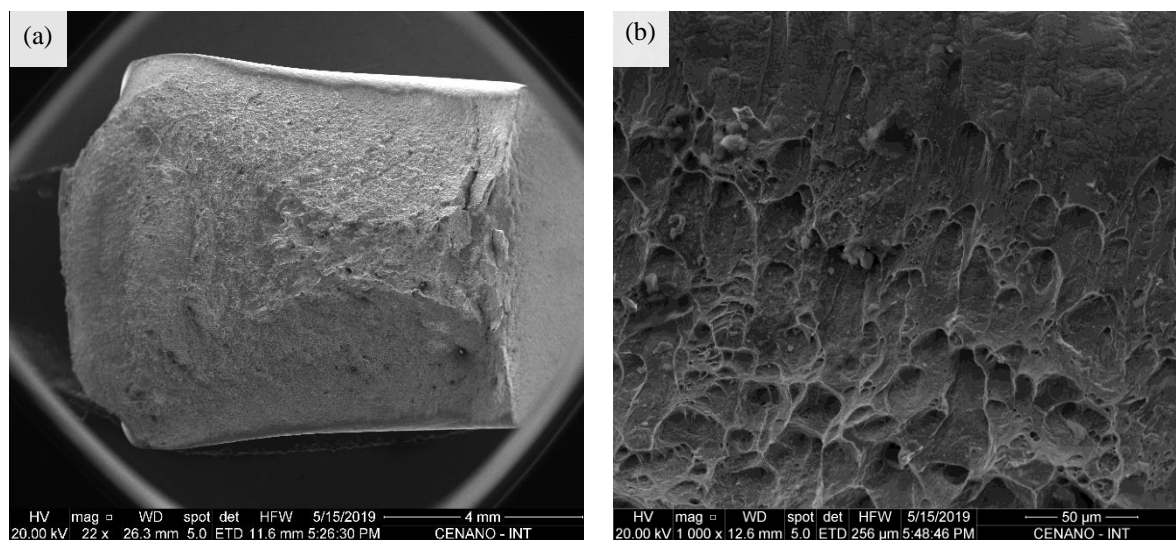


Figura 5.26 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição Como Recebido Solubilizado. (b) Amostra CR SOL 1150-40, presença predominante de alvéolos e cavidades, típica fratura dúctil

Fonte: Próprio autor

Neste sentido, a Figura 5.27(a) à esquerda, revela a imagem de MEV da superfície do material de estudo na condição CR ENV isotermicamente à 400°C por 8 horas. À direita, Figura 5.27(b), apresenta a imagem de MEV (ampliação de 500x) detalhada da borda lateral direita da face fraturada. Observa-se o comportamento característico de fratura dúctil na imagem, pois é possível verificar a presença de alvéolos ou *dimples* e cavidades na superfície da amostra.

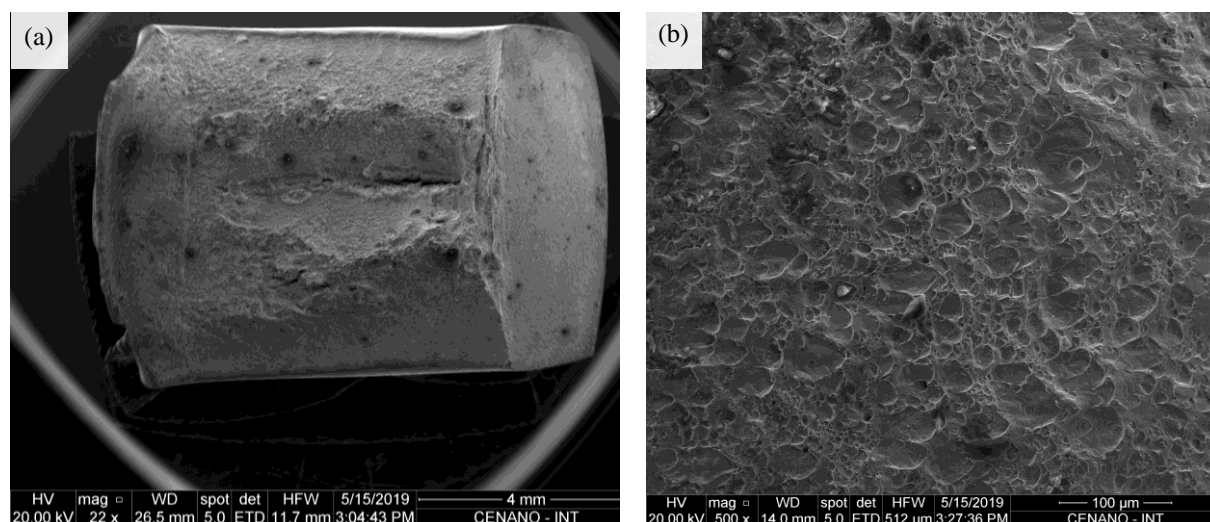


Figura 5.27 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição CR ENV 400-8. (b) Amostra CR ENV 400-8, presença relevante de alvéolos, típica fratura dúctil

Fonte: Próprio autor

Para a amostra do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40 ENV à 400°C por até 8 horas de envelhecimento, as imagens de MEV são apresentadas na Figura 5.28(a) e (b). Em (a), à esquerda, visualiza-se a imagem da superfície da face fraturada. Já em (b) tem-se a imagem detalhada da região borda superior da face fraturada. São observadas cavidades e *dimples* na superfície da amostra, indicando fratura dúctil do material.

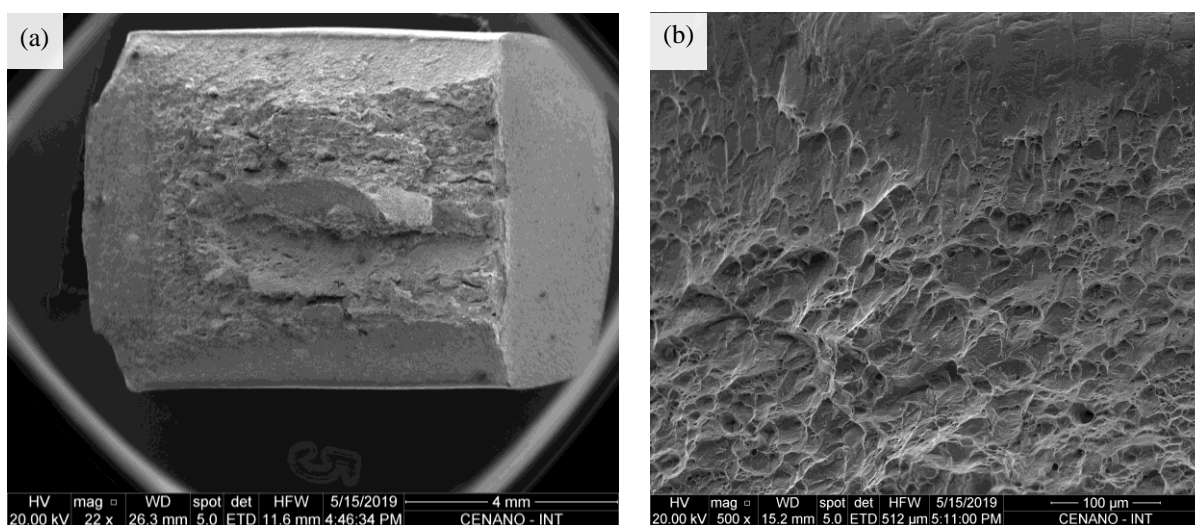


Figura 5.28 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição CR SOL 1150-40 ENV 400-8. (b) Amostra CR SOL 1150-40 ENV 400-8, presença de alvéolos, típica fratura dúctil

Fonte: Próprio autor

A Figura 5.29 (a) e (b) mostra as características da superfície de fratura da amostra do UNS S39274 envelhecida à 475° por 8 horas na condição CR ENV. Em (a), à esquerda, tem-se a imagem da superfície da face fraturada. Já em (b) a imagem detalhada da região central da face fraturada.

Nesse caso, pode-se observar uma região estriada com facetas de clivagem, típico de uma fratura frágil. Isso está de acordo com os dados obtidos nos testes de impacto Charpy para essa condição, pois houve uma queda brusca na capacidade de absorção de energia de impacto sugerindo que o material fragilizou, possivelmente devido a precipitação da fase alfa linha.

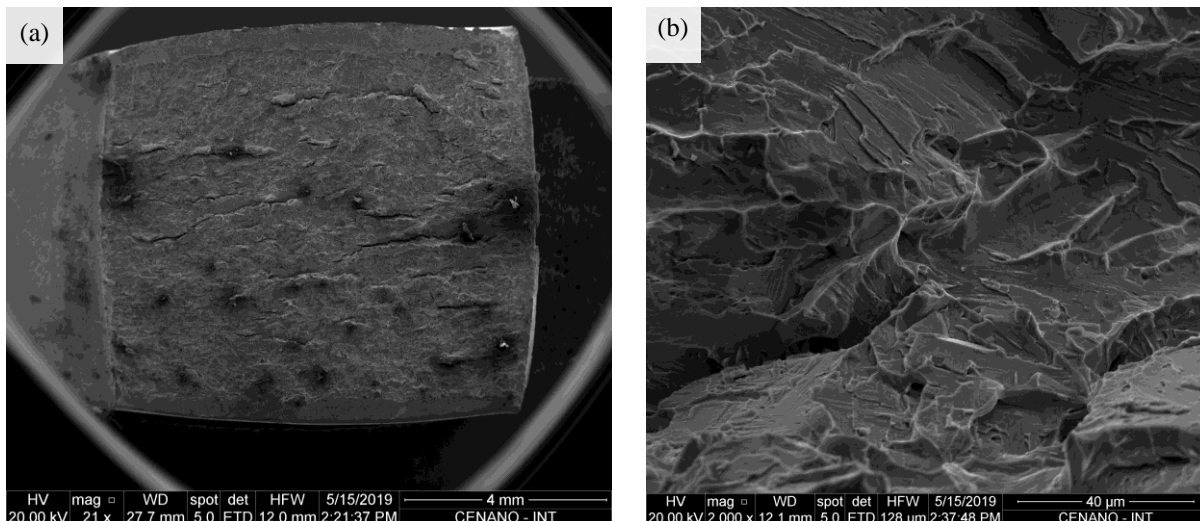


Figura 5.29 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição CR ENV 475-8. (b) Amostra CR ENV 475-8, presença substancial de clivagem, típica fratura frágil

Fonte: Próprio autor

A Figura 5.30 (a) e (b) mostra as características da superfície de fratura da amostra do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40 ENV à 475° por 8 horas. Em (a), à esquerda, tem-se a imagem da superfície da face fraturada. Já em (b) pode-se observar a imagem detalhada da região central da face fraturada.

Nesse caso, é possível visualizar uma região estriada com superfícies de clivagem, característico de uma fratura frágil. Isso é coerente com os dados obtidos nos testes de impacto Charpy que apontaram diminuição significativa na absorção de energia de impacto sugerindo a fragilização do material, provavelmente pela presença da fase alfa linha.

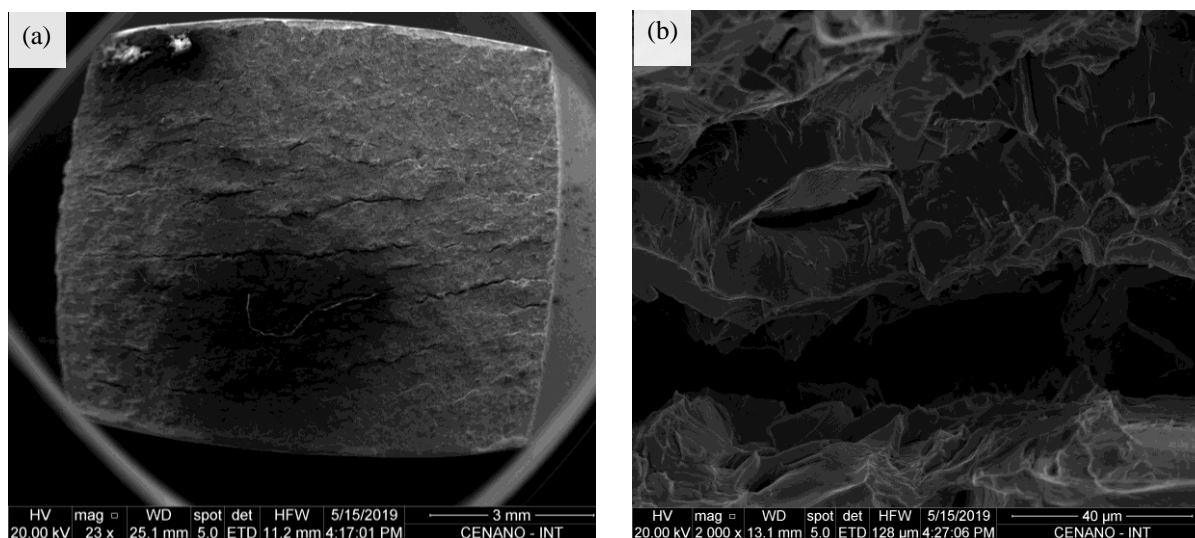


Figura 5.30 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do UNS S39274. (a) Face fraturada na condição CR SOL 1150-40 ENV 475-8. (b) Amostra CR SOL 1150-40 ENV 475-8, presença de facetas de clivagem, típica fratura frágil

Fonte: Próprio autor

As características das fraturas de superfície das amostras do UNS S39274 por meio de MEV analisadas acima mostraram que para as condições CR e CR SOL 1150-40 a fratura foi dúctil. As condições CR ENV 400-8 e CR SOL 1150-40 ENV 400-8 também apresentaram fratura dúctil, provavelmente porque o envelhecimento térmico à 400°C até 8 horas não foi suficiente para precipitar a fase alfa linha nessas amostras.

Por outro lado, as amostras CR ENV 475-8 e CR SOL 1150-40 ENV 475-8 sugeriram um domínio de fratura frágil devido a precipitação da fase alfa linha indicada pela grande redução na energia de tenacidade ao impacto.

As imagens de superfícies de fratura por MEV observadas para as amostras do UNS S39274 são coerentes com as micrografias da superfície de impacto reveladas nos trabalhos de Weng et al. (2004), Tavares *et al.* (2005), Chandra et al. (2010), Fontes et al. (2011) e Terada et al. (2008) [65].

Também estão de acordo com os resultados apresentados por Silva et al. (2017). Neste trabalho os autores mostram micrografias de superfícies de fratura por MEV de um aço inoxidável Lean duplex (AILD) UNS S82441 solubilizado à 1050°C por 1 hora e resfriado em água que indicam claramente, conforme Figura 5.31(a), uma superfície contendo grande quantidade de *dimples* ou alvéolos na amostra solubilizada, típica fratura dúctil.

Já em (b), tem-se uma superfície de fratura da amostra solubilizada e envelhecida à 475°C por 2000 horas (SE 475-2000), notadamente formada por estrias e planos de clivagem, característica fratura frágil. Destacam os autores, a notória presença de planos de clivagem resultados da precipitação da fase alfa linha na matriz ferrítica.

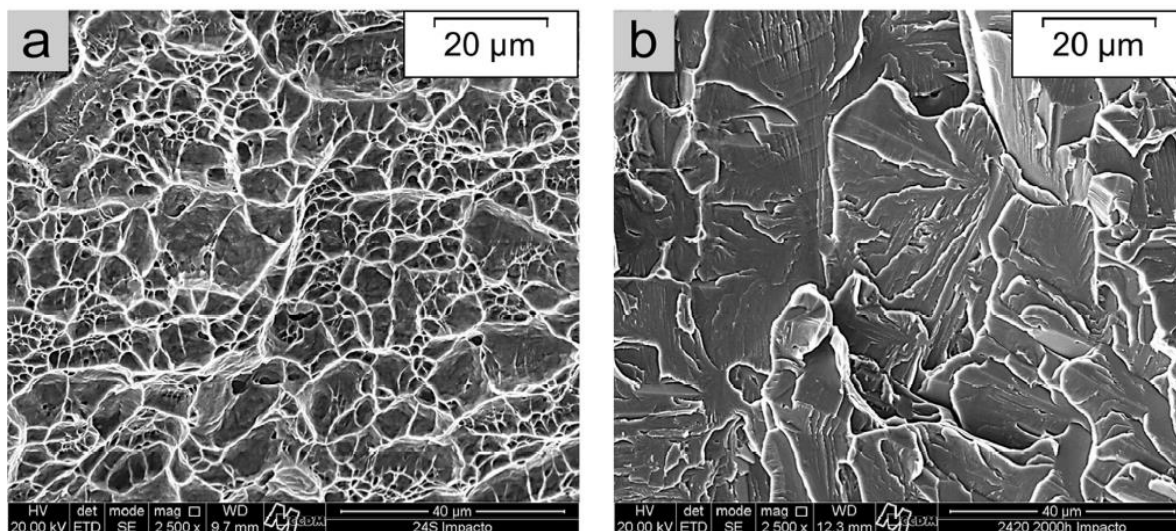


Figura 5.31 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra do AILD S82441. (a) Face fraturada na condição Solubilizado, presença de *dimples* ao longo de toda superfície, típica fratura dúctil. (b) Amostra SE 475-2000, presença de planos de clivagem, típica fratura frágil

Fonte: [38]

As micrografias da superfície de fratura do UNS S39274 obtidas estão em consonância com as apresentadas por Matias et al. (2017). A Figura 5.32. Em (a), amostra solubilizada (S), observa-se claramente o comportamento dúctil da fratura devido a presença de *dimples* ou alvéolos ao longo de toda a superfície.

Já em (b), condição solubilizado e envelhecido (SE) à 475°C por 12 horas, tem-se nitidamente um comportamento frágil da fratura com a presença de facetas ou planos de clivagem.

Nesse estudo os autores revelam que a queda na energia de impacto Charpy do material envelhecido à 475°C (fratura frágil) fornece fortes indícios da fragilização do material devido a decomposição da fase ferrítica causada pela formação da fase deletéria alfa linha no material.

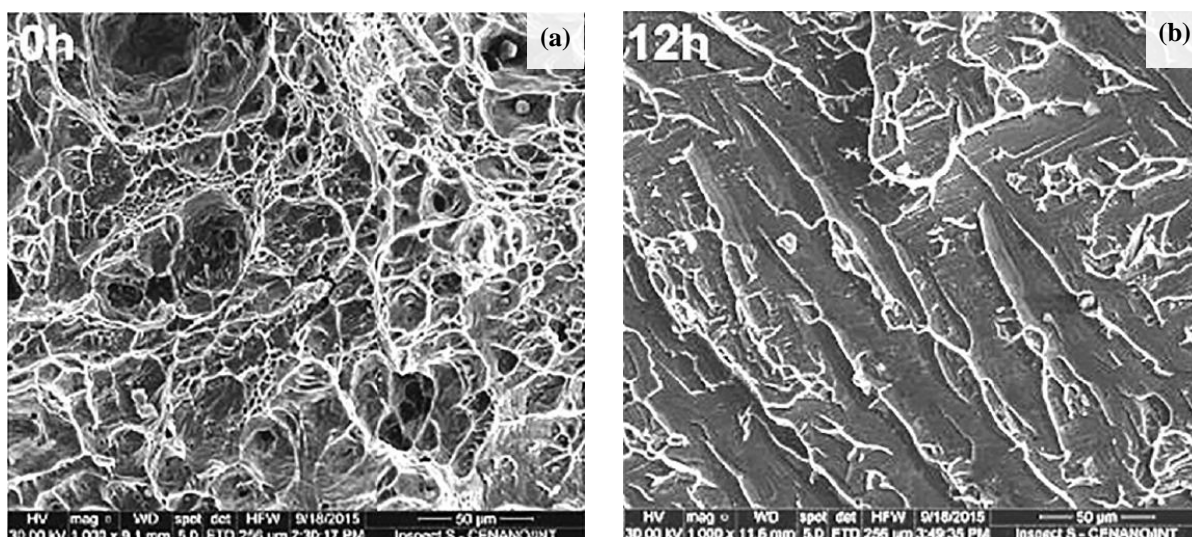


Figura 5.32 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada da amostra de um AID. (a) Face fraturada na condição Solubilizado, comportamento dúctil com presença de *dimples* ao longo de toda superfície. (b) Amostra SE-475°C – 12h, comportamento frágil com presença de facetas de clivagem

Fonte: [27]

Neste cenário, Conceição et al. (2022) [69], como parte dos resultados deste trabalho, estudaram as propriedades mecânicas do UNS S39274 comparando a condição Como Recebido (deformado a frio) com a condição Como Recebido e Solubilizado à 1150°C por 40 minutos (S-1150). A Figura 5.33(g-i) mostra as morfologias de fratura, observadas por MEV após os testes de impacto Charpy, entalhe em V. Observam-se aspectos fractográficos típicos de dúctil ou falhas de cisalhamento nos quais os autores destacam indícios de que o material não fragilizou para esse tratamento térmico.

Por outro lado, nessa mesma condição, porém envelhecida por 8 horas na temperatura de fragilização dos AISD, 475°C, conforme mostra a Figura 5.30, página 110, é nítido a presença de facetas de clivagem que indicam a fragilização da liga, possivelmente devido à precipitação da fase alfa linha.

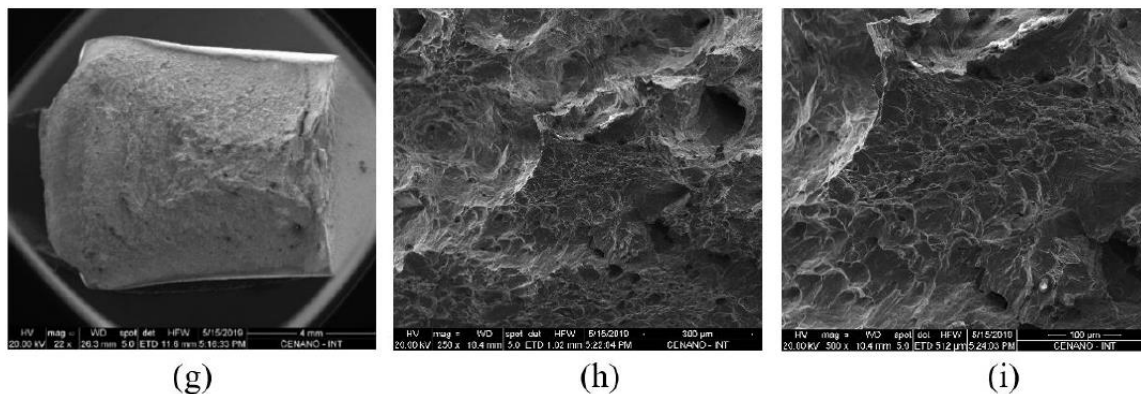


Figura 5.33(g-i) - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada do UNS S39274 após o ensaio de impacto Charpy à -46°C no espécime S-1150 (A). Comportamento dúctil com presença de alvéolos

Fonte: [69]

5.5 Análise do Ensaio de Corrosão do UNS S39274

O ensaio de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC) ou DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*) utilizado para identificar o grau de sensibilização dos AISD que foram submetidos ao processo de tratamento térmico. Após o ensaio as curvas de DL-EPR possibilitam avaliar a razão entre a corrente de reativação pela corrente de ativação (I_r/I_a).

Assim sendo, quando I_r/I_a resulta em zero ($I_r/I_a = 0$), indica que o material analisado é resistente à corrosão, não sensibilizou. Por outro lado, se a razão I_r/I_a é diferente de zero ($I_r/I_a \neq 0$) indica que o material sofreu sensibilização, ou seja, perdeu resistência à corrosão devido ao ataque preferencial às regiões empobrecidas de cromo que, de acordo com o tratamento térmico ao qual o material foi submetido, são decorrentes da precipitação de carbeto, nitreto de cromo, fase sigma, fase G, fase alfa linha e fase Chi [37, 55, 53].

Neste sentido, foram submetidas ao ensaio de corrosão DL-EPR as amostras do UNS S39274 nas condições CR, CR ENV 475-12, CR SOL 1150-40, CR SOL 1150-40 ENV 475-12, totalizando 4 cp's.

Assim a Figura 5.34A, mostra as curvas características de DL-EPR que indicam o grau de sensibilização de amostras do UNS S39274 na condição Como Recebido. Observa-se que a razão entre o pico da corrente de reativação pelo pico da corrente de ativação (I_r/I_a) é

praticamente zero. O que indica que o material não sensitizou quando imerso na solução de teste sugerida.

Esse mesmo comportamento também é observado na Figura 5.34B. Ou seja, para a condição CR ENV 475-12 não há sensitização e o valor I_r/I_a tendeu a zero.

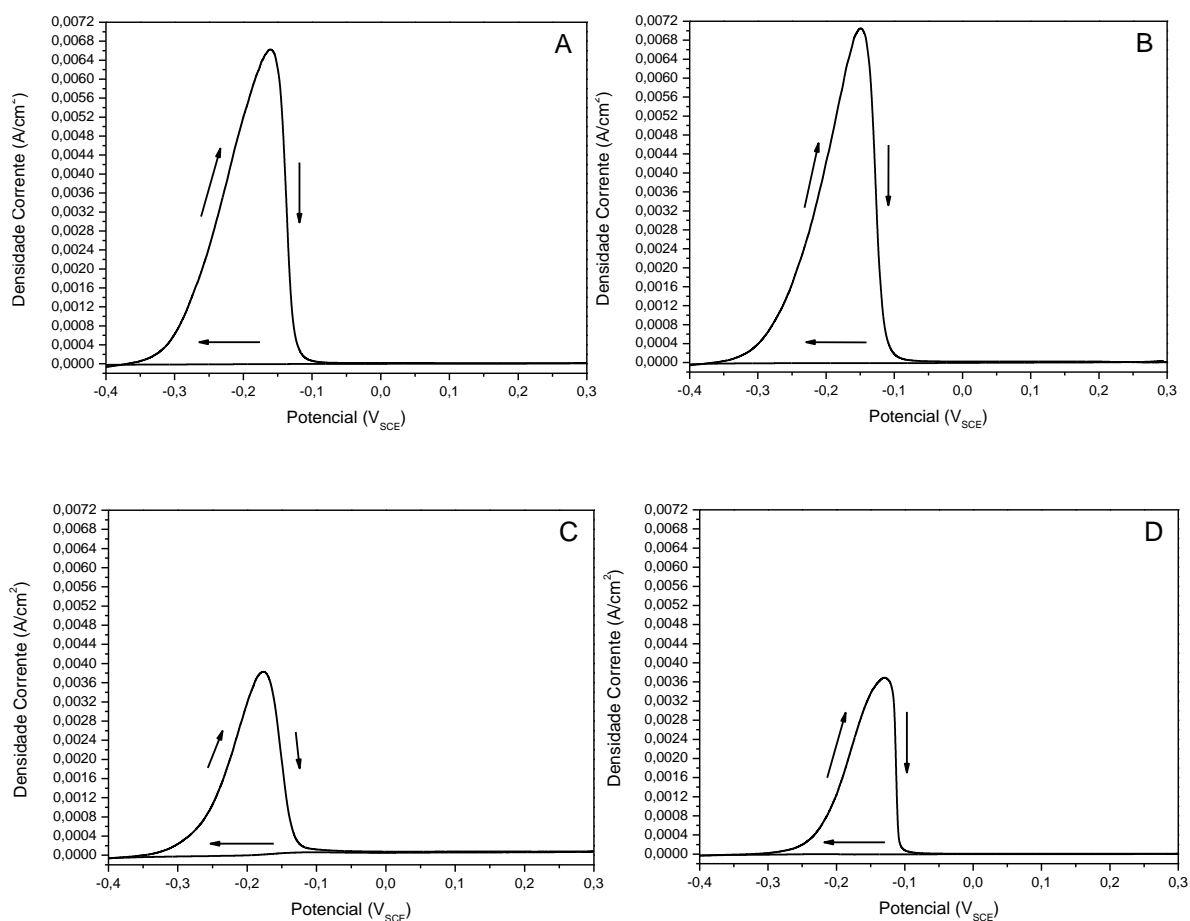


Figura 5.34 – Curvas de DL-EPR do UNS S39274. (A) Na condição Como Recebido. (B) Na condição Como Recebido e Envelhecido à 475°C por 12 horas. (C) Na condição Como Recebido Solubilizado à 1150°C por 40 minutos. (D) Na condição Como Recebido Solubilizado e Envelhecido à 475°C por 12 horas

Fonte: Próprio autor

Para as condições CR SOL 1150-40 e CR SOL 1150-40 ENV 475-12°C por 12 horas também foram levantadas curvas de DL-EPR de amostras do UNS S39274. Na figura 5.34C observa-se uma pequena variação no pico de corrente de reativação, todavia, a razão I_r/I_a

aproxima-se de zero indicando que não ocorreu sensitização. Comportamento semelhante é observado na Figura 5.34D.

Comparando-se as curvas de DL-EPR, os comportamentos apresentados sugerem que a presença de nitretos de cromo revelados pela MEV, bem como a indicação de precipitação da fase alfa linha (mais evidenciada nas amostras envelhecidas à 475°C) indicada pelos ensaios mecânicos não influenciaram nas propriedades de resistência à corrosão do UNS S39274.

Diante das curvas de DL-EPR levantadas para as condições citadas esperava-se obter um valor considerável da razão I_r/I_a , principalmente para a condição SOL 1150-40. Isto porque foi observado uma grande quantidade de nitretos de cromo na matriz ferrítica nas imagens de MEV.

Todavia, isso não ocorreu e o grau de sensitização nas amostras do UNS S39274 analisadas foi praticamente zero, menor que 0,01%. O que indica que o material estudado apresentou alta resistência à corrosão, possivelmente devido à presença de W na composição do material de estudo.

Tavares et al. (2012) estudaram dois aços inoxidáveis superduplex o UNS S32750, superduplex A (SD-A) sem a adição de tungstênio (W) e o UNS S32760, superduplex C (SD-C), contendo W na sua composição (0,62%W). Este apresentou maior resistência aos efeitos deletérios devido ao longo período de envelhecimento à baixa temperatura (475°C), como por exemplo, resistência à corrosão por pites e sensitização do que o S32750. Observaram ainda que o grau de sensitização (I_r/I_a) do S32760 só ocorreu após 300 horas de envelhecimento à 475°C, conforme Figura 5.35.

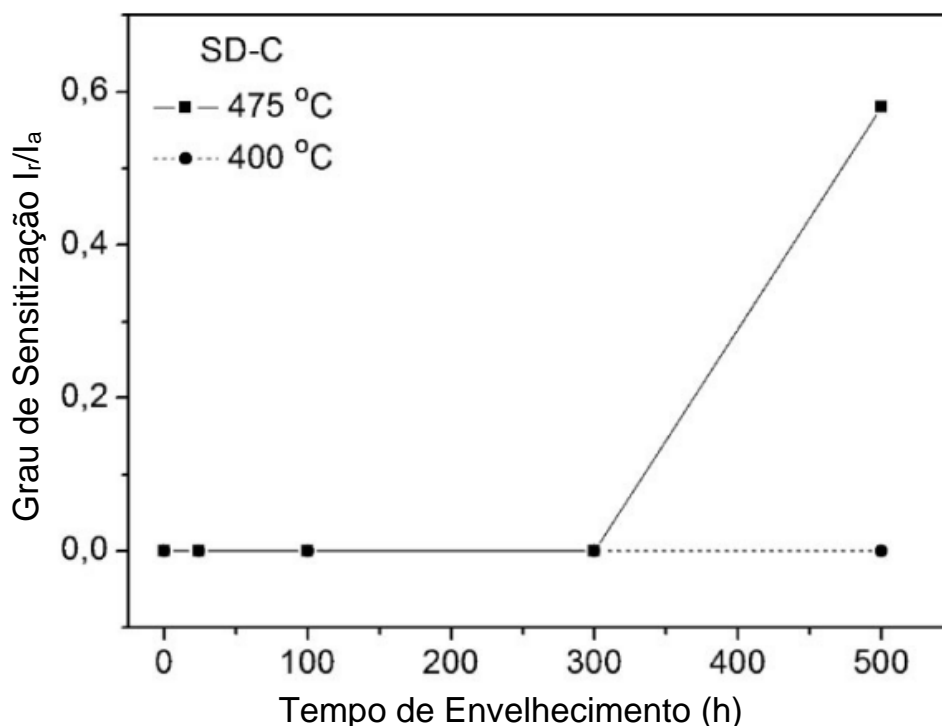


Figura 5.35 – Variação do grau de sensitização do SD-C com o tempo de envelhecimento à 475 e 400°C

Fonte: [66]

Comparando-se o percentual de W apresentado pelo UNS S32760 (0,62%W) estudado por Tavares em 2012 com o percentual de W apresentado pelo UNS S39274 (1,750%W) usado neste trabalho é de se esperar que este apresente alta resistência à sensitização. Portanto, apresenta superior resistência à corrosão quando comparado com as ligas UNS S32750 e UNS S32760.

Levando-se em conta a ação sinérgica dos elementos W e Mo na resistência à corrosão por pites apresentadas por Park e Kwon (2002), Park e Lee (2015) e, mais recentemente, por Haugan (2017), o UNS S39274 possui 1,750%W e 3,220%Mo, então apresenta uma razão $\%W/\%Mo = 0,54$. Portanto, sugere evidências de alta resistência à corrosão localizada.

Esse mesmo comportamento de não sensitização do UNS S39274 foi relatado por Siqueira (2019) em seu trabalho de conclusão de curso [67]. Tavares e colaboradores (2020) [68], trabalhando com o aço inoxidável superduplex UNS S39274, na condição solubilizado à 1150°C por 40 minutos e resfriado em água, não conseguiram estabelecer uma correlação entre

os testes de DL-EPR com a quantidade de nitretos presentes na microestrutura do material. Isto porque o UNS S39274 mostrou-se resistente à corrosão e não apresentou grau de sensitização, conforme Figura 5.36.

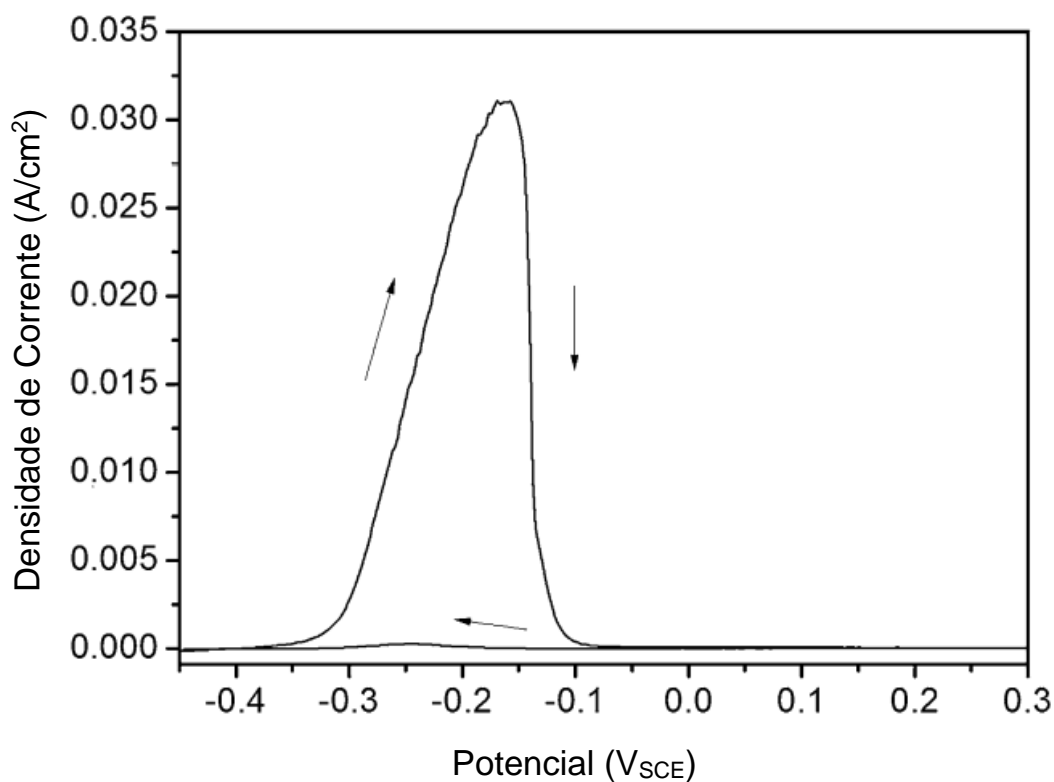


Figura 5.36 - Curvas de DL-EPR do Superduplex Solubilizado à 1150°C (SD-SOL-1150)

Fonte: [68]

5.6 Caracterização Microestrutural do UNS S39274

Visando avaliar o efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento, bem como a temperatura de solubilização na microestrutura do UNS S39274 e comparar com a condição Como Recebido, foi realizada a caracterização microestrutural por Microscopia Ótica (MO) em todas as condições descritas na Tabela 4.2.

Nas imagens da figura 5.37(a-b) é possível observar microestruturas típicas presentes em aços inoxidáveis superduplex. A microestrutura é caracterizada por ferrita e austenita em quantidades em torno de 50% em volume de cada uma. Assim, tem-se uma matriz ferrítica (fase escura) e ilhas de austenita dispersas ao longo da matriz (fase clara) [1, 3, 16, 26].

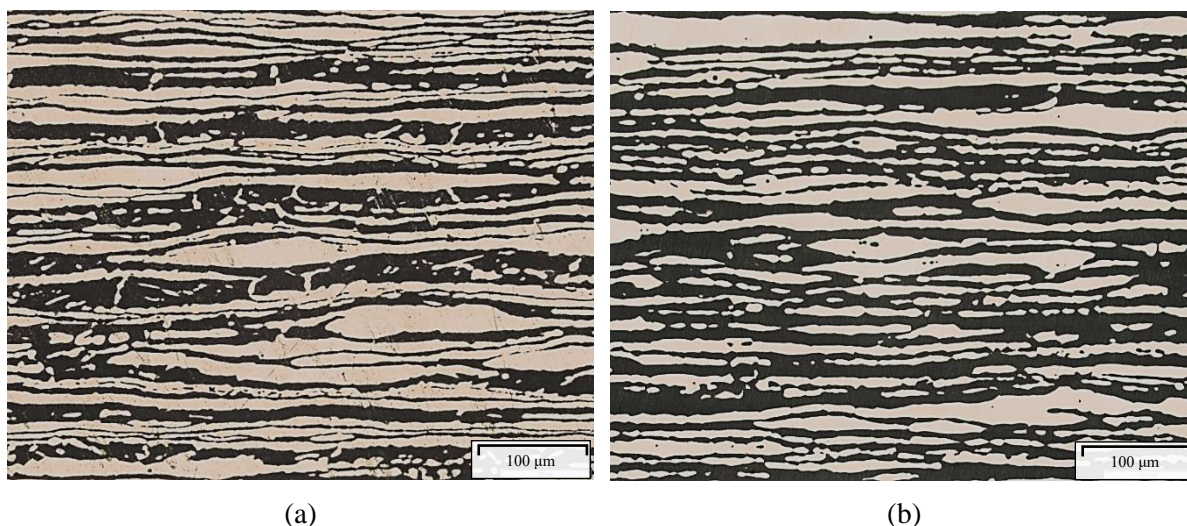


Figura 5.37 – Microestruturas do UNS S39274 obtidas por MO. (a) CR. (b) CR SOL 1150-40. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). Ataque: Behara

Fonte: Próprio autor

Comparando-se a microestrutura da condição CR com a CR SOL 1150-40, Figura 5.38(a-b), respectivamente, é possível observar grãos de ferrita e austenita mais bem definidos na condição CR SOL 1150-40. Isto porque, a solubilização à 1150°C por 40 minutos e resfriamento rápido à temperatura ambiente, com agitação, promoveu a redistribuição das fases.

A Figura 5.39 mostra a microestrutura do UNS S39274 CR ENV 400-8 (A) e (B) CR ENV 400-12. Em ambas é possível observar uma fase escura e outra fase clara referentes à matriz ferrita (α) e austenita (γ), respectivamente.

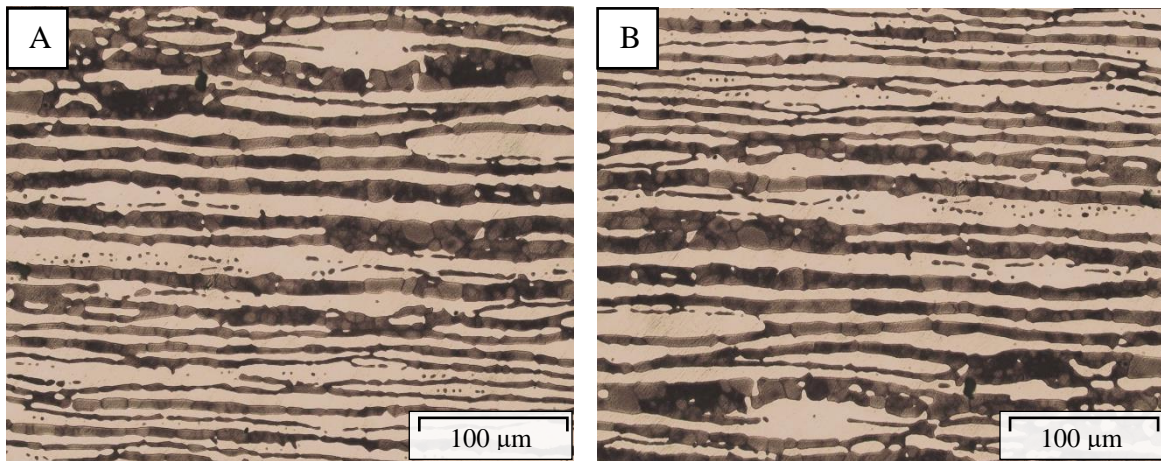


Figura 5.38 - Micrografia do UNS S39274 obtida por MO. (A) CR ENV 400-8 e (B) CR ENV 400-12. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara). Ataque: Behara

Fonte: Próprio autor

A Figura 5.37 mostra a microestrutura do UNS S39274 (A) CR ENV 475-4, (B) CR ENV 475-8, (C) CR ENV 475-12 e (D) CR ENV 475-200, ambas obtidas por MO.

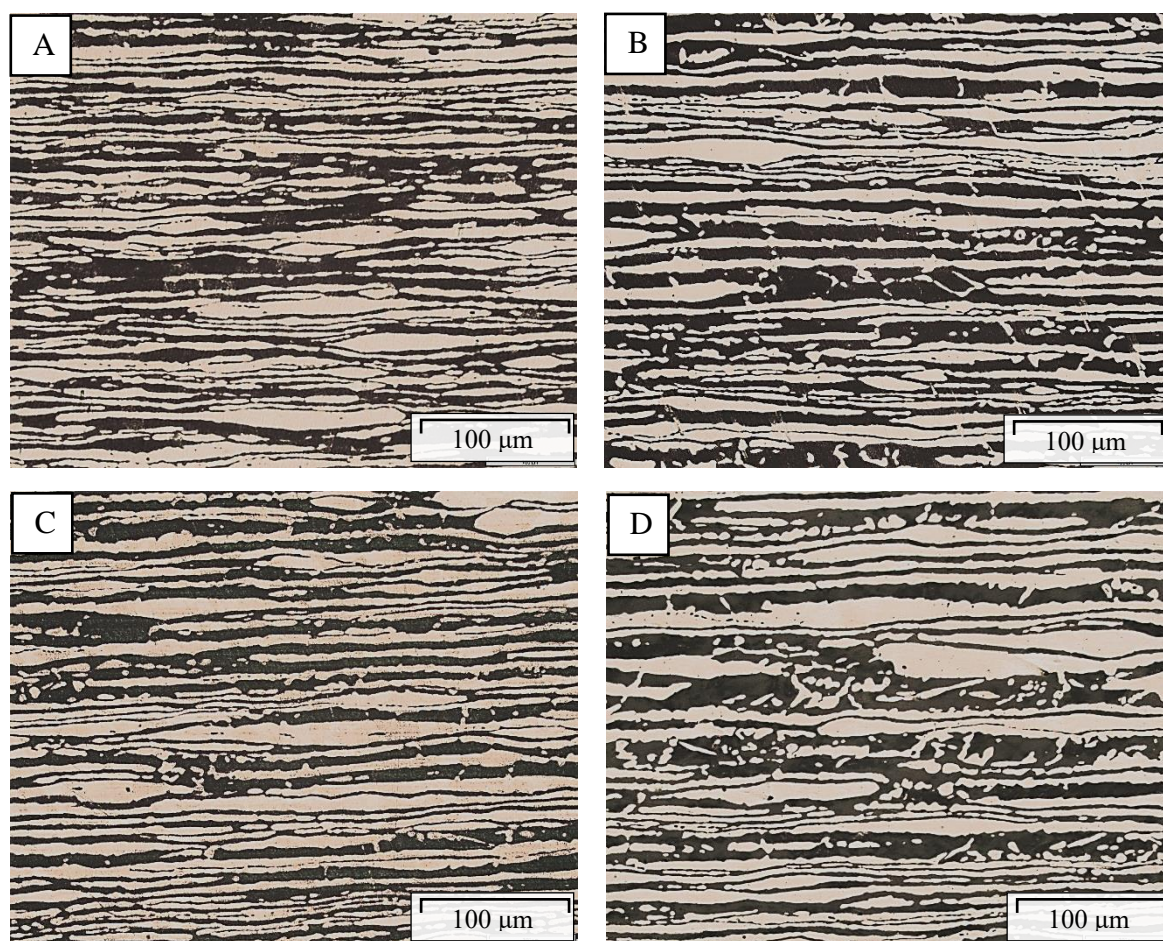


Figura 5.39. Micrografia do UNS S39274 por MO. (A) CR ENV 475-4, (B) CR ENV 475-8, (C) CR ENV 475-12 e (D) CR ENV 475-200. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara).

Ataque: Behara

Fonte: Próprio autor

As micrografias da Fig. 5.40(a-b) apresentam as microestruturas das amostras do UNS S39274 como recebida solubilizadas à 1150°C por 40 minutos e envelhecidas a 400°C por 8 e 12 horas. Na Fig. 5.41(a-d) observam-se as microestruturas das amostras como recebidas solubilizadas a 1150°C e envelhecidas a 475°C por 4, 8, 12 e 200 horas, respectivamente.

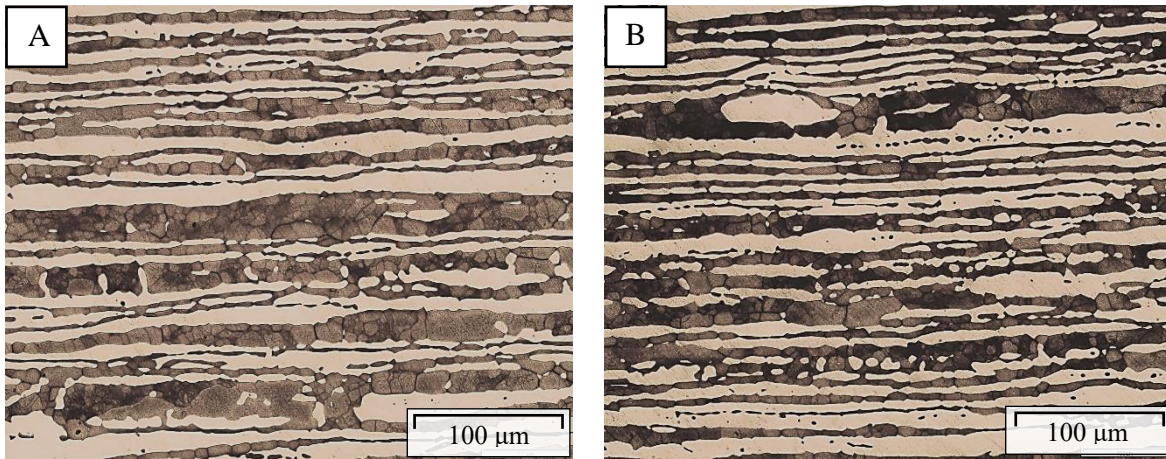


Figura 5.40 - Micrografia do UNS S39274 por MO. (A) CR SOL 1150-40 ENV 400-8 e (B) CR SOL 1150-40 ENV 400-12. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara).

Ataque: Behara

Fonte: [Próprio autor]

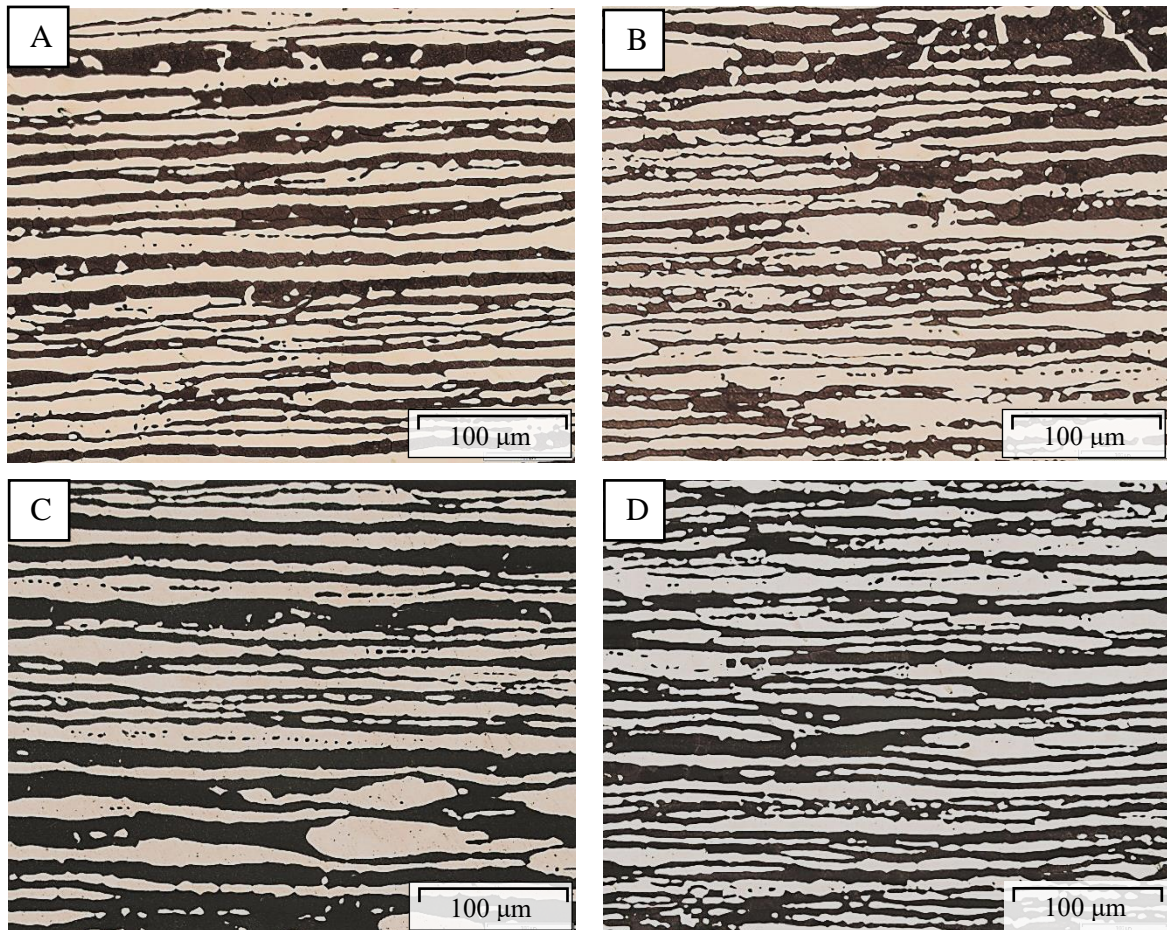


Figura 5.41 - Micrografia do UNS S39274 por MO. (A) CR SOL 1150-40 ENV 475-4, (B) CR SOL 1150-40 ENV 475-8, (C) CR SOL 1150-40 ENV 475-12 e (D) CR SOL 1150-40 ENV 475-200. Ferrita (fase escura) e austenita (fase clara).

Ataque: Behara.

Fonte: Próprio autor

Nas micrografias obtidas via MO mostradas até então foram observadas as microestruturas características do aço inoxidável superduplex estudado, ferrita (α) e austenita (γ), seja no material CR, CR SOL 1150-40, bem como nas amostras envelhecidas à 400°C e 475°C nos diversos tempos de tratamento térmico. Não foi possível observar nenhuma outra fase intermetálica ou precipitados presentes na microestrutura.

Diante desse cenário, percebe-se uma diferença muito sutil entre as microestruturas, isso é perceptível quando, por exemplo, comparando-se o UNS S39274 CR SOL 1150-40, Figura 5.37b, com o CR SOL 1150-40 ENV 475-200, Figura 5.41D. Isso é esperado porque, como aponta a literatura, a fase alfa linha é muito pequena, escala nanométrica (precipitados de 15 nm a 30 nm). Assim, a ferramenta de microscopia óptica não é suficiente para detectá-la [1, 7, 13, 15].

Uma outra ferramenta utilizada para a caracterização microestrutural do material de estudo foi a Microscopia Eletrônica de Varredura. Conforme esperado, o ataque eletrolítico em solução aquosa contendo 10% de ácido oxálico revelou a presença de colônias de nitretos de cromo que são, geralmente, localizados na região central dos grãos de ferrita.

Desse modo, a Figura 5.42 mostra a imagem de MEV do aço S39274 na condição CR. Pode-se observar um pequeno aglomerado de nitretos de cromo (Cr_2N), destacado na elipse, presentes na matriz ferrítica (α), possivelmente formados durante o processo de fabricação do material.

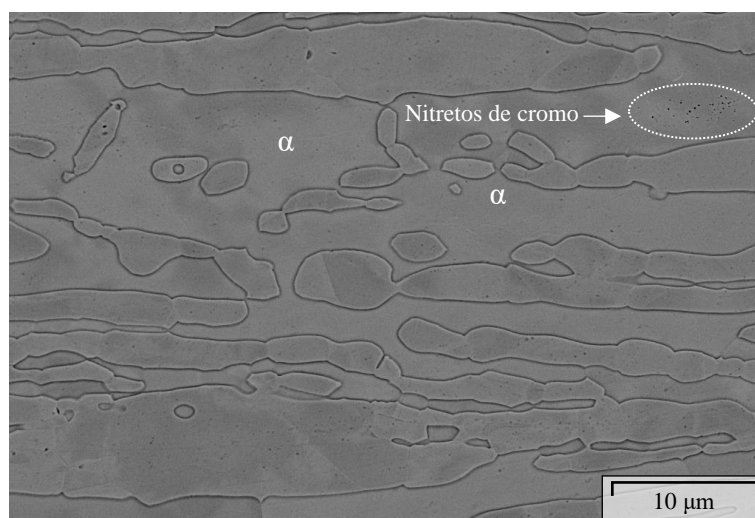


Figura 5.42 - Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR. Presença de aglomerados de nitretos de cromo (destacados na elipse).

Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico

Fonte: Próprio autor

Na Figura 5.43, tem-se a imagem de MEV da amostra na condição CR SOL 1150-40. Pode-se observar uma quantidade bastante significativa, indicado na imagem, de aglomerados de Cr_2N no grão de ferrita. A solubilização do material S39274 foi realizada à 1150°C por 40 minutos e resfriado em água à temperatura ambiente. Durante o resfriamento a temperatura diminui rapidamente, não há tempo suficiente para o nitrogênio (N) presente na ferrita difundir-se na fase austenita e, conseqüentemente, forma pequenos aglomerados de Cr_2N ao passar pela temperatura de equilíbrio [49, 51]. A cinética de formação dos nitretos de cromo é muito rápida, de modo que a precipitação ocorre mesmo com o resfriamento em água. Estes são, portanto chamados de “quenched-in nitrides” em alguns artigos [52, 53].

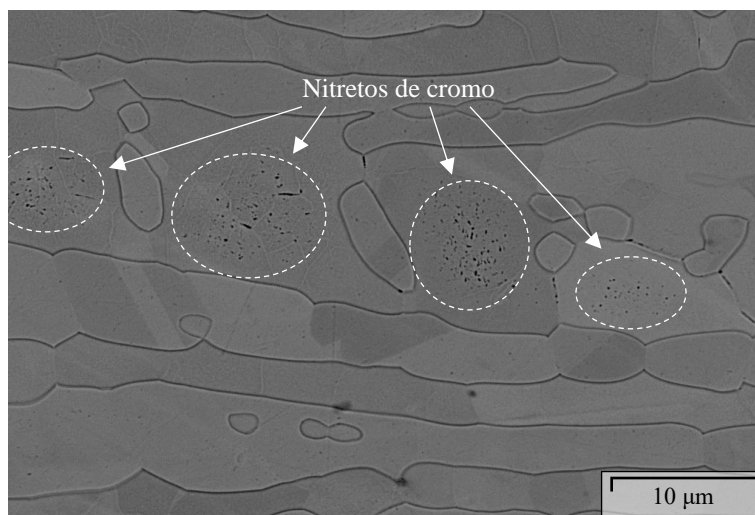


Figura 5.43 - Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR SOL 1150-40. Presença substancial de aglomerados de nitretos de cromo (destacados na imagem).

Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico

Fonte: Próprio autor

A Figura 5.44 mostra a imagem de MEV da amostra na condição CR ENV 475-200. Nessa condição não foi observada a presença de precipitados de Cr_2N na fase ferrita, somente as fases ferrita (α) e austenita (γ).

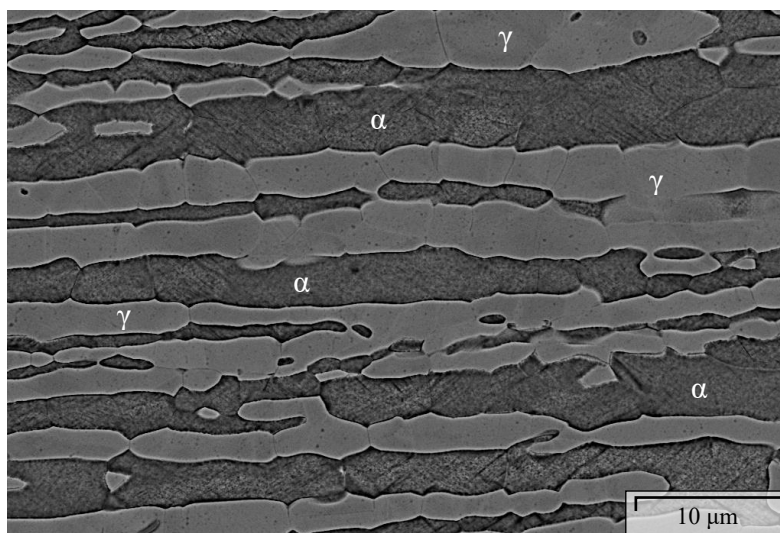


Figura 5.44 - Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR ENV 475-200. Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico

Fonte: Próprio autor

Em contrapartida, a Figura 5.45 mostra a imagem de MEV da amostra na condição CR SOL 1150-40 ENV 475-200. Pode-se observar, substancialmente, a presença de aglomerados de Cr_2N com diversas morfologias, destacados na imagem, provenientes do processo de solubilização do material e, provavelmente, evidenciado pelo envelhecimento térmico por 200 horas.

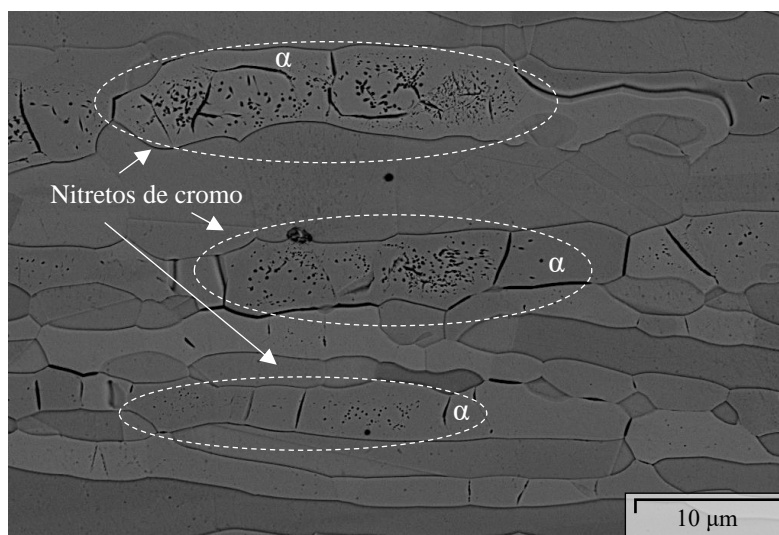


Figura 5.45 - Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR SOL 1150-40 ENV-475-200. Presença de aglomerados de nitretos de cromo (destacados nas elipses).

Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico

Fonte: Próprio autor

A Figura 5.46 mostra a imagem de MEV da amostra do UNS S39274 na condição CR ENV 400-12. Nessa condição foi observada uma densidade menor de precipitados com morfologia pontual de Cr_2N na fase ferrita.

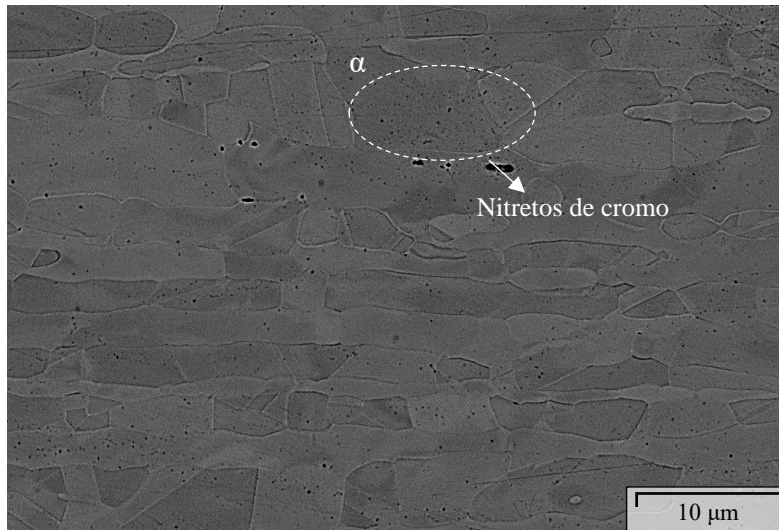


Figura 5.46 - Micrografia do UNS S39274 por MEV na condição CR ENV 400-12. Presença de precipitados pontuais de nitretos de cromo (destacados na elipse).

Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico

Fonte: Próprio autor

Já a Figura 5.47 mostra a imagem de MEV da amostra na condição CR SOL 1150-40 ENV-400-12. Para essa condição fica evidenciado a presença de colônias de Cr_2N com diversas morfologias na fase α , destacados na imagem.

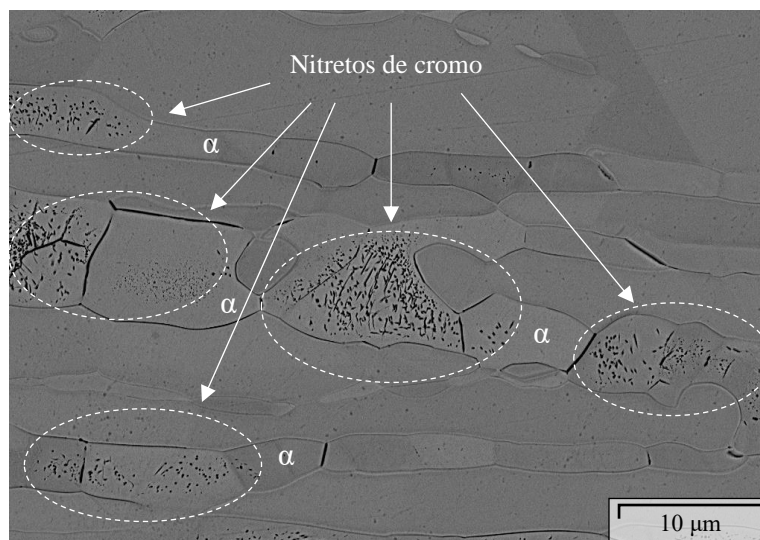


Figura 5.47 - Micrografia do UNS S39274 por MEV CR SOL 1150-40 ENV 400-12. Presença de colônias de nitretos de cromo com diversas morfologias.
Ataque: Eletrolítico, 10% ácido oxálico

Fonte: Próprio autor

A presença de partículas de Cr_2N observadas nesses materiais corroboram com os resultados elencados por Bettini et al. (2013) que observaram a precipitação de nitretos de cromo na fase ferrita em amostras do AID UNS S31803 solubilizadas à 1250°C . Trabalhando com esse mesmo material, Lacerda et al. (2015) reportaram a presença de Cr_2N na matriz ferrítica em amostras solubilizadas à 1300°C .

Sathirachinda et al. (2011) observaram na fase ferrita uma colônia com partículas de Cr_2N com pelo menos três morfologias diferentes: na forma pontual ou salpicada, na forma arredondada e na forma acicular ou agulhas, como pode ser observado na Figura 5.48. Segundo os autores, isso sugere a possibilidade de diferentes estruturas cristalográficas desses precipitados.

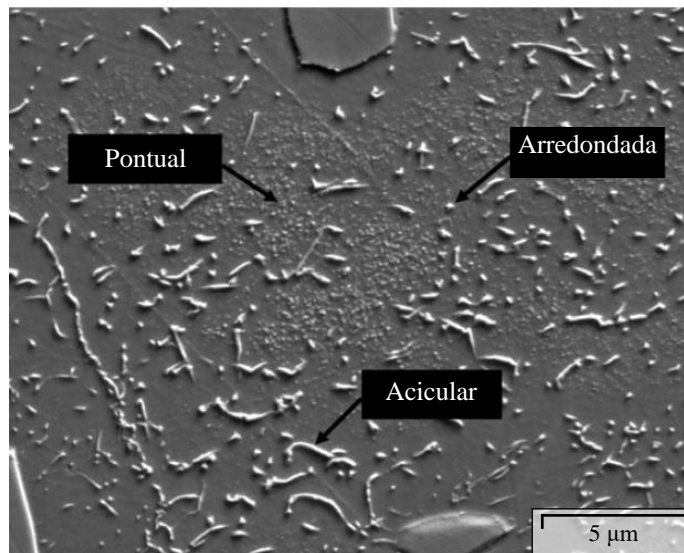


Figura 5.48 - Micrografia do S32750 por MEV na condição Solubilizado à 1125°C. Colônia de nitretos de cromo precipitados na ferrita, com diferentes morfologias.
Ataque: Eletrolítico

Fonte: [51]

A Figura 5.49, em trabalho reportado recentemente por Conceição et. al (2022), mostra o intenso ataque na fase ferrita (δ) e nos contornos de grão δ/γ do corpo de prova na condição S-1150 provocado pelo ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico a 10% (9,0 V, 60 s) que corrói as regiões ao redor de nitretos de cromo. Esses Cr_2N estão presentes em AISD resfriados rapidamente a partir da temperatura de solubilização.

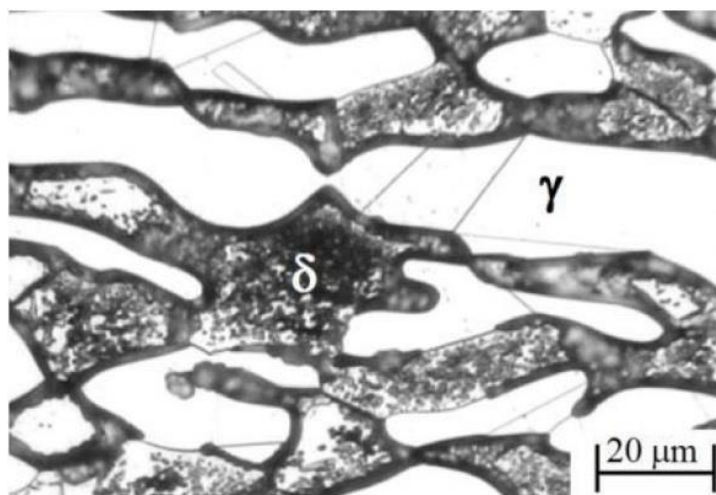


Figura 5.49 – Imagem de MEV do UNS S39274 na condição CR SOL 1150-40. Ataque: Eletrolítico, ácido oxálico 10% (9,0 v, 60 s)

Fonte: [69]

Pode-se afirmar que o aumento na temperatura de solubilização eleva o teor de ferrita e a concentração de nitrogênio nesta fase. Os nitretos precipitam na ferrita porque a solubilidade do nitrogênio diminui bruscamente abaixo de 1000°C e, mesmo com altas taxas de resfriamento, não há como evitar a precipitação dentro dos grãos de ferrita e nos contornos de grão da ferrita/austenita.

Nesse mesmo estudo, ao comparar a dureza nas amostras do UNS S39274 na condição CR com a condição S-1150 (A), os autores destacam que não houve uma variação significativa na dureza Vickers devido a presença dos precipitados de Cr_2N na ferrita.

Destacam também que, o aumento de Cr_2N não elevou a microdureza desta fase como se supunha ocorrer. Portanto, esses precipitados não endurecem a fase ferrita, mas provavelmente têm algum efeito deletério na tenacidade. Isto porque, reduzem a mobilidade das discordâncias e diminuem a resistência ao impacto.

Neste mesmo contexto, Tavares et. al (2020) estudaram o UNS S39274 solubilizado a 1150°C e destacam que o ataque eletrolítico com ácido oxálico promove corrosão nos grãos de ferrita e em muitos contornos de grãos ferrita/ferrita e ferrita/austenita devido a precipitação de Cr_2N nessas regiões. Revelam ainda, a fração volumétrica corroída dessas regiões aumenta de acordo com o aumento da temperatura de solubilização.

A Figura 5.50 (b) lado esquerdo, obtida por microscopia confocal, mostra a microestrutura do espécime S-1150°C revelada com ataque eletrolítico, 10% ácido oxálico. Nas mesmas condições de ataque, em (b), lado direito, a micrografia da mesma amostra obtida por MEV. Em ambas, observa-se claramente a corrosão na matriz ferrítica devido a presença de Cr_2N .

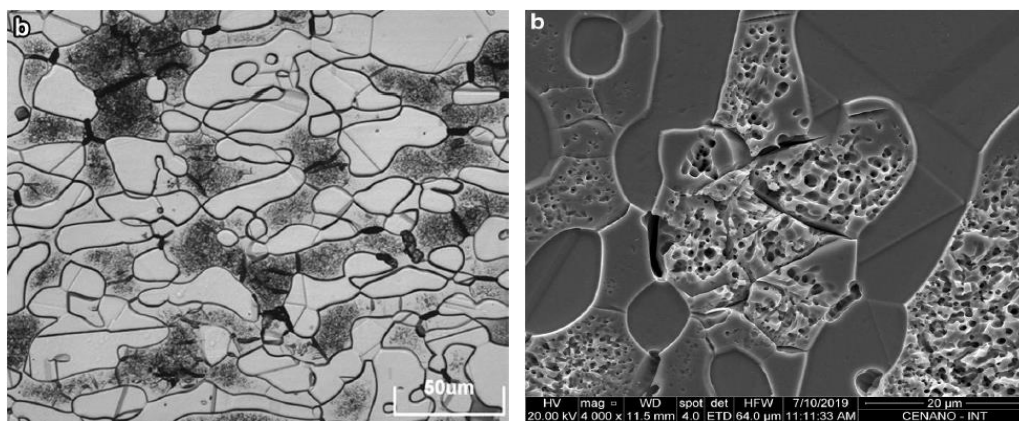


Figura 5.50 – Microestruturas do UNS S39274 na condição S-1150°C observadas por microscopia confocal (a) lado esquerdo. (b) Lado direito observadas por MEV. Ataque: Eletrolítico, ácido oxálico 10% (9,0 v, 60 s)

Fonte: [67]

5.7 Quantificação da Fração Volumétrica das Fases do UNS S39274

A quantificação das fases presentes no UNS S39274 foi realizada por meio do software AnalysSIS Five acoplado ao microscópio óptico Zeiss Jean Vert. A Figura 5.51 mostra um exemplo de duas imagens geradas pelo software para quantificar as fases. Em (A) trata-se da amostra do material na condição CR. Já em (B) tem-se a amostra na condição CR SOL 1150-40. Em ambas, a matriz ferrítica, cor vermelha, refere-se à fase ferrita (α), enquanto a cor verde refere-se à ilhas de austenita (γ).

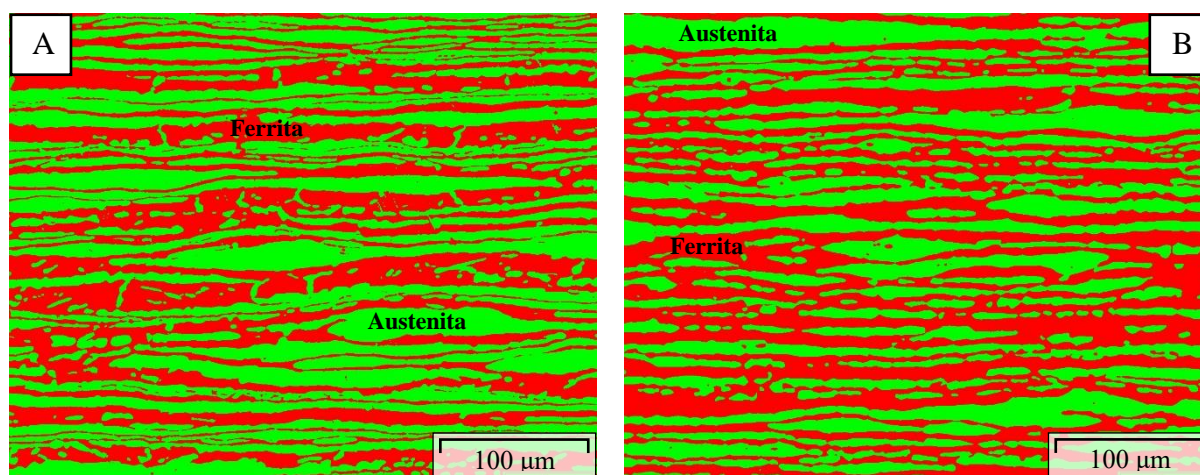


Figura 5.51 - Micrografia do UNS S39274 gerada pelo software AnalysSIS Five para quantificação das fases. (A) Condição CR. (B) Condição CR SOL 1150-40. Ferrita (fase vermelha) e austenita (fase verde)

Fonte: Próprio autor

A partir do cálculo da média da fração volumétrica das duas fases presentes no material obteve-se a Tabela 5.1 que apresenta o percentual da fração volumétrica de todas as amostras do UNS S39274.

Tabela 5.6 - Fração volumétrica do UNS S39274

Condição	%Ferrita (α)	%Austenita (γ)
CR	44 \pm1	56 \pm1
CR SOL 1150-40	48 \pm1	52 \pm1
CR ENV 475-4	57 \pm 1	43 \pm 1
CR ENV 475-8	56 \pm 1	44 \pm 1
CR ENV 475-12	60 \pm 1	40 \pm 1
CR ENV 475-200	57 \pm 1	43 \pm 1
CR ENV 400-8	56 \pm 1	44 \pm 1
CR ENV 400-12	54 \pm 1	46 \pm 1
CR SOL 1150-40 ENV 475-4	58 \pm 1	42 \pm 1
CR SOL 1150-40 ENV 475-8	62 \pm 1	38 \pm 1
CR SOL 1150-40 ENV 475-12	50 \pm 1	50 \pm 1
CR SOL 1150-40 ENV 475-200	50 \pm 1	50 \pm 1
CR SOL 1150-40 ENV 400-8	59 \pm 1	41 \pm 1
CR SOL 1150-40 ENV 400-12	57 \pm 1	43 \pm 1

Fonte: Próprio autor

Comparando-se o material CR com o CR SOL 1150-40, destacado em negrito na Tabela 5.1, é possível observar que houve uma redistribuição das fases. Para a condição CR a fração volumétrica das fases apresentou 44 (\pm 1)% da fase ferrita e 56 (\pm 1)% da fase austenita. Já a condição CR SOL 1150-40 apresentou 48 (\pm 1)% da fase ferrita e 52 (\pm 1)% da fase austenita.

O ajuste das fases que compõem os AISD's contribui substancialmente para otimizar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por pites desses materiais. A fração volumétrica do material na condição CR SOL 1150-40 foi coerente com as apresentadas por Tan et al. (2009) [26], Sathirachinda et al. (2011) [51], Pardal et al. (2015) [54], Zhang et al. (2017) [55] e mais recentemente Conceição et al. [69].

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos na presente tese de doutorado para estudar os efeitos dos tratamentos de solubilização e envelhecimento nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S39274 pode-se concluir que:

1. A microdureza Vickers da fase ferrita aumentou no material nas condições CR e CR SOL 1150-40 envelhecidas à 400°C e à 475°C nas primeiras 12 horas de envelhecimento, ao passo que a microdureza da fase austenita permaneceu praticamente estável nas duas faixas de temperatura. A dureza Vickers nestas mesmas condições apresentou um aumento em até 12 horas de envelhecimento. Sendo mais pronunciado à 475°C, provavelmente devido a precipitação da fase deletéria alfa linha. Por outro lado, para o período de até 200 horas de envelhecimento, nas condições CR ENV 475-200 e CR SOL 1150-40 ENV 475-200, a dureza tendeu a uma estabilidade, possivelmente, devido a perda de coerência dos precipitados de alfa linha que retardou o aumento na dureza do material.

2. Ocorreu um aumento no limite de escoamento e no limite de resistência do UNS S39274 nas condições CR e CR SOL 1150-40 envelhecidas à 400°C (por 8 e 12 horas) e CR e CR SOL 1150-40 envelhecidas à 475°C (por 4 e 8 horas). Nessas mesmas condições, obteve-se uma diminuição no alongamento do material. A mudança nessas propriedades mecânicas de tração foi mais significativa em 475°C indicando a fragilização do material devido a formação da fase alfa linha.

3. Obteve-se uma queda brusca na capacidade de absorver energia do UNS S39274 nas condições CR ENV 475°C e CR SOL 1150-40 ENV 475°C nas primeiras 8 horas de tratamento térmico. Nesse mesmo período foram observados um aumento na dureza da liga. Tais comportamentos sugerem alta susceptibilidade de precipitar a fase alfa linha na ferrita que atua impedindo a movimentação das linhas de discordância e promove a fragilização do aço fortemente em 475°C. Nas condições CR ENV 400°C e CR SOL 1150-40 ENV 400°C, para até

12 horas de envelhecimento, a redução na capacidade de absorver energia de impacto do material foi mais branda do que na região de 475°C, mesmo com maior tempo de tratamento térmico. À 400°C há perda significativa na capacidade de absorver energia somente após um longo período de tratamento térmico.

4. Avaliou-se a morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova do UNS S39274 realizada por MEV. Conforme esperado, observou-se característica de fratura dúctil, presença de alvéolos e cavidades, para as condições CR e CR SOL 1150-40 envelhecidas à 400°C até 8 horas. Já nas condições CR ENV 475°C e CR SOL 1150-40 ENV 475°C até 8 horas de envelhecimento, observou-se significativa presença de planos de clivagem, indicando fratura frágil no material associada à precipitação da fase alfa linha.

5. Verificou-se por meio das curvas de DL-EPR do UNS S39274 nas condições CR e CR SOL 1150-40 envelhecidas à 475°C que a liga apresentou alta resistência à corrosão, pois não sensibilizou. Mesmo com os fortes indícios da precipitação da fase alfa linha na matriz ferrítica pronunciados pelos ensaios mecânicos.

6. Observaram-se as microestruturas ferrita (α) e austenita (γ) do UNS S39274. A solubilização à 1150°C por 40 minutos promoveu a redistribuição das fases. Na condição CR obteve-se 44 (± 1)% da fase α e 56 (± 1)% da fase γ e na condição CR SOL 1150-40 48 (± 1)% de α e 52 (± 1)% de γ . A MEV revelou presença de precipitados de Cr_2N na matriz ferrítica. Mais evidente na condição CR SOL 1150-40 envelhecida à 400°C e 475°C. Essas partículas não endurecem a fase ferrita, mas provavelmente têm algum efeito deletério na tenacidade ao impacto.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Manter a solubilização das amostras do aço inoxidável superduplex UNS S39274 à 1150°C por 40 minutos com resfriamento em água com agitação. Como os resultados significativos na mudança das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão ocorre para longo período de envelhecimento térmico à 400°C, acima de 500 horas por exemplo, baseando-se em trabalhos como Weng et al. (2004), Chandra et al. (2010), Tavares et.al (2012), Della Rovere et.al (2013), Haugan et al. (2016) e Silva et al. (2017), envelhecer amostras do S39274 à 400°C pelo período de 300, 500, 1000, 3000 e 5000 horas. Já à 475°C por 100, 200, 300, 600, 1200 e 2000 horas.
2. Realizar os ensaios de corrosão de Polarização Eletroquímica por Reativação Cíclica (PERC ou DL-EPR), Polarização Cíclica de acordo com a norma ASTM G-61 e Temperatura Crítica por Pites (CPT) de acordo com a norma ASTM G-150.
3. Preparar amostras para análise em Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) por eletropolimento (Tenupol) usando as seguintes propriedades: solução de 5% de ácido perclórico e 95% de ácido acético (5% HClO₄ + 95% CH₃COOH), temperatura: 14 – 18°C e voltagem: 20 – 45 V. Sugeridas por Park e Kwon (2002), Hättestrand et al. (2009), Silva et al. (2017) e Lima et.al (2019).
4. Utilizar a MET para observar a precipitação da fase deletéria alfa linha na matriz ferrítica das amostras envelhecidas isotermicamente à 400°C e, principalmente, à 475°C. Observar se a precipitação de alfa linha ocorre por decomposição espinodal e/ou por nucleação e crescimento.

REFERÊNCIAS

- [1] R. N. GUNN, Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications. 2^a ed. *Woodhead Publishing Ltd*, England, 2003.
- [2] M. YOUSEFIEH, M. SHAMANIAN, A. SAATCHI. Influence of Step Annealing Temperature on the Microstructure and Pitting Corrosion Resistance of SDSS UNS S32760 Welds. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 20, p. 1678-1683, 2011.
- [3] M. A. LAGE, K.S. ASSIS, O. R. MATTOS. Hydrogen Influence on Fracture Toughness of The Weld Metal in Super Duplex Stainless Steel (Uns S32750) Welded With Two Different Heat Input. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 17000-17008, 2015.
- [4] S. S. M. TAVARES, R. F. NORONHA, M. R. SILVA, J. M. NETO, S. PAIRIS. 475 °C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803. *Materials Research*, Estados Unidos, v.4, n.04, p. 237-240, 2001.
- [5] R. FRANCIS. The Role of Duplex Stainless Steels for Downhole Tubulars. *Offshore Technology Conference*, 577-586, 1993.
- [6] S. CAO, F. HE, J. GAO. Corrosion Problems in The Oil Country Tubular Goods And Their Mitigation – A Review. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. v. 64, p. 465-478, 2017.
- [7] S. SHI, G. MA, B. GUO, K. FANG, J. WANG. The Effect of Microstructural Evolution on Hardening Behavior of 2205 Stainless Steel in Long-Term Aging at 500°C. *Journal of Materials Engineering and Performance*. v. 23, p. 2043-2049, 2014.
- [8] A. F. PADILHA. Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. Cap. 13, p. 232, *Hemus*, Curitiba, 2000.
- [9] I. A. ARMAS, S. D. MOREUIL. Duplex Stainless Steels. Cap. 3-5, p.115-201. *John Wiley & Sons*, USA, 2009.
- [10] HANDBOOK. Handbook of Stainless Steel. *Outokumpu Oyj*, p. 1- 92, Sweden, 2013.
- [11] H. Y. HA, T. H. LEE, S. KIM. Effect of W on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Newly Developed Ni-Saving Duplex Stainless Steels. *Metals and Materials International*. v.23, n.04, p. 115-125, 2017.
- [12] J. SMIDERLE, J.M. PARDAL, S.S.M. TAVARES, A.C.N. VIDAL. Premature Failure of Superduplex Stainless Steel Pipe by Pitting in Sea Water Environment. *Engineering Failure Analysis*, v. 46, p. 134-139, 2014.
- [13] ISO: International Organization for Standardization. ISO 15156/NACE 0175 - Petroleum, Petrochemical, and Natural Gas Industries - Materials for Use in H₂S-Containing Environments in Oil and Gas Production - Part 3: Cracking-resistant CRAs (Corrosion Resistant Alloys) and Other Alloys. *Genebra: ISO*; 2015.

- [14] G. E. TOTTEN. Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. 2^a ed. Cap. 1, p. 2-87, *Taylor & Francis Group*, USA, 2007.
- [15] I. A. ARMAS. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*, v.1, p. 51-57, 2008.
- [16] C. J. PARK, H. S. KWON. Effects of Aging at 475°C on Corrosion Properties of Tungsten-containing Duplex Stainless Steels. *Corrosion Science*, v. 44, p. 2817-2830, 2002.
- [17] H. J. PARK, H.W. LEE. Effect of Alloyed Mo and W on the Corrosion Characteristics of Super Duplex Stainless Steel Weld. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, p. 6687-6698, 2014.
- [18] E. B. HAUGAN, M. NÆSS, C. T. RODRIGUEZ, R. JOHNSEN, M. IANNUZZI. Effect of Tungsten on the Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Type 25Cr Superduplex Stainless Steels. *Corrosion*, v.73, p. 53-67, 2017.
- [19] IMO - Associação Internacional do Molibdênio. Orientações Práticas para Processamento dos Aços Inoxidáveis Duplex. 2^a ed. *International Molybdenum Association*. Londres, p. 1-64, 2012.
- [20] M. YOUSEFIEH, M. SHAMANIAN, A. SAATCHI. Influence of Step Annealing Temperature on the Microstructure and Pitting Corrosion Resistance of SDSS UNS S32760 Welds. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.20, p. 1678-1683, 2011.
- [21] J. M. PARDAL, S. S. M. TAVARES, M. P. C. FONSECA, J. A. SOUZA, L. M. VIEIRA, H. F. G. ABREU. Deleterious Phases Precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750: Characterization by Light Optical and Scanning Electron Microscopy. *Materials Research*, v. 13, p. 401-407, 2010.
- [22] J. M. PARDAL, S. S. M. TAVARES, G. C. SOUZA, M. P. C. FONSECA, E. A. PONZIO, M. C. S. MACEDO. Influence of Deleterious Phases Precipitation in the Corrosion Resistance Measured by Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation Test in Superduplex Stainless Steel. *Materials Research*, v. 18, p. 740-747, 2015.
- [23] J. DILLE, M. C. L. AREIZA, S. S. M. TAVARES, G. R. PEREIRA, L. H. ALMEIDA, J. M. A. REBELO. Microstructural Evolution During Aging at 800 °C and its Effect on the Magnetic Behavior of UNS S32304 Lean Duplex Stainless Steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 426, p. 102-107, 2017.
- [24] D. C. SANTOS, R. MAGNABOSCO. Kinetic Study to Predict Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 47A, p. 1554-1565, 2016.
- [25] R. CERVO, P. FERRO, A. TIZIANI. Annealing Temperature Effects on Superduplex Stainless Steel UNS S32750 Welded Joints. I: Microstructure and Partitioning of Elements. *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 4369-4377, 2010.

- [26] H. TAN, Y. JIANG, B. DENG, T. SUN, J. XU, J. LI. Effect of Annealing Temperature on the Pitting Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750. *Materials Characterization*, v. 60, p. 1049-1054, 2009.
- [27] J. V. S. MATIAS, S. S. M. TAVARES, J. M. PARDAL. Embrittlement and Corrosion Decay of a Cast Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v.20, p. 279-283, 2017.
- [28] S. S. M. TAVARES, V. F. TERRA, P. L. NETO, D. E. MATOS. Corrosion Resistance Evaluation of the UNS S31803 Duplex Stainless Steels Aged at Low Temperatures (350 to 550°C) Using DLEPR Tests. *Materials Research*, v.40, p. 4025-4028, 2005.
- [29] J. K. SAHU, U. KRUPP, R. N. GHOSH, H. J. CHRIST. Effect of 475°C Embrittlement on the Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel. *Materials Science and Engineering*, v.508, p. 1-14, 2009.
- [30] T. F. FONTES, R. MAGNABOSCO, M. TERADA, A. F. PADILHA, I. COSTA. Corrosion Versus Mechanical Tests for Indirect Detection of Alpha Prime Phase in UNS S32520 Super Duplex Stainless Steel. *Corrosion*, v. 67, p. 1-7, 2011.
- [31] E. MARTÍNEZ, O. SENNINGER, C. C. FU, F. SOISSON. Decomposition Kinetics of Fe-Cr Solid Solutions During Thermal Aging. *Physical Review*, v. 86, p. 1-13, 2012.
- [32] C. R. F. AZEVEDO, H. B. PEREIRA, S. WOLYNEC, A. F. PADILHA. An Overview of the Recurrent Failures of Duplex Stainless Steels. *Engineering Failure Analysis*, v. 97, p. 161-188, 2019.
- [33] E. B. MÉLO. Influência das Transformações de Fase a 475°C e a 650°C no Comportamento Eletroquímico do Aço UNS S31803. 2013. 283f. *Tese de Doutorado em Materiais e Processos de Fabricação* – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.
- [34] M. HÄTTESTRAND, P. LARSSON, G. CHAI, J. O. NILSSON, J. ODQVIST. Study of Decomposition of Ferrite in a Duplex Stainless Steel Cold Worked and Aged at 450–500°C. *Materials Science and Engineering*, v. 499, p. 489-492, 2009.
- [35] F. DANOIX, P. AUGER, D. BLAVETTE. Hardening of Aged Duplex Stainless Steels by Spinodal Decomposition. *Microscopy and Microanalysis*, v. 10, p. 349-354, 2004.
- [36] S. S. M. TAVARES, J. M. PARDAL, B. B. ALMEIDA, M. T. MENDES, J. L. F. FREIRE, A. C. VIDAL. Failure of Superduplex Stainless Steel Flange due to Inadequate Microstructure and Fabrication Process. *Engineering Failure Analysis*, v.84, p. 1-10, 2018.
- [37] F. G. WASSERMAN, S. S. M. TAVARES, J. M. PARDAL, F. B. MAINIER, R. A. FARIA, C. S. NUNES. Effects of Low Temperature Aging on the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Duplex and Lean Duplex Stainless Steels UNS S32205 and UNS S32304. *Revista Escola de Minas*, v. 66, 193-200, 2013.
- [38] R. SILVA, L. F. S. BARONI, C. L. KUGELMEIER, M. B. R. SILVA, S. E. KURI, C. A. D. ROVERE. Thermal Aging at 475°C of Newly Developed Lean Duplex Stainlesssteel

2404: Mechanical Properties and Corrosion Behavior. *Corrosion Science*, v. 116, 66-73, 2017.

- [39] R. W. REVIE. Uhlig's Corrosion Handbook. Cap. 13 e 52, p. 157-167 e 695-706. *John Wiley & Sons*, New Jersey, 2011.
- [40] A. M. NASCIMENTO, M. C. F. IERARDI, A.Y. KINA, S. S. M. TAVARES. Pitting Corrosion Resistance of Cast Duplex Stainless Steels in 3.5%NaCl Solution. *Materials Characterization*, v. 59, 1736-1740, 2008.
- [41] T. R. ALVAREZ, J. M. PARDAL, B. B. ALMEIDA, P. LOUZADA, S. S. M. TAVARES, E. A. PONZIO, M. C. S. MACEDO. Nondestructive Microstructural Characterization of Superduplex Stainless Steel by Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation Portable Test. *Materials Research*, v. 20, p. 440-446, 2017.
- [42] S. S. M. TAVARES, A. LOUREIRO, J. M. PARDAL, T. R. MONTENEGRO, V. C. COSTA. Influence of Heat Treatments at 475°C and 400°C on the Pitting Corrosion Resistance and Sensitization of UNS S32750 and UNS S32760 Superduplex Stainless Steels. *Materials and Corrosion*, v. 63, p. 522-526, 2012.
- [43] NIPPON STEEL CORPORATION. NIPPON STEEL SM22CR-125, 2019. Acesso em: 02 de fevereiro de 2019.
- [44] American Society for Testing and Materials - ASTM A 790/A 790M – 05a - Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic /Austenitic Stainless Steel. *ASTM International*, West Conshohocken, 2005.
- [45] ASTM E140 – 12b Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness. *ASTM International*, West Conshohocken, 2013.
- [46] ASTM. E-370 09: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. *ASTM International*, West Conshohocken, 2009.
- [47] ASTM A370-18 - Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2018.
- [48] ASTM E23 - 12c Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. *ASTM International*, West Conshohocken PA, 2012.
- [49] E. BETTINI, U. KIVISÄKK, C. LEYGRAF, J. PAN. Study of Corrosion Behavior of a 22% Cr Duplex Stainless Steel: Influence of Nano-sized Chromium Nitrides and Exposure Temperature. *Electrochimica Acta*. v.113, p. 280-289, 2013.
- [50] J. C. LACERDA, L. C. CÂNDIDO, L. B. GODEFROID. Corrosion Behavior of UNS S31803 Steel With Changes in the Volume Fraction of Ferrite and the Presence of Chromium Nitride. *Materials Science and Engineering*. v.648, p. 428-435, 2015.

- [51] N. SATHIRACHINDA, R. PETTERSSON, S. WESSMAN, U. KIVISÄKK, J. PAN. Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Study of Chromium Nitrides in 2507 Superduplex Stainless Steel-Implications and Limitations. *Electrochimica Acta*. v.56, p. 1792-1798, 2011.
- [52] M. KNYAZEVA, M. POHL. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. *Metallography Microstructure and Analysis*. v.2, p. 343-351, 2013.
- [53] N.L. PETTERSSON, R.F.A. PETTERSSON, S. WESSMAN. Precipitation of Chromium Nitrides in the Super Duplex Stainless Steel 2507. *Metallurgical and Materials Transactions*. v. 46, p. 1062-1072, 2015.
- [54] J. M. PARDAL, S. S. M. TAVARES, M. P. C. FONSECA, J. V. S. MATIAS, E. A. PONZIO, M. C. S. MACÊDO. Influence of Cold Plastic Deformation in the Hardness and Corrosion Resistance of Superduplex Stainless Steels Aged at 475°C. *Revista Virtual de Química*. v.7, p. 1854-1865, 2015.
- [55] Z. ZANG, H. ZHAO, H. ZHANG. J. HU, J. JIN. Microstructure Evolution and Pitting Corrosion Behavior of UNS S32750 Superduplex Stainless Steel Welds After Short-time Heat Treatment. *Corrosion Science*. v.121, p. 22-31, 2017.
- [56] K. CHANDRA, R. SINGHAL, V. KAIN. V. S. RAJA. Low Temperature Embrittlement of Duplex Stainless Steel: Correlation Between Mechanical and Electrochemical Behavior. *Materials Science and Engineering*. v.527, p. 3904-3912, 2010.
- [57] V. S. MOURA, L. D. LIMA, J. M. PARDAL, A. Y. KINA, R. R. A. CORTE, S. S. M. TAVARES. Influence of Microstructure on the Corrosion Resistance of the Duplex Stainless Steel UNS S31803. *Materials Characterization*. v.59, p. 1127-1132, 2008.
- [58] C. A. DELLA ROVERE, F. S. SANTOS, R. SILVA, C. A. C. SOUZA, S. E. KURI. Influence of Long-term Low-temperature Aging on the Microhardness and Corrosion Properties of Duplex Stainless Steel. *Corrosion Science*. v.68, p. 84-90, 2013.
- [59] S. S. M. TAVARES, V. F. TERRA, J. M. PARDAL, M. P. C. FONSECA. Influence of the Microstructure on the Toughness of a Duplex Stainless Steel UNS S31803. *Journal of Materials Science*. v.40, p. 145-154, 2005.
- [60] K. H. LO, J. K. L. LAI. Microstructural Characterisation and Change in a.c. Magnetic Susceptibility of Duplex Stainless Steel During Spinodal Decomposition. *Journal of Nuclear Materials*. v.401, p. 143-148, 2010.
- [61] K. L. WENG, H. R. CHEN, J. R. YANG. The Low-temperature Aging Embrittlement in a 2205 Duplex Stainless Steel. *Materials Science and Engineering*. v.379, p. 119-132, 2004.
- [62] N. C. RENTON, A. M. ELHOUD, W. F. DEANS. Effect of Plastic Deformation on the Corrosion Behavior of a Super-Duplex Stainless Steel. *Microscopy and Microanalysis*. v.20, p. 436-444, 2011.

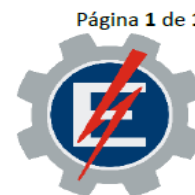
- [63] S. S. M. TAVARES, J. M. PARDAL, H. F. G. ABREU, C. S. NUNES, M. R. SILVA. Tensile Properties of Duplex UNS S32205 and Lean Duplex UNS S32304 Steels and the Influence of Short Duration 475°C Aging. *Materials Research*. v.15, p. 859-864, 2012.
- [64] T. OTÁROLA, S. HOLLNER, B. BONNEFOIS, M. ANGLADA, L. COUDREUSE, A. MATEO. Embrittlement of a Superduplex Stainless Steel in the Range of 550–700°C. *Engineering Failure Analysis*. v.12, p. 930-941, 2005.
- [65] M. TERADA, M. F. HUPALO, I. COSTA, A. F. PADILHA. Effect of Alpha Prime due to 475°C Aging on Fracture Behavior and Corrosion Resistance of DIN 1.4575 and MA 956 High Performance Ferritic Stainless Steels. *Journal of Materials Science*. v.43, p. 425-433, 2008.
- [66] S. S. M. TAVARES, A. C. GONZAGA, J. M. PARDAL, J. N. CONCEIÇÃO, E. O. CORREA. Influence of Heat Treatments at 475 and 400°C on the Pitting Corrosion Resistance and Sensitization of UNS S32750 and UNS S32760 Superduplex Stainless Steels. *Materials and Corrosion*. v.63, p. 522-526, 2012.
- [67] I. T. SIQUEIRA. Caracterização da Microestrutura, Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Tubo sem Costura de Aço Inoxidável Superduplex UNS S39274 Deformado para um Limite de Escoamento de 125 ksi. *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal Fluminense, 2019.
- [68] S. S. M. TAVARES, A. C. GONZAGA, J. M. PARDAL, J. N. CONCEIÇÃO, E. O. CORREA. Nitrides Precipitation and Preferential Pitting Corrosion of Ferrite Phase in UNS S39274 Superduplex Stainless Steel. *Metallography, Microstructure and Analysis*. v.9, p. 685-694, 2020.
- [69] J. N. CONCEIÇÃO, E. O. CORREA, A. C. GONZAGA, J. M. PARDAL, S. S. M. TAVARES. Mechanical Properties of UNS S39274 Superduplex Stainless Steel Work Hardened and Solution Annealed. *Materials Research*. v.25, p. 01-10, 2022.
- [70] A. J. RAMIREZ, J. C. LIPPOLD, S. D. BRANDI. The Relationship Between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels. *Metallurgical and Materials Transactions*. v. 43A, p. 1575-1597, 2003.
- [71] ASTM A 789/A 789M – 01a - Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic /Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service. *ASTM International*, West Conshohocken, 2001.
- [72] ISO: International Organization for Standardization. ISO 13680 - Petroleum and Natural Gas Industries — Corrosion-resistant Alloy Seamless Tubular Products For Use as Casing, Tubing, Coupling Stock and Accessory Material — *Technical Delivery Conditions*. Genebra: ISO; 2020.
- [73] NORSOK Standards. NORSOK M-630: Material Data Sheets and Element Data Sheets for Piping. 6ª ed. Oslo, Norway: *NORSOK Standards*; 2013.

- [74] ASTM International. ASTM A-790-20: Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe. West Conshohocken, PA, USA: *ASTM International*; 2020.
- [75] ASTM International. ASTM E-562-19e1, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. West Conshohocken, PA, USA: *ASTM International*; 2019.

ANEXO A – Ata de Defesa de Tese de Doutorado



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO



Página 1 de 1

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia
Ata nº 5, de 04 de agosto de 2022
Defesa Pública de Tese de Doutorado

Às quatorze horas do dia quatro de agosto de dois mil e vinte e dois, na Sala Virtual, foram abertos os Trabalhos de Defesa Pública de Tese de Doutorado intitulada “**Estudo do efeito do envelhecimento isotérmico a 400°C e 475°C na microestrutura e propriedades mecânicas do aço superduplex UNS S39274**”, do candidato **JOSÉ NILSON DA CONCEIÇÃO**, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Materiais para Engenharia, na Área de Concentração: **Metais**. A Comissão Examinadora foi composta pelos doutores: Carlos Alberto Carvalho Castro do CEFET-MG, 1º Examinador; Wanderley Xavier Pereira do CEFET-MG, 2º Examinador; Jean Carlo Cescon Pereira da UNIFEI, 3º Examinador; Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo da UNIFEI, 4ª Examinadora; Sérgio Souto Maior Tavares da UFF, 5º Examinador - Coorientador na Instituição Parceira; Edmilson Otoni Corrêa da UNIFEI, 6º Examinador - Orientador e Presidente da Sessão. Conforme Art. 54 da Norma de Programas de Pós-Graduação da UNIFEI, instalados os trabalhos de Defesa Pública de Tese de Doutorado, seguiram-se as seguintes fases: Apresentação dos demais membros da banca pelo presidente; chamada do candidato e leitura do título do trabalho a ser defendido; exposição oral do conteúdo do trabalho pelo candidato; e arguição do candidato por cada examinador(a). Feito isso, foi suspensa a Sessão de Defesa para início da Sessão de Julgamento. Durante a mesma, os examinadores indicaram alteração do título do trabalho para: “**Estudo dos efeitos dos tratamentos de solubilização e envelhecimento nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de tubos de aço inoxidável superduplex UNS S39274**” e atribuíram ao candidato os seguintes conceitos: 1º Examinador "A"; 2º Examinador "A"; 3º Examinador "A"; 4ª Examinadora "A"; 5º Examinador "A"; 6º Examinador "A", sendo o candidato considerado “**APROVADO**”. Voltando à Sessão de Defesa Pública de Tese de Doutorado, o presidente convocou o candidato e proclamou o resultado final, à vista do Quadro Demonstrativo de Apuração, entregando-lhe uma cópia do mesmo; apresentou seus agradecimentos e encerrou a sessão. Os trabalhos foram encerrados às dezoito horas do dia quatro de agosto de dois mil e vinte e dois e, para que tudo constasse, foi lavrada a presente ata, a qual foi lida, aprovada e assinada pelos membros da Comissão Examinadora. Os examinadores externos à UNIFEI autorizam o presidente da banca a assinar esta ata em seus nomes.

Itajubá, 04 de agosto de 2022.

Carlos Alberto Carvalho Castro	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI pelo presidente da banca
Wanderley Xavier Pereira	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI pelo presidente da banca
Jean Carlo Cescon Pereira	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI
Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI
Sérgio Souto Maior Tavares	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI pelo presidente da banca
Edmilson Otoni Corrêa	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI

Campus Itajubá
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Av. BPS, 1303, Caixa Postal 50, Pinheirinho, CEP: 37500-903,
Itajubá/MG, Brasil. Tel.: (35) 3629-1118/1122/1527
E-mail: posgrad@unifei.edu.br

Campus Itabira
COORDENAÇÃO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Rua Irmã Ivone Drumond, 200, Distrito Industrial II, CEP: 35903-
087, Itabira/MG, Brasil. Tel.: (31) 3839-0806/0809
E-mail: cpgq.itabira@unifei.edu.br



Nitrides Precipitation and Preferential Pitting Corrosion of Ferrite Phase in UNS S39274 Superduplex Stainless Steel

S. S. M. Tavares^{1,2} · A. C. Gonzaga² · J. M. Pardal^{1,2} · J. N. Conceição³ · E. O. Correa³Received: 26 June 2020 / Accepted: 16 September 2020
© ASM International 2020

Abstract

A W-alloyed UNS S39274 was solution treated in three distinct temperatures, 1050, 1100, and 1150 °C, with water quenching, resulting in microstructures with different austenite and ferrite proportions, and chromium nitrides precipitated. The densities of chromium nitrides were evaluated qualitatively by optical (conventional and confocal) and scanning electron microscopy. These particles were found to precipitate inside ferrite grains and in the ferrite/ferrite and ferrite/austenite boundaries. The amount of chromium nitrides increased with the solution temperature, but the microhardness of ferrite was not affected by the increase of nitrides density. As a consequence of nitrides precipitation, ferrite was more susceptible to pitting nucleation and attack than austenite, according to polarization tests in 3.5%NaCl solution at 80 °C and in double loop electrochemical potentiodynamic (DL-EPR) tests.

Keywords Corrosion · Heat treating · Microstructure · Precipitation phenomena · Stainless steels

Introduction

Duplex (DSSs) and superduplex (SDSS) stainless steels are corrosion resistant alloys used in services where high strength and toughness are required [1, 2]. The difference between duplex and superduplex steels is based on the pitting resistant equivalent number (PREN) value given by Eqs 1 and 2 [1, 3–6]. Steels with PREN higher than 40 are called superduplex.

$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (1)$$

$$\text{PREW} = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5(\%W)) + 16(\%N) \quad (2)$$

It must be pointed that other PREN formulae proposed in the literature may attribute different weights to the elements Cr, Mo, W, and N, as also may include other elements.

Equation (2) is often referred as “PREW” because also includes the element W. Haugan et al. [6] studied the effect of W addition on the corrosion resistance of 25%Cr SDSS, and found beneficial effects on the pitting and repassivation potentials. Park et al. [7] found that W addition minimizes the deleterious effects of aging at 475 °C on mechanical and corrosion resistance properties.

As Eq 2 suggests, Cr, Mo, W, and N are the elements which most increase the localized corrosion resistance in austenitic-ferritic stainless steels. However, the effects of these elements are maximized when they are in solid solution in ferrite and austenite phases, and not forming other phases in the steel. Sigma (σ), chi (χ), R, and Cr₂N are examples of deleterious phases that can be formed in SDSSs.

The relation between the chromium nitride precipitation and the temperature of solution treatment was also investigated. Shinozaki et al. [8] associated the hydrogen cracking susceptibility of weld metal to the Cr₂N precipitation in the delta ferrite (δ). Bettini et al. [9] defined quenched-in nitrides as those formed during quenching in the solution treatment, and isothermal nitrides as those formed in isothermal treatments between 700 and 900 °C. In this case, Cr₂N precipitates with other deleterious phases, such as σ and

✉ S. S. M. Tavares
ssmtavares@terra.com.br

¹ Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói, RJ CEP 24210-240, Brazil

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, Brazil

³ Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Brazil

χ , and is difficult to separate the individual effect of each phase. Sathirachinda et al. [10] measured the Volta potential of phases sigma, austenite and Cr_2N of DSS 2205 and SDSS 2507 isothermally treated at 800 °C for six months, and found that it was higher in the Cr_2N , which indicates a higher nobility of this phase. However, as Cr-rich phase, Cr_2N precipitates create an adjacent Cr-depleted zone, as determined by computational simulation [11]. According to Knyazeva and Pohl [12], the quenched in nitrides correspond to metastable CrN, whose precipitation cannot be suppressed even at cooling rates higher than 2500 °C/s from high temperatures. They also found that the precipitation of carbides and nitrides strongly decreases the pitting corrosion resistance of DSSs. On the other hand, Petterson [11] reported a slight decrease in pitting resistance with large amounts of precipitates. The limited adverse effect on pitting resistance was attributed to the small size (~200 nm) of most nitrides. In accordance, Bettini et al. [9] concluded that quenched-in nitrides finely dispersed in the ferrite of the 25%Cr SDSS had little influence on the corrosion resistance.

In this work, the goal was to evaluate the influence of solution treatment temperature on nitride precipitation and determinate the effect of nitride precipitation on the pitting corrosion behavior of a W-alloyed SDSS UNS S39274.

Materials and Methods

The material studied was W-alloyed SDSS from a seamless tube with outside diameter of 169.0 mm and wall thickness of 10.0 mm. The chemical composition was checked by optical emission spectroscopy and combustion method (only for N, C, and S), with results shown in Table 1. The material fits the UNS S39274 specification.

Samples cut from the tube were subjected to a solution annealing at 1050, 1100, and 1150 °C for 40 min followed by water quenching to get the homogenized structures, namely SD-SA-1050, SD-SA-1100, and SD-SA-1150, respectively. These three conditions are compared in this work.

Before the microstructural characterization, through the chemical composition of the material, a simulation of the volume fraction of the equilibrium phases present in the solution annealed SDSS at different temperatures was performed, as well as the estimated Cr, Mo, Ni, W, and N contents in each phase using the *Thermo-Calc*® computer

program package. The TCFE6 database was adopted to study the phase balance diagram survey.

The microstructural analysis by conventional optical microscopy was performed in a *Zeiss NEOPHOT 32 model*. The quantifications of the ferrite and austenite phases present in the analyzed samples were performed by quantitative metallography (ASTM E-562 [13]). For this analysis, specimens cut in parallelogram shape were made in the dimensions of $15.0 \times 10.0 \times 7.5 \text{ mm}^3$. The surfaces in the plane transverse to the axis of the tube were ground with emery paper grits 100–1200, polished with 0.1 μm aqueous suspension of alumina and further etched with the modified Beraha's reagent composed of 20 ml HCl solution in 80 ml distilled H_2O and 0.3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. This reagent is indicated to distinguish the phases austenite, ferrite, and sigma (if present).

The scanning electron microscope (SEM) analysis was performed in a *FEI Inspect S50 model*, with tungsten filament operating at high vacuum (approximately 1.56×10^{-2} Pa), beam voltage between 20 and 30 kV and with secondary electron detectors for high vacuum operation (ETD/SE). The samples analyzed by SEM had conventional metallographic preparation with sanding from 100 to 1200 grit, without embedding, followed by polishing with diamond pastes in the 6, 3 and 1 μm grit sizes. The specimens were etched with 10% oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solution at a voltage of 9.0 V. The presence of precipitated phases in the solution treated samples was also evaluated using a *Zeiss confocal white light microscope Axio CSM 700 model* with the same specimens used by SEM with the electrolytic etching with 10% oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solution.

Vickers microhardness values of the ferrite and austenite phases in the transversal planes of the tube were measured with a load of 25 gf (HV0.025) for 15 s using a *Time Group Inc. digital microhardness tester HVS-1000 model*. The test specimens were ground from 100 to 1200 grit emery paper, without embedding, through the polishing of 1 μm grit diamond paste to achieve a mirror-like surface finish, followed by electrolyte etching in an 8% NaOH solution with a voltage of 3.0 V and time between 30 and 60 s.

The pitting corrosion resistance of each condition was evaluated by cyclic potentiodynamic polarization tests in a 3.5%NaCl solution, at 80 °C [14]. The tests were controlled by a μ -AUTOLAB potentiostat. The measurements were conducted in a three-electrode cell using a Pt foil as the

Table 1 Chemical composition of the UNS S39274 SDSS (wt.%)

C	Cr	Ni	Mo	W	S	P	N	Fe	PREN _W
0.028	24.79	6.600	3.220	1.750	0.002	0.017	0.255	Bal.	42.4

PREN_W calculated with Eq 2 is reported

auxiliary electrode, and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference. The working electrode was constructed using the SDSS specimens embedded in epoxy resin. The tests were started after the stabilization of the open circuit potential (OCP) for 1 h. Then, the potential was increased in the anodic direction with 1 mV/s^{-1} rate until a current density of 2 mA/cm^2 had been reached. At this point, the scan was reversed to the cathodic direction, with the same rate. Prior to the tests, the working electrodes were polished with alumina paste $1 \mu\text{m}$. After the tests, the specimens were cleaned, dried with alcohol, and slightly etched electrolytically with 15% KOH solution for observation in the optical microscope.

Another electrochemical test used in the three samples was the double loop electrochemical potentiodynamic (DL-EPR) test. This test is used to detect Cr-depleted zones in many types of stainless steels [15–18]. It is also conducted in a three electrodes cell and is controlled by the potentiostat. The working electrodes with SDSS samples were prepared by grinding with emery paper 400 grit. Two test solutions were used at room temperature: Solution 1: $2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M KSCN} + 1.0 \text{ M NaCl}$ and Solution 2: $3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.02 \text{ M KSCN} + 2.0 \text{ M NaCl}$. After the stabilization of the OCP, the potential was increased in the anodic direction at 1 mV/s until a potential of $0.3 V_{\text{SCE}}$ was reached. At this point, the scan was reversed to the cathodic direction and the test stopped when the OCP was reached. The main result of this test is the degree of sensitization defined by the ratio I_r/I_a , where I_r is the reactivation current, and I_a is the activation current. After the DL-EPR test, the specimens were also observed in the optical microscope.

Results and Discussion

Table 2 shows the results of computational thermodynamic simulation with *Thermocalc* in five temperatures: 1000, 1050, 1100, 1150, and 1200 °C. Sigma phase is present at 1000–1050 °C. The complete dissolution of this phase occurs in a temperature between 1050 and 1100 °C for the steel studied. Nevertheless, according to ASTM A-790 [19] the range of temperatures for solution treatment of UNS

S39274 grade is 1025–1125 °C, which means that heat treatments in the lower temperatures of this range may result in some undesirable sigma phase in the microstructure.

Figure 1a–c shows the microstructures of specimens SD-SA-1050, SD-SA-1100, and SD-SA-1150 etched with modified Behara's etching. Ferrite and austenite were quantified and results are shown in Table 3 together with microhardness results. The average ferrite contents in samples solution treated at 1050, 1100, and 1150 °C were 39.2, 47.6, and a 49.8%, respectively. These values slightly differ from those previewed by for Thermocalc for the same solution treatment temperatures, but follow the same trend of increase of the ferrite content with the increase of temperature. The ferrite contents found are accepted for the majority of international standards for superduplex stainless steels, such as Norsok M-630 [20] (35–55% δ) and NACE 0175/ISO 15156 [3] (35–65% δ), but values lower than 40.0%, such as in specimen SD-SOL-1050, should be avoided. Besides this, the solution treatment at 1050 °C can also results in traces of deleterious sigma phase (1.69%, according to Table 2), although this phase was not detected by optical microscopy in any of the samples analyzed.

The ferrite amount and its equilibrium nitrogen contents both increase with the temperature from 1000 to 1200 °C, as shown in Table 2. Analyzing the three temperatures chosen for solution treatment in this work (1050, 1100, and 1150 °C), the equilibrium %N in the δ phase increased from 0.0313 to 0.0545%. It is reasonable to assume that soaking for 40 min is enough to achieve the equilibrium at the high temperatures of solution treatment. The solubility of nitrogen falls vertiginously with cooling to low temperatures, and water quenching cannot avoid precipitation of the so-called quenched-in chromium nitrides. The precipitation of these particles can be qualitatively evaluated by optical and scanning electron microscopy, but a precise quantification is not possible with these techniques. The electrolytic etching with 10% oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solution corrodes the areas with chromium nitrides, but the level of this localized corrosion depends on the parameters adopted, such as voltage and etching time. Figure 2a–c shows images of specimen SD-SOL-1050 etched with 10% acid oxalic solution with 9 V for 30 s, 60 s and 90 s, respectively. The increase

Table 2 Equilibrium phase amounts (%wt) and nitrogen contents in ferrite and austenite phases obtained by computational thermodynamics

Material	Phase contents (%)		Mean vickers microhardness (HV0.025)	
	Ferrite	Austenite	Ferrite	Austenite
SD-SOL-1050	(39.2 ± 8.5)	(60.8 ± 8.5)	(318.5 ± 13.2)	(265.2 ± 9.5)
SD-SOL-1100	(47.6 ± 5.1)	(52.4 ± 5.1)	(299.8 ± 12.2)	(270.6 ± 9.4)
SD-SOL-1150	(48.8 ± 4.9)	(51.3 ± 4.9)	(275.0 ± 14.0)	(273.0 ± 10.0)

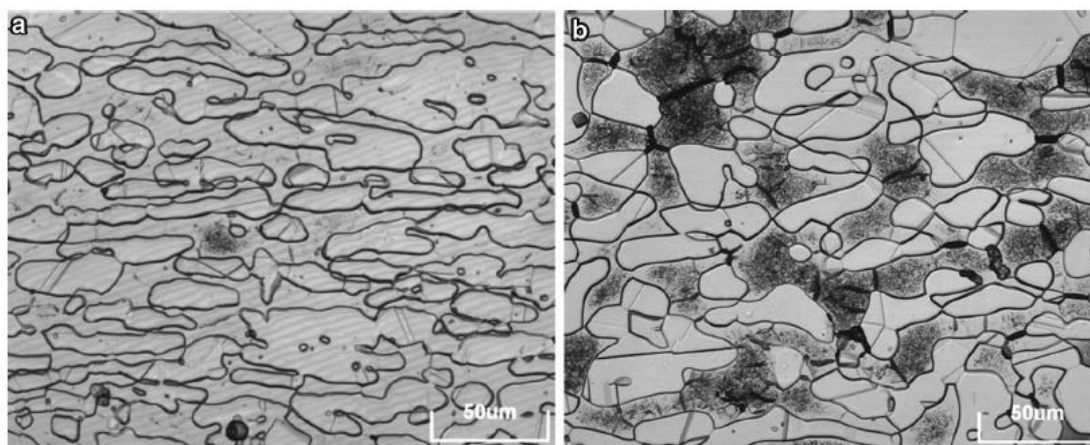


Fig.4 Microstructures of specimen observed in confocal microscope, revealed by etching with 10% acid oxalic solution, 9 V, 60 s: **a** SD-SOL-1050; **b** SD-SOL-1150

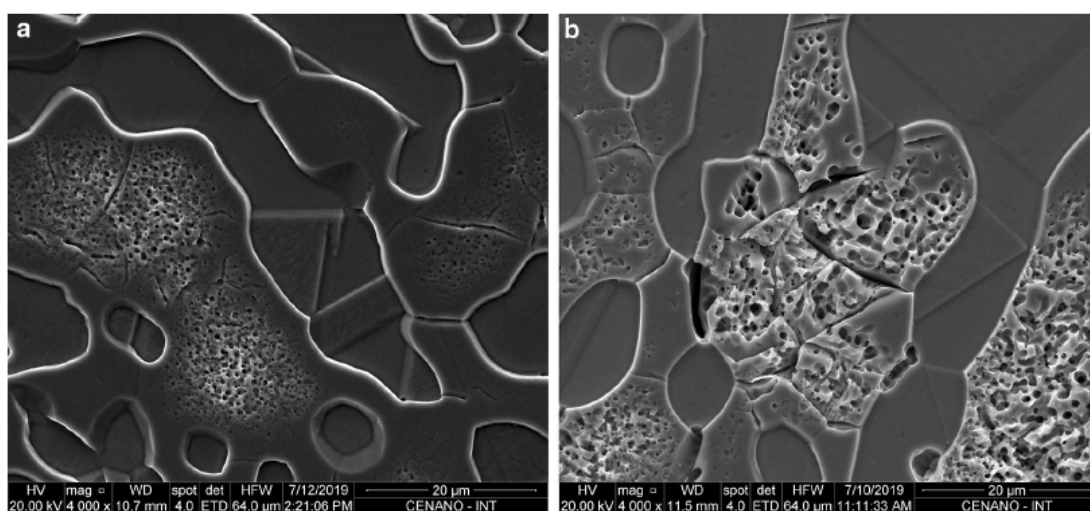


Fig.5 Microstructures of specimen observed in SEM, revealed by etching with 10% acid oxalic solution, 9 V, 60 s: **a** SD-SOL-1050; **b** SD-SOL-1150

increase of solution temperature. The higher PREW of ferrite could indicate a better pitting resistance of this phase. However, the pits were preferentially nucleated in ferrite. A possible explanation is the chromium depletion around the chromium nitrides [11], i.e., a sensitization effect. The comparative analysis of the PREW of individual phases must be careful, first because was based on the chemical compositions obtained by computational thermodynamics, and second because some formulae attribute a weight 30 to the nitrogen in austenite, instead of 16 [4]. In this case, the austenite would have a higher PREW than ferrite. A possible

explanation for the observation of preferential pit nucleation in the ferrite phase is the chromium depletion around the chromium nitrides [11], i.e., a sensitization effect. Although pitting potential has not decreased with the increase of chromium nitrides in the ferrite in tests in 3.5%NaCl conducted at 80 °C, these particles were preferential sites for pit nucleation in all specimens investigated.

DL-EPR tests are typically indicated to study sensitization of stainless steels. Solution 1 (2 M H₂SO₄ + 1 M NaCl + 0.02 M KSCN) was successfully used to detect small amounts of sigma (σ) phase in superduplex UNS S32750

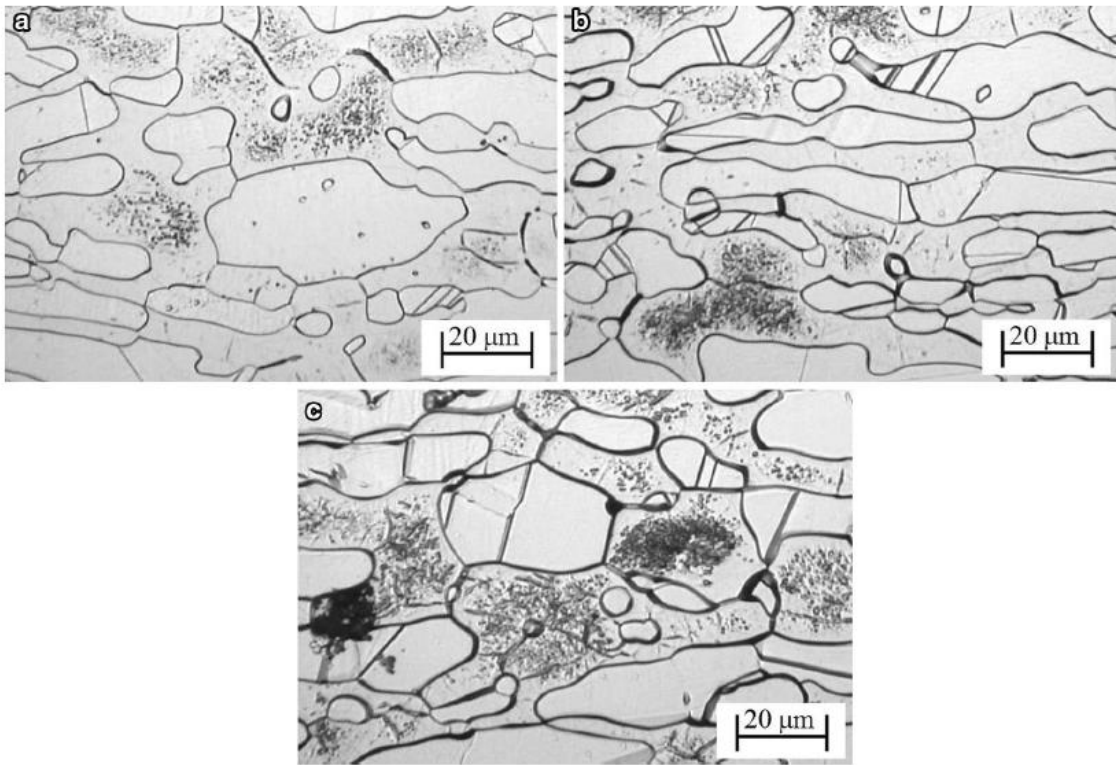


Fig.2 Microstructures of specimen SD-SOL-1100 revealed by etching with 10% acid oxalic solution, 9 V: **a** 30 s; **b** 60 s; **c** 90 s. Conventional optical microscopy

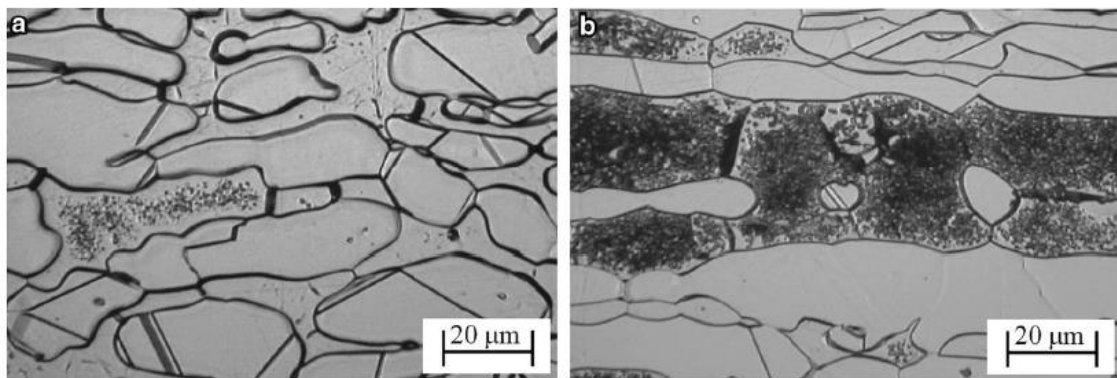


Fig.3 Microstructures of specimens revealed by etching with 10% acid oxalic solution, 9 V, 60 s: **a** SD-SOL-1050; **b** SD-SOL-1150. Conventional optical microscopy

authors [9, 11] observed little influence of chromium nitrides on pitting resistance.

The examination of specimens etched with 15% KOH solution (3 V, 30 s) after the polarization tests revealed that the pits were preferentially nucleated in the ferrite phase, as shown in Fig. 7a–c. Pitting resistance of SDSSs is often related to the PREW value. Table 4 shows the equilibrium

contents of Cr, Mo, W, and N in ferrite and austenite at the three temperatures of solution treatment, and the calculation of PREW values using Eq 2. Since most of the nitrogen in ferrite precipitates as nitrides on cooling, the PREW of ferrite was calculated without nitrogen. Even not including nitrogen, the PREW was higher in ferrite than in austenite, although the difference between them decreases with the

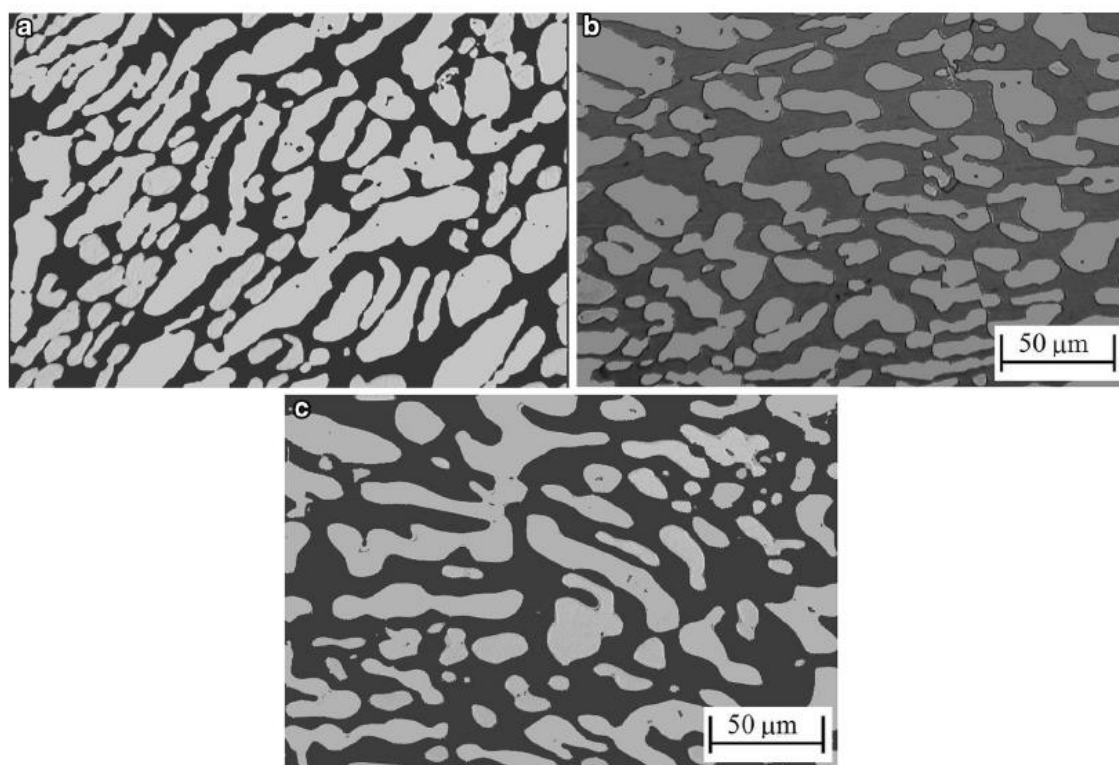


Fig. 1 Images used for ferrite and austenite quantification: **a** SD-SOL-1050; **b** SD-SOL-1100; **c** SD-SOL-1150

Table 3 Ferrite and austenite contents determined by quantitative metallography, microhardness of ferrite and austenite phases

Material	Phase contents, %		Mean vickers microhardness (HV0.025)	
	Ferrite	Austenite	Ferrite	Austenite
SD-SOL-1050	(39.2±8.5)	(60.8±8.5)	(318.5±13.2)	(265.2±9.5)
SD-SOL-1100	(47.6±5.1)	(52.4±5.1)	(299.8±12.2)	(270.6±9.4)
SD-SOL-1150	(48.8±4.9)	(51.3±4.9)	(272.0±9.8)	(245.1±8.5)

of the etching time causes the increase of localized attack inside the ferrite grains and also in the grain boundaries. Figure 3a–b compare the microstructures of specimens SD-SOL-1050, SD-SOL-1150 etched with the same parameters (9 V, 60 s). These figures can also be analyzed together with Fig. 2b from specimen SD-SOL-1100 which was etched with the same parameters. Other comparisons are given in Figs. 4a, b and 5a, b with images obtained in the CONFOCAL microscope and SEM, respectively. As can be seen, qualitatively, the corrosion attack in electrolytic etching with oxalic acid due to chromium nitrides precipitation increases with the solution temperature from 1050 to 1150 °C. In SD-SOL-1050, only some ferrite grains and ferrite/ferrite grain boundaries were attacked, while in the image from SD-SOL-1150 all ferrite grains and many ferrite/ferrite and ferrite/austenite grains were corroded. In general, austenite

grains were not corroded. It can be concluded, at least qualitatively, that the chromium nitride precipitation in the ferrite increased with the increase of solution temperature. This is surely related to the increase of nitrogen content in the ferrite phase when the solution temperature is raised, as predicted by thermodynamic simulation (Table 3).

Looking at the microhardness results, it is possible to conclude that the increase of solution treatment temperature and the chromium nitrides density in the ferrite phase do not increase the hardness of this phase.

Figure 6a–c shows the cyclic polarization curves of specimens SD-SOL-1050, SD-SOL-1100, and SD-SOL-1150, respectively. The pitting potential of the specimen solution treated at 1150 °C was slightly superior to the others, which may indicate that the increase of CrN density did not decrease the pitting resistance in NaCl solution. Other

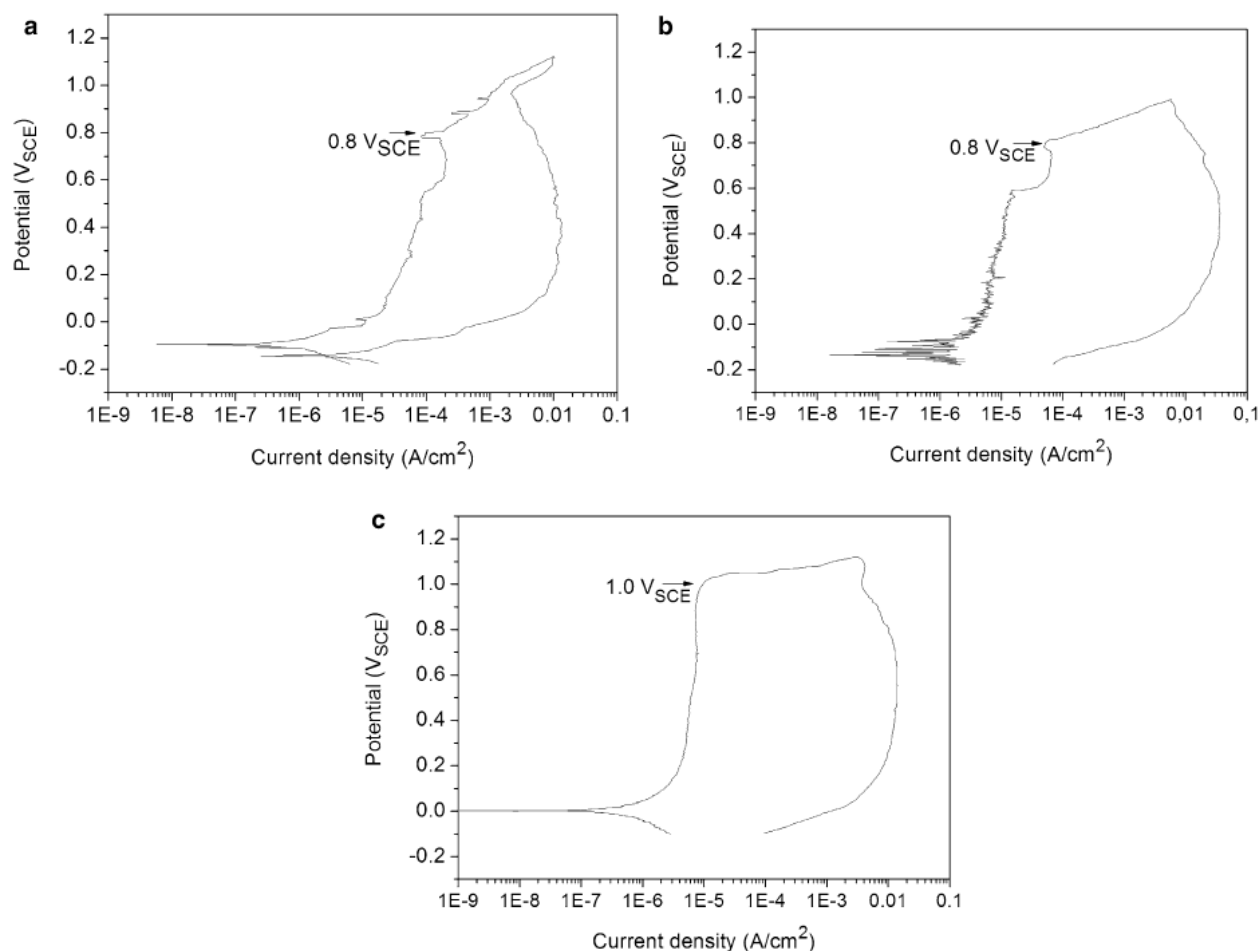


Fig. 6 Cyclic polarization curves in 3.5%NaCl solution at 80 °C: **a** SD-SOL-1050; **b** SD-SOL-1100; **c** SD-SOL-1150

steels with different grain sizes [18]. However, the DL-EPR tests with this solution in the specimens studied in this work did not show any significant reactivation peak, i.e., the degree of sensitization was lower than 0.01%. It suggests that the sensitization due to σ precipitation is much more pronounced than the sensitization due to quenched in nitrides. Nevertheless, the tests with the stronger solution 2 resulted in small but perceptible reactivation peaks, as shown in Fig. 8a, b. The examination of specimens after the tests without any additional preparation shows that the attack was concentrated in the ferrite phase (Fig. 9). Table 5 exhibits the degrees of sensitization (I_r/I_a) obtained. It should be expected that specimen SD-SOL-1150 presented higher I_r/I_a values because it contains higher amount of chromium nitrides, but this was not observed. Apparently, a correlation

between DL-EPR tests and the nitrides amount cannot be established in this type of superduplex stainless steel.

Conclusions

The corrosion resistance and microstructure of a W-alloyed superduplex stainless steel UNS S39274 were studied by varying the solution treatment temperature (1050, 1100, and 1150 °C).

- Water cooling from the three solution treatment temperatures resulted in microstructures with austenite (γ), ferrite

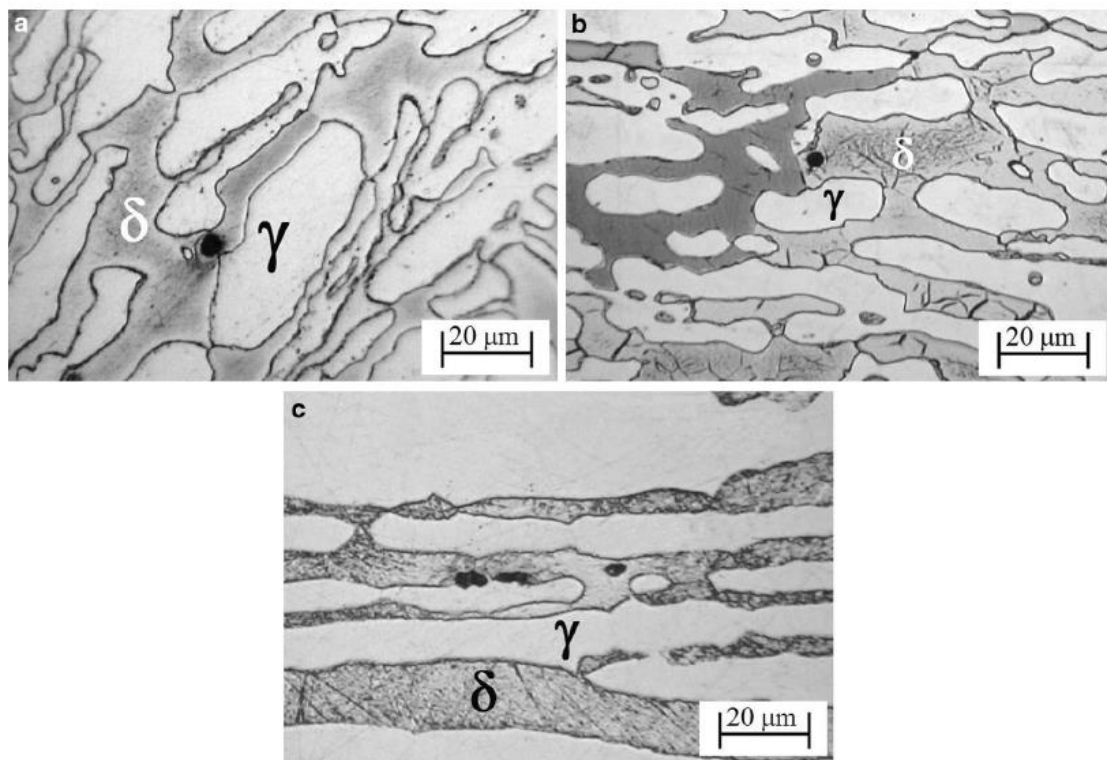


Fig.7 Microstructures after polarization tests with pits nucleated in the ferrite phase: **a** SD-SOL-1050; **b** SD-SOL-1150

Table 4 Equilibrium contents of Cr, Mo, W, and N calculated with Thermocalc, and PREW values of each phase (PREW of ferrite was calculated without N)

Temperature (°C)	Phase	Cr	Mo	W	N	PREW
1050	Ferrite (δ)	26.638	3.903	2.143	0.031	43.05
	Austenite (γ)	23.202	2.460	1.314	0.427	40.32
1100	Ferrite (δ)	26.271	3.935	2.136	0.042	42.78
	Austenite (γ)	23.310	2.506	1.364	0.464	41.25
1150	Ferrite (δ)	25.936	3.828	1.369	0.499	42.00
	Austenite (γ)	23.369	2.467	1.369	0.055	41.75

(δ), and chromium nitrides in the ferrite phase. Quenched in chromium nitrides nucleate inside the δ grains and in the δ/δ and δ/γ boundaries.

- The ferrite volume fraction increased from 1050 °C (39.2% δ) to 1150 °C (48.8% δ).
- The electrolytic etching with 10% oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solution reveals the chromium nitrides precipitates because corrodes the surrounding matrix. The degree of this attack depends on the etching parameters, such as voltage and exposure time.
- A qualitative analysis with samples etched with 10% oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solution with the same parameters (9 V, 60 s) showed that the amount of chro-

mium nitrides increases with the increase of solution treatment temperature. This is related to the increase of nitrogen content in ferrite with the increase of solution temperature, as determined by thermodynamic simulation.

- The increase of chromium nitrides density in the ferrite did not increase the microhardness of this phase.
- In cyclic polarization tests with 3.5%NaCl solution at 80 °C, the pits were preferentially nucleated in the ferrite phase, due to sensitization effect caused by chromium nitrides.

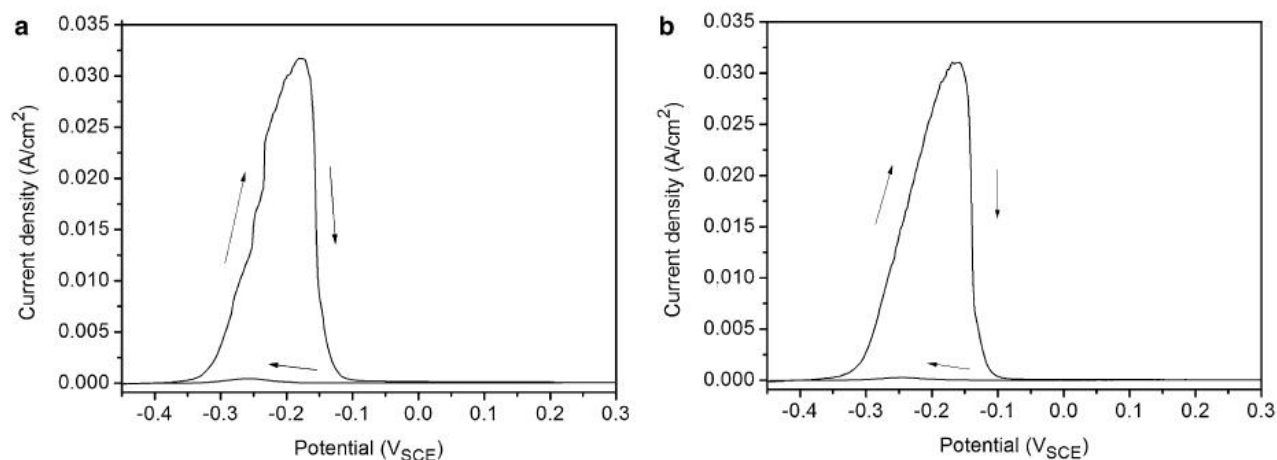


Fig. 8 DL-EPR curves: **a** SD-SOL-1050 and **b** SD-SOL-1150

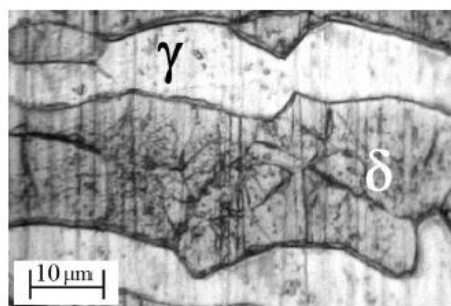


Fig. 9 Specimen SD-SOL-1150 after DL-EPR test, showing preferential attack of chromium nitrides in the ferrite phase

Table 5 I_r/I_a results

Specimen	Solution 1	Solution 2
SD-SOL-1050	<0.000	0.013 ± 0.003
SD-SOL-1100	<0.000	0.005 ± 0.002
SD-SOL-1150	<0.000	0.010 ± 0.004

- DL-EPR tests with 3.0 M H_2SO_4 + 0.02 M KSCN + 2.0 M NaCl solution detected small degree of sensitization due to chromium nitrides but the results could not be related to the amount of chromium nitrides in the microstructure.

Acknowledgments Authors acknowledge to Brazilian research agencies CAPES, CNPq, and FAPERJ for financial support.

References

- R.N. Gun, *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications* (Abington Publishing, Cambridge, 2003)
- M. Knyazeva, M. Pohl, Duplex steels: part i: genesis, formation, structure. *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2**, 113–121 (2013)
- ISO 15156/NACE 0175-Petroleum, Petrochemical, 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 (ISO) 2015).
- J.H. Cleland, What does the pitting resistance really tell us? *Eng. Fail. Anal.* **3**(1), 65–69 (1996)
- ISO 21457:2010, “Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries—Materials Selection and Corrosion Control for Oil and Gas Production Systems” (Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2010).
- E.B. Haugan, M. Naess, C.T. Rodriguez, R. Johnsen, M. Lannuzzi, Effect of tungsten on the pitting and crevice corrosion resistance of type 25Cr super duplex stainless steels. *Corrosion* **73**(1), 53–67 (2017)
- C.J. Park, H.S. Kwon, Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. *Corros. Sci.* **44**, 2817–2830 (2002)
- K. Shinozaki, L. Ke, T.H. North, Hydrogen cracking in duplex stainless steel weld metal. *Weld. J.* **71**, 387s (1992)
- E. Bettini, U. Kivisäkk, C. Leygraf, J. Pan, Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: influence of quenched-in and isothermal nitrides. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 61–80 (2014)
- N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman, J. Pan, Study of nobility of chromium nitrides in isothermally aged duplex stainless steels by using SKPFM and SEM/EDS. *Corros. Sci.* **52**, 179–186 (2010)
- N. Pettersson, R.F.A. Pettersson, S. Wessman, Precipitation of chromium nitrides in the super duplex stainless steel 2507. *Metall. Mat. Trans.* **46**, 1063–1072 (2015)

12. M. Knyazeva, M. Pohl, Duplex steels. part II: carbides and nitrides. *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2**, 343–351 (2013)
13. ASTM E-562-19, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, (ASTM International, West Conshohocken, 2019)
14. ASTM G-61-18, 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)
15. F. Iacoviello, V. Di Cocco, L. D'Agostino, Analysis of the intergranular corrosion susceptibility in stainless steel by means of potentiostatic reactivation tests. *Proced. Struct. Integr.* **3**, 269–275 (2017)
16. S.S.M. Tavares, F.J. da Silva, C. Scandian, G.F. da Silva, H.F.G. de Abreu, Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17–4PH) stainless steel. *Corros. Sci.* **52**(11), 3835–3839 (2010)
17. J.M. Aquino, A.D. Rovere, S.E. Kuri, Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments. *Corros. Sci.* **51**(10), 2316–2323 (2009)
18. T.R. Alvarez, J.M. Pardal, B.B. de Almeida, P. Louzada, S.S.M. Tavares, E.A. Ponzio, M.C.S. de Macedo, Nondestructive microstructural characterization of superduplex stainless steel by double loop electrochemical polarization reactivation portable test. *Mater. Res.* **20**, 440–446 (2017)
19. ASTM A-790-05a, Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe, (ASTM International, West Conshohocken, 2005)
20. Norsok M-630, *Material data sheets and element data sheets for piping* (Standards Norway, Norway, 2013), p. 133

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Mechanical Properties of UNS S39274 Superduplex Stainless Steel Work Hardened and Solution Annealed

J.N. Conceição^a, E.O. Correa^a , A.C. Gonzaga^b, J. M. Parda^{b,c}, S.S.M. Tavares^{b,c,*}

^aUniversidade Federal de Itajubá, Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Itajubá, MG, Brasil.

^bCentro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

^cUniversidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-240, Niterói, RJ, Brasil.

Received: March 06, 2022; Revised: April 25, 2022; Accepted: May 11, 2022

UNS S39274 is a W-alloyed superduplex stainless steel used in critical services in the oil and gas production. This material was selected for tubulars used in oil country tubular goods, below the Christmas tree. In order to achieve high mechanical strength the seamless tubes are cold drawn in a costly operation. In this work the mechanical properties of a cold drawn seamless were characterized and compared to three solution treated materials. Tensile curves were obtained and modelled by Hollomon's, Ludwik's and Voce's models, where the last one presented the higher correlation coefficients in all cases. The hardness and impact toughness at -46°C were measured and discussed. The results were analyzed taking into account the microstructural changes produced by cold drawing and annealing.

Keywords: superduplex stainless steel, solution annealing, mechanical properties.

1. Introduction

Superduplex stainless steels (SDSSs) are austenitic-ferritic corrosion resistant alloys (CRA) with pitting resistance equivalent number (PREN) higher than 40¹. This class of steels combines high strength and corrosion resistance with a competitive cost, when compared Ni alloys². For these reasons SDSSs have found widespread use in chemical and petrochemical industries, specially in the oil and gas production and refining².

UNS S32750 and UNS S32760 are traditional grades of SDSS with 25%Cr, 7%Ni and 3-4%Mo (wt.%). Both grades have significant nitrogen contents (~0.25%N), and the difference is the small additions of Cu (0.5-1.0%) and W (0.5-1.0%) in the UNS S32760. A newly developed and less popular grade UNS S39274 has the same base composition of Cr, Ni, Mo and N, but higher W addition (1.5-2.5%). W is a δ -stabilizing element which increases the mechanical resistance by solid solution strengthening, and also improves the localized corrosion resistance³⁻⁵. In the UNS S39274 steel the W addition allows a small reduction of the Mo content to the range of 2.5-3.5%. For steels containing W the pitting resistant equivalent number shall be calculated as: $PREN_W = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5(\%W)) + 16(\%N)$.

One of the noble applications of UNS S39274 in the petrochemical industry is in seamless pipes for casings and tubulars, also called oil country tubular goods (OCTG). High pressure and high temperatures (HP/HT) wells with aggressive environments (i.e., high H₂S and/or CO₂ dissolved gases) are becoming more and more common⁶. Oilfield downhole tubulars were usually made of high

strength low alloy (HSLA) steels. However, under severe operating conditions, such as high temperature, high pressure and solutions containing CO₂ and H₂S, corrosion failures are likely to occur. Under such harsh conditions it is necessary to consider the use of corrosion resistant alloys (CRAs). In a crescent order of cost and corrosion resistance, the most indicated CRAs are 13Cr martensitic stainless steels, supermartensitic stainless steels, duplex (DSS) and superduplex stainless steels (SDSS), and nickel alloys⁷. SDSSs have higher corrosion resistance with a lower cost than nickel alloys, but the mechanical resistance in the annealed condition is lower than the values achieved by supermartensitic stainless steels. Thus, work hardening is used as strengthening mechanism to increase the yield limit, and values as high as 862 MPa (125 ksi) may be achieved, while in the solution treated (annealed) condition the material has 552 MPa (80 ksi) minimum. Work hardening of heavy seamless tubes is applied by cold drawn, a very costly process made by a very few numbers of manufacturers.

In this work the mechanical properties of a seamless tube of W-alloyed UNS S39274 SDSS were investigated. The effect of solution treatment in three different temperatures (1050 °C, 1100 °C and 1150 °C) was evaluated and compared to the as received-cold worked condition.

2. Materials and Methods

The material studied was W-alloyed SDSS type UNS S39274 from a seamless tube with outside diameter 169.0 mm and wall thickness 10.0 mm. The chemical composition and the PREN of the steel are shown in Table 1.

*e-mail: ssmtavares@terra.com.br

The as received tubular has been cold worked to achieve the mechanical properties of Grade 125 – of ISO 13680 standard⁸. Parts of the tube were cut and roughly machined to approximate dimensions of tensile tests and subsize Charpy impact tests. All specimens were longitudinal, as shown in Figure 1. The outlines were solution treated (ST) at three different temperatures, 1050 °C, 1100 °C, and 1150 °C, with water cooling. The specimens in this work were identified as AR-CW (as received-cold worked), ST-1050, ST-1100 and ST-1150. After the heat treatments the materials were machined to the final dimensions of tensile specimens (gauge length 16 mm and diameter 4.0 mm), and subsize V-notched Charpy specimens (55 x 10 x 7.5 mm).

Simulations of the volume fraction of the equilibrium phases present in the three solution treatment temperatures were performed and the equilibrium chemical compositions in each phase were determined with *Thermo-Calc*[®] computer program package and TCFE6 database.

Microstructural characterization was performed by optical and scanning electron microscopies (OM and SEM) in order to determine the austenite and ferrite volume fractions, and to evaluate qualitatively the chromium nitride precipitation. The specimens were etched with Beraha's etching (20 ml HCl, 80 ml distilled H₂O and 0.3 g K₂S₂O₈) for phase quantification. Etchs with 10% oxalic acid solution (electrolytic, 9.0 V, 60 s) and 40% HNO₃ solution (electrolytic, 1.1 V, 60 s) were used to reveal chromium nitrides.

Tensile tests were performed with velocity 0.5 mm/minute in an Instron servo-mechanical machine with 100 kN of capacity. The nominal stress (σ_N) versus nominal strain (ϵ_N)

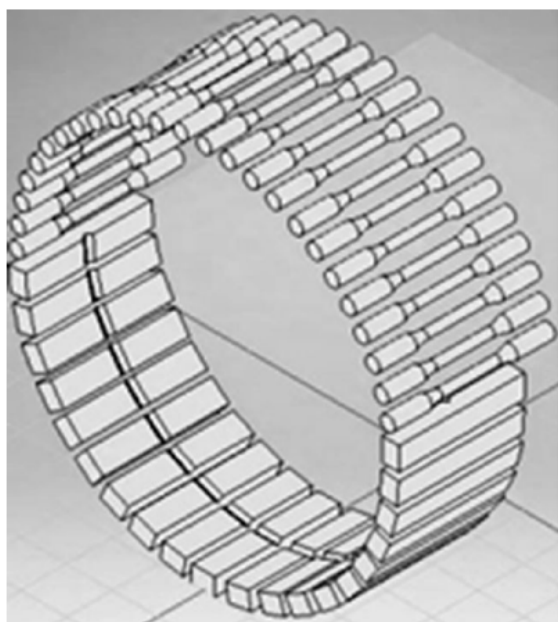


Figure 1. Specimens orientation as respect to the seamless tube.

curves and true stress (σ) versus true strain (ϵ) curves were obtained. Tensile tests were performed in duplicate for each heat treatment condition.

For each condition it was obtained a $\sigma \times \epsilon$ average curve, considering the two respective stress-strain curves of the samples. The points representing the sample's stress-strain curves were rearranged to obtain the same points along its strain (X-axis), according to Equation 1:

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

Where n is the number of values obtained in the tension tests and k is the number of specimens evaluated for each condition. For each specimen, the stress values (Y-axis) resulting from the rearranged strain points were linearly approximated based on their respective acquisition points⁹.

Three mathematical models were tested to describe σ versus ϵ curves^(10,11,12):

$$\sigma = K_H \epsilon^{n_H} \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_o + K_L \epsilon^{n_L} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_o + P_1 \epsilon_T + P_2 (1 - \exp(-P_3 \epsilon_T)) \quad (4)$$

Where σ and ϵ are the true stress and true strain, respectively; σ_o is the tensile point where plastic deformation starts; K_H , K_L , n_H , n_L , P_1 , P_2 and P_3 are parameters to be determined in the models.

Charpy impact tests were performed at -46°C in a universal pendul with maximum capacity 300J. The specimens were examined after the test in the scanning electron microscope in a *FEL Inspect S50 model*, with tungsten filament operating at high vacuum (approximately 1.56×10^{-2} Pa), beam voltage between 20 and 30 kV and with secondary electron detectors for high vacuum operation (ETD/SE).

Vickers hardness tests with load 10 kgf were performed in the cross section of the tube. Vickers microhardness with 25 gf was measured in ferrite and austenite phases, also in the plane of the cross section of the pipe.

3. Results and Discussion

Figures 2a, b show the microstructures revealed with Beraha's etching. Table 2 shows the results of phase quantification obtained by quantitative metallography (ASTM E-562¹³) and compares with the equilibrium phase amounts predicted with *Thermo-Calc*[®]. Table 3 presents the equilibrium chemical compositions and PREN values of each phase obtained by thermodynamic simulation (*Thermo-Calc*[®]). The increase of the solution temperature increases the equilibrium ferrite content and this trend was observed in the optical microscopy analysis. However, *Thermo-Calc*[®] predicted 1.69% of sigma phase at 1050 °C, but no traces of this phase were detected by optical nor scanning electron microscopy.

Table 1. Chemical composition (wt%) and PREN of the UNS S39274 SDSS studied.

C	Cr	Ni	Mo	W	Cu	S	P	N	Fe	PREN
0.028	24.790	6.600	3.220	1.750	0.510	0.002	0.017	0.255	Bal.	42.40

Figures 3a-c show the intense attack in the ferrite phase and in δ/γ boundaries of solution treated specimens, provoked by the electrolytic etching with 10% oxalic acid solution (9.0 V, 60 s). This etch corrodes the areas surrounding chromium nitrides and carbides. According to Knyazeva and Pohl¹⁴ quenched-in nitrides correspond to metastable CrN, while Petterson et al.¹⁵ demonstrated that both CrN and Cr₂N are present in SDSS type UNS S32750 fast cooled from high temperature (1250 °C).

Chromium nitride quantification is a difficult task, and it was not performed in this work. However, the comparison between Figures 3a, b and c shows qualitatively that the increase of solution temperature increases the amount of quenched-in chromium nitrides resulted after cooling.

Specimen ST-1150 have all ferrite grains attacked, while specimen ST-1050 have only some grains corroded, and specimen ST-1100 show an intermediate behaviour. Another interesting comparison is made between specimens ST-1050 and ST-1150 etched with 40% HNO₃ solution (1.1 V, 60 s), with a larger CrN/Cr₂N density in the ferrite of ST-1150 (Figures 4a, b). The explanation is that the increase of solution temperature raises the ferrite content (Table 2) and the nitrogen concentration in the ferrite. To corroborate this, the equilibrium solubility of nitrogen in the ferrite phase was estimated with *Thermo-Calc*[®] (Table 3), and corresponds to 0.0314%, 0.0416% and 0.0546% for 1050 °C, 1100 °C and 1150 °C, respectively. Quenched-in nitrides precipitate in the ferrite because the solubility of nitrogen in this phase

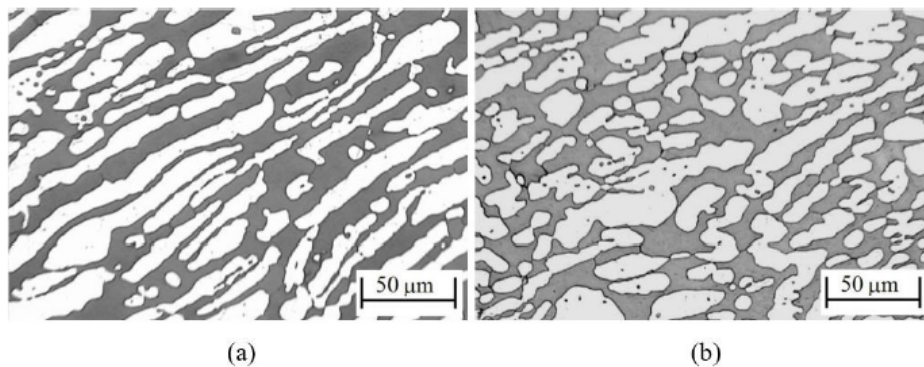


Figure 2. Microstructures of the steels in the cross section: (a) as received (AR-CW); (b) ST-1150.

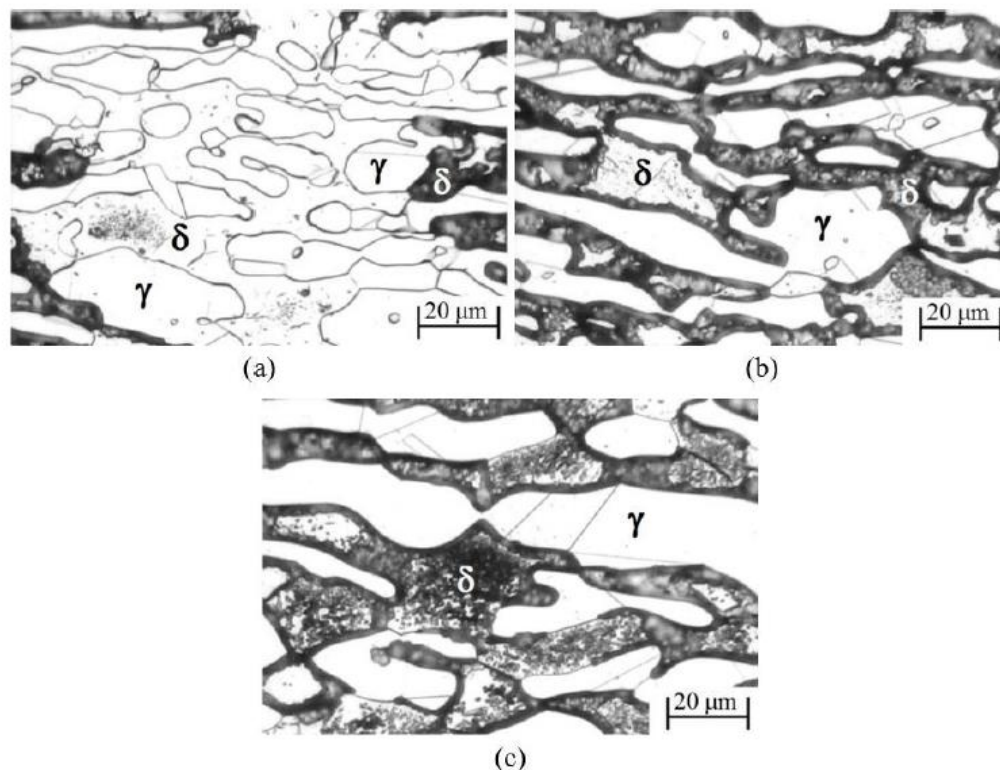


Figure 3. Specimens etched with 10% acid oxalic solution (9.0 V, 60 s): (a) ST-1050; (b) ST-1100; (c) ST-1150.

decreases abruptly below 1000 °C, and even cooling rates as high as 2500 °C/s cannot avoid precipitation inside ferrite grains and in ferrite/austenite boundaries¹³

Table 4 compares the hardness and microhardness results. There is no significant variation of hardness with solution treatment temperature in the interval investigated (1050 – 1150 °C), despite of the slight increase of microhardness of both phases with the decrease of solution temperature. It is also worth noting that the increase of chromium nitrides in the ferrite with the increase of solution temperature did not increase the microhardness of this phase, as could be supposed from previous researchs^{16,17}.

Before cold drawing the pipe was solution treated, probably in a temperature into the 1050 – 1125 °C range,

according to the ASTM A790¹⁸. It is interesting to note that in the solution treated condition the microhardness of ferrite is superior to that of austenite. Cr, Mo and W promote solid solution strengthening of ferrite, while nitrogen is a strong strengthener of austenite. After the solution treatment in the tube manufacturer, in a rough estimative based on the results of Table 4, the ferrite and austenite microhardness were close to 300 HV10 and 250 HV10, respectively. After cold drawing the microhardness of austenite became higher than that of ferrite, which means that austenite has higher work hardenability than ferrite in the UNS S39274 SDSS. Austenitic steels have higher work hardenability than ferritic ones because the FCC austenite has 12 symmetric slip systems composed by supercompact planes ($\{111\}$),

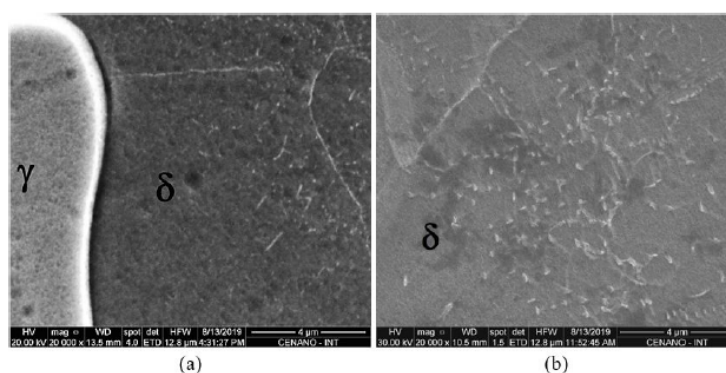


Figure 4. Specimens etched with 40% HNO₃ solution (1.1 V, 60 s): (a) ST-1050; (b) ST-1150.

Table 2. Phase volume fractions of phases determined by quantitative metallography (ASTM E-562¹³) and by simulation (*Thermo-Calc*[®]).

Specimen	Quantitative metallography		Simulation prediction (solution temperature)		
	% austenite (γ)	% ferrite (δ)	% austenite (γ)	% ferrite (δ)	% sigma (σ)
AR-CW	56.1 ± 7.2	43.9 ± 7.2	-	-	-
ST-1050	60.8 ± 8.5	39.2 ± 8.5	56.4	41.9	1.7
ST-1100	52.4 ± 5.1	47.6 ± 5.1	50.9	49.1	0.0
ST-1150	51.3 ± 4.9	48.7 ± 4.9	45.6	54.4	0.0

Table 3. Equilibrium contents (wt%) and PREN_w values of each phase obtained by simulation (*Thermo-Calc*[®]).

T(°C)	Phase	Cr	Ni	Mo	W	N	C	PREN _w
1050	Ferrite (δ)	26.638	4.682	3.903	2.143	0.0314	0.0079	43.56
	Austenite (γ)	23.202	8.133	2.460	1.314	0.4272	0.0476	40.32
1100	Ferrite (δ)	26.271	4.975	3.935	2.136	0.0416	0.0088	43.45
	Austenite (γ)	23.310	8.223	2.506	1.364	0.4641	0.0512	41.26
1150	Ferrite (δ)	25.936	5.250	3.828	2.058	0.0546	0.0099	42.84
	Austenite (γ)	23.369	8.274	2.467	1.369	0.4990	0.0549	41.75

Table 4. Vickers hardness and microhardness of ferrite and austenite phases.

Specimen	Vickers Hardness (HV10)	Microhardness (HV0.025)	
		Ferrite (δ)	Austenite (γ)
AR-CW	(344 ± 7)	323 ± 20	331 ± 16
ST-1050	(281 ± 9)	317 ± 15	265 ± 11
ST-1100	(285 ± 5)	299 ± 16	257 ± 11
ST-1150	(279 ± 2)	273 ± 11	246 ± 10

while BCC ferrite have 48 possible slip systems, but none of them have supercompact planes and, hence, a lot of them are inoperant at low temperatures. Interestingly, this feature was also observed in the biphasic microstructure of austenite and ferrite of the SDSS.

Figures 5a and 5b compare the nominal stress (σ_N) versus nominal strain (ϵ_N) and true stress (σ) versus true strain (ϵ) average curves, respectively. Table 5 presents the mechanical properties extracted from the σ_N versus ϵ_N curves. The AR-CW condition has a significantly higher yield (960 MPa) and ultimate strength (1007 MPa) than solution treated ST-1050, ST-1100 and ST-1150, with lower ductility parameters, as expected. Comparing solution treatment temperatures, specimens ST-1100 and ST-1150 presents very similar tensile curves and properties, while ST-1050 has slight higher ductility parameters. At increased solution annealing temperatures, like 1150 °C, as shown in Table 2, the lowest austenite volume fraction leads to a lower elongation and reduction of area, and in this way, the highest austenite content displays the most desirable mechanical properties, when considering the three solution annealing temperatures aforementioned. The nitrogen is a strong austenite stabilizer and influences the ferrite and austenite phase distribution. Besides, the nitrogen content in the ferrite phase is increased

by raising the temperature, which increases the susceptibility to nitride formation during rapid cooling^{15,19}.

The curves σ versus ϵ were modelled by Equations 2, 3 and 4. Figures 6a and 6b compares the three models with experimental data of specimens AR-CW(A) and ST-1050(A) respectively. Table 6 shows the parameters obtained in the fittings, with respective correlation coefficients R^2 .

The strain hardening exponents (n_H and n_L) and the strength coefficient (K_H and K_L) are parameters in Hollomon's (Equation 2) and Ludwik's (Equation 3) models, where n_H and n_L measure the persistence of hardening and K_H and K_L are related to the level of strength that the material can withstand^{20,21}. Strain hardening describes the increase of stress necessary to continue deformation at any stage of plastic strain and it is explained on the basis of dislocation-dislocation strain field interactions. The strain-hardening exponent may have values from $n = 0$ (perfectly plastic solid) to $n = 1$ (elastic solid). For most metals n has values between 0.10 and 0.50²². As a tendency, high-strength materials have lower n values, like the cold worked AR-CW steel, in comparison to lower strength materials, like in all solution annealed treated specimens (ST-1050, ST-1100 and ST-1150). With a low n , the work hardening rate is initially high, but the rate decreases quickly with strain. On the other

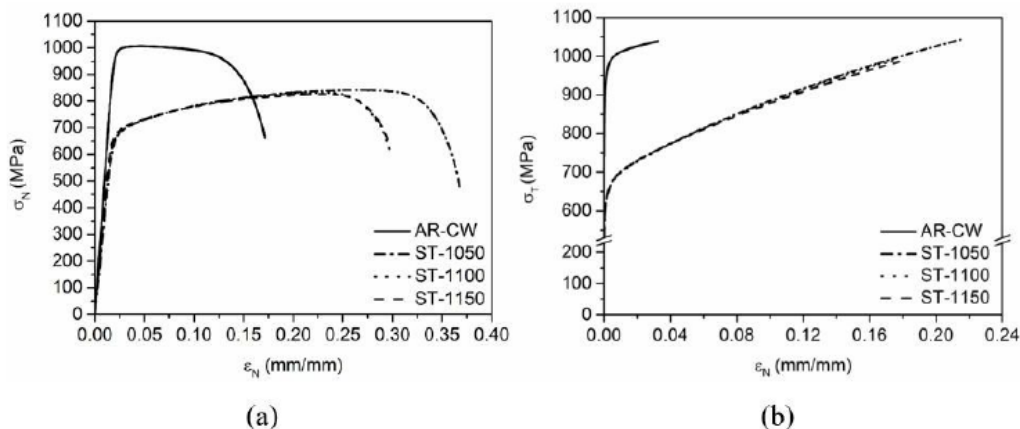


Figure 5. Average curves from tensile tests: (a) nominal stress (σ_N) versus nominal strain (ϵ_N); (b) true stress (σ_T) versus true strain (ϵ_T).

Table 5. Tensile properties (two tests per condition, average values are also reported).

Tensile Properties	Specimen							
	AR-CW		ST-1050		ST-1100		ST-1150	
	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
σ_{YS} (MPa)	947	974	628	641	609	652	632	646
	(960 ± 19)		(634 ± 9)		(630 ± 30)		(639 ± 10)	
σ_{UTS} (MPa)	999	1014	842	841	831	841	824	833
	(1007 ± 10)		(842 ± 0)		(836 ± 8)		(829 ± 6)	
Elongation (%)	Plastic		19.1	16.2	35.7	36.5	35.4	28.8
			(17.7 ± 2.1)		(36.1 ± 0.6)		(32.1 ± 4.7)	
Uniform (%)	5.3		4.1	26.31	28.04	27.4	21.3	21.9
	(4.7 ± 0.9)		(27.2 ± 1.2)		(24.4 ± 4.3)		(24.7 ± 4.0)	
Reduction of Area (%)	78.3		74.7	81.5	83.0	81.6	82.3	80.4
	(76.5 ± 2.6)		(82.2 ± 1.1)		(82.0 ± 0.5)		(77.2 ± 4.6)	
$\sigma \times \epsilon$ Area (10^{12} J/m ³)	178.2		151.3	279.5	287.8	272.4	225.0	221.0
	(164.7 ± 19.0)		(283.7 ± 5.9)		(248.7 ± 33.5)		(249.0 ± 39.5)	

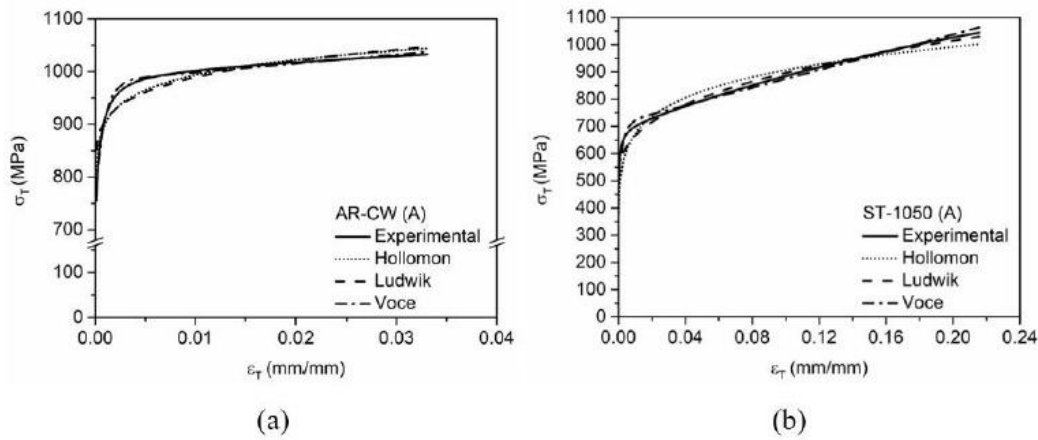


Figure 6. True stress-strain curves of specimens (a) AR-CW (A) and (b) ST-1050 (A), with the three Hollomon's, Ludwik's and Voce's models.

Table 6. Hollomon's, Ludwik's and Voce's models of the flow curves σ versus ϵ results.

Model	Specimen								
	AR-CW		ST-1050		ST-1100		ST-1150		
	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	
Hollomon	K_H (MPa)	1202.7 (1220.8 ± 25.7)	1239.0	1222.0 (1223.0 ± 1.4)	1224.0	1225.0 (1193.6 ± 44.4)	1162.2	1151.6 (1176.7 ± 35.5)	1201.8
	n_H	0.042 (0.042 ± 0.001)	0.043	0.130 (0.129 ± 0.001)	0.129	0.139 (0.123 ± 0.023)	0.107	0.113 (0.118 ± 0.007)	0.124
	R^2	0.930	0.939	0.929	0.862	0.859	0.881	0.922	0.915
Ludwik	σ_0 (MPa)	755 (764 ± 13)	773	499 (505 ± 8)	510	533 (543 ± 14)	553	510 (524 ± 19)	537
	K_L (MPa)	546.4 (582.0 ± 50.3)	617.5	944.8 (944.7 ± 0.1)	944.6	1001.9 (929.0 ± 103.2)	856.0	867.5 (884.3 ± 23.8)	901.1
	n_L	0.184 (0.194 ± 0.014)	0.203	0.376 (0.382 ± 0.009)	0.388	0.470 (0.427 ± 0.061)	0.384	0.365 (0.386 ± 0.029)	0.406
	R^2	0.865	0.870	0.985	0.934	0.939	0.841	0.986	0.986
Voce	σ_0 (MPa)	755 (764 ± 13)	773	499 (505 ± 8)	510	533 (543 ± 14)	553	510 (524 ± 19)	537
	P_1 (MPa)	1697.1 (2005.4 ± 436.0)	2313.7	1629.7 (1605.8 ± 33.8)	1581.9	1622.0 (1641.9 ± 28.1)	1661.8	1661.5 (1578.4 ± 117.5)	1495.2
	P_2 (MPa)	226.3 (222.7 ± 5.1)	219.1	212.8 (209.1 ± 5.3)	205.4	159.7 (167.1 ± 10.5)	174.5	192.4 (188.4 ± 5.7)	184.4
	P_3	1179.5 (1317.3 ± 194.9)	1455.2	375.4 (400.4 ± 35.3)	425.4	226.7 (281.6 ± 77.6)	336.5	412.4 (368.0 ± 62.8)	323.5
	R^2	0.993	0.992	0.992	0.990	0.993	0.991	0.992	0.993

hand, in a high n , the initial work hardening is less rapid but remains to high strains²¹. In Figures 6a and 6b it is noted the effect of n on the shape of the curves, with the AR-CW (A) (lower n) showing an almost horizontal shape and the ST-1050 (A) presenting a steeper curve. Comparing only the solution annealing steels, the highest average n_H values were 0.129 (ST-1050), followed by 0.123 (ST-1100) and 0.118 (ST-1150), in the Hollomon's model. In the Ludwik's model the highest average n_L value was 0.427 (ST-1100), followed by 0.386 (ST-1150) and 0.382 (ST-1050).

The Voce's law is an isotropic hardening model employed to characterize the elasto-plastic region of the tensile test results commonly applied for materials with little hardening and high

plasticity, like steels which exhibit a saturating hardening behavior. This Voce's law is indicated in Equation 3, where σ_0 is the proportional limit and ϵ is the true plastic strain of the material. P_1 (stiffness coefficient), P_2 (strain hardening coefficient) and P_3 (strain hardening exponent) are other hardening parameters^{9,21}. Comparing the results in Table 6, the Voce's law simulations of plastic behavior had the best fitting precision, with R^2 (coefficient of determination) values ranging from 0.990 to 0.993, whereas Hollomon and Ludwik models presented R^2 values from 0.859 to 0.939 and from 0.841 to 0.986, respectively.

From Table 6, the average values of proportional limit (σ_0) are higher in AR-CW (764 MPa) and lower in ST-1100

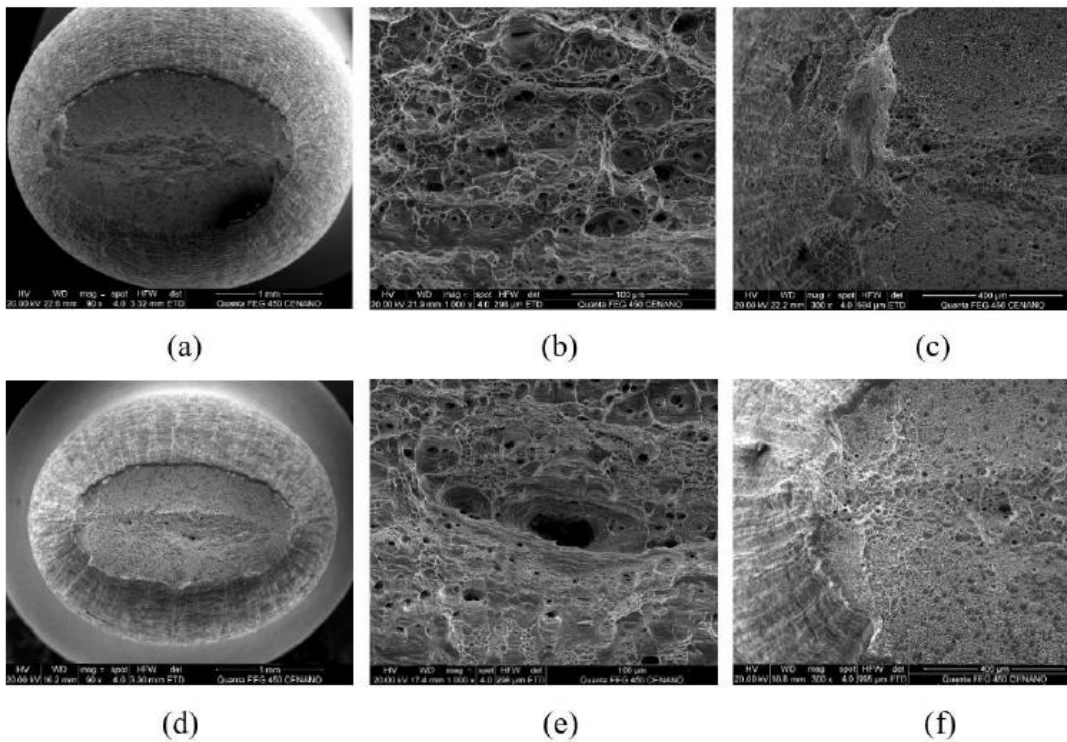
(543 MPa), ST-1150 (524 MPa) and ST-1050 (505 MPa). The average stiffness coefficient (P_1), which controls the hardening rate, is higher in AR-CW (2005.4 MPa), followed by ST-1100 (1641.9 MPa), ST-1050 (1605.8 MPa) and ST-1150 (1578.4 MPa). The average strain hardening coefficient (P_2) is related to the difference between the proportional limit and the yield strength of the material, and the highest values were in AR-CW (222.7 MPa), followed by ST-1050 (209.1 MPa), ST-1150 (188.4 MPa) and ST-1100 (167.1 MPa). The average strain hardening exponent (P_3) influences the elasto-plastic transition curvature, and the highest value was in AR-CW (1317.3), followed by ST-1050 (400.4), ST-1150 (368.0) and ST-1100 (281.6). Summarising, all parameters of the Voce's equation were higher in as-received cold worked (AR-CW) specimen.

SEM micrographs of the fracture surface of tensile specimens AR-CW (B) (Figures 7a-c), ST-1050 (B) (Figures 7d-f)

and ST-1100 (B) (Figures 7g-i) showed the occurrence of many micro-dimples and dimple fracture characteristics in all materials. In addition, there are some dimples and a fibrous network on the border fracture surfaces, which is characterized by a ductile fracture. The fracture surface has an elliptical shape, as already observed in a DSS UNS S32205 hot rolled tube²³. This seems to be a typical behaviour of seamless tubes, due to their anisotropic microstructure.

Charpy V-notch impact tests were performed in all materials and the results are shown in Table 7. The fracture morphologies observed by SEM after the impact tests are presented in Figures 8a-c for specimen AR-CW(A), Figures 8d-f for ST-1100 (B) and Figures 8g-i for ST-1150.

In all specimens the absorbed energy, lateral expansion (Table 7) and fractographic aspect are typical from ductile or shear type failures, with the lowest average value obtained in the specimens treated at 1150 °C (165.5 J). This is slightly



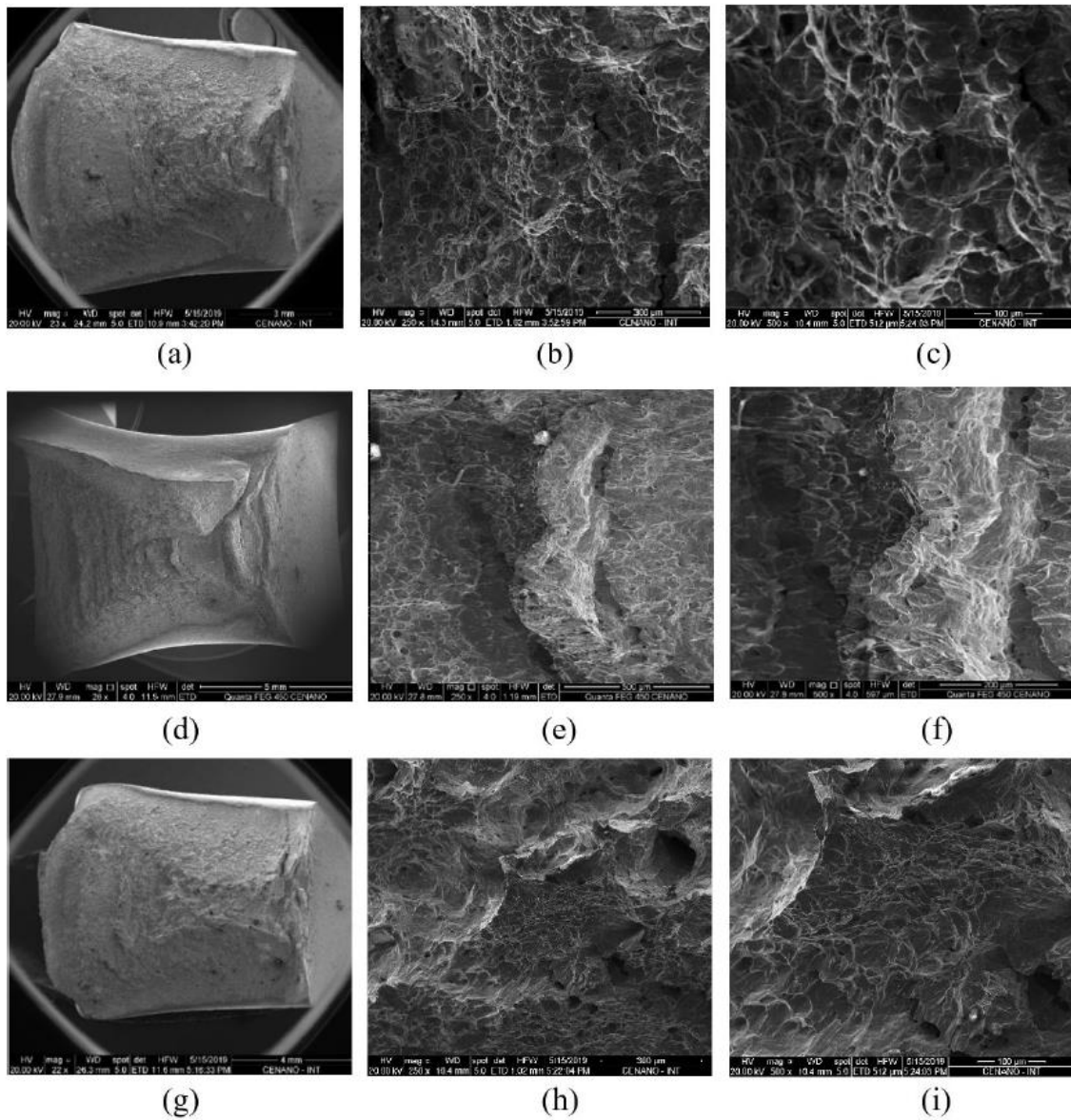


Figure 8. SEM micrographs showing the fracture surface morphology after Charpy impact testing at -46°C : (a), (b) and (c) AR-CW (A); (d), (e) and (f) ST-1100 (B); (g), (h) and (i) ST-1150 (A).

Table 7. Charpy V-notched Impact test at -46°C results.

Specimen	Absorbed Energy (J)		Lateral Expansion (mm)		Shear Fracture (%)	
	Tests	Avg	Tests	Avg	Tests	Avg
AR-CW (A)	172.0	(170.5 ± 2.1)	2.24	(2.21 ± 0.04)	75	(71.0 ± 5.7)
AR-CW (B)	169.0		2.18		67	
ST-1050 (A)	269.0	(265.5 ± 17.7)	2.51	(2.52 ± 0.01)	86	(84.5 ± 2.1)
ST-1050 (B)	244.0		2.53		83	
ST-1100 (A)	294.0	(294.0 ± 0.0)	2.59	(2.42 ± 0.25)	94	(94.5 ± 0.7)
ST-1100 (B)	294.0		2.24		95	
ST-1150 (A)	179.0	(165.5 ± 19.1)	2.20	(2.04 ± 0.23)	72	(69.0 ± 4.2)
ST-1150 (B)	152.0		1.88		66	

lower than the average impact toughness of specimens as received (AR-CW) (170.5 J). Although SDSS are rarely employed at -46 °C, this test temperature is frequently adopted, as in the reference standard NORSOK M-630²⁴. The minimum values specified by this standard for subsize specimens are 37.5 J for average values and 28J for single specimens. The cold deformation has probably decreased the impact toughness, but the minimum and average values of AR-CW condition were largely superior to the minimum required. As regard to the specimens ST-1150, their lower values compared to the other solution temperatures (1100°C and 1050°C) may be attributed to its higher ferrite content and to the Cr nitrides precipitates. According to Ramirez et al.²⁵, these particles reduce the mobility of dislocations. Although the results of this work show that Cr₂N/CrN nitrides does not harden the steel, the decrease of impact toughness observed in specimens ST-1150 indicates that these precipitates have an embrittlement effect.

4. Conclusions

The mechanical properties of a cold worked tube of superduplex stainless steel UNS S39274 were investigated and compared to solution treated materials. The main conclusions are:

- Cold work of the tube (drawing) was able to increase the yield limit and ultimate strength to 947 MPa and 973MPa, respectively, with significant decrease of total and uniform elongations. On the other hand, the reduction of area in the tensile test of cold worked tube was similar to the solution treated specimens. In all cases, the fracture surface was ductile and with elliptical shape.
- The impact toughness of the cold drawn pipe measured at -46 °C was 170.5 J (sub-size specimen). This result proves that cold working is an interesting hardening mechanism for superduplex UNS S39274 steel, since it was able to increase the yield stress by a factor higher than 1.5 maintaining a very high toughness.
- The tensile curves of the specimens cold worked, and cold worked and annealed at 1050 °C, 1100 °C and 1150 °C were modelled by Hollomon's, Ludwik's, and Voce's equations, with better correlation coefficients obtained in the last one.
- The increase of solution treatment from 1050 °C to 1150 °C resulted in a microstructure with higher ferrite phase, and higher amount of Cr nitrides precipitated. These particles do not harden the ferrite phase, but probably have some detrimental effect on the impact toughness.

5. Acknowledgments

Authors acknowledge to Brazilian research agencies CAPES, CNPq and FAPERJ for financial support, and CENANO/INT for the SEM analysis.

6. References

1. ISO: International Organization for Standardization. ISO 15156/NACE 0175 - Petroleum, petrochemical, and natural gas

industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion resistant alloys) and other alloys. Geneva: ISO; 2015.

2. Yousefieh M, Shamanian M, Saatchi A. Influence of step annealing temperature on the microstructure and pitting corrosion resistance of SDSS UNS S32760 welds. *J Mater Eng Perform.* 2011;20(9):1678-83.
3. Ha H-Y, Lee T-H, Kim S. Effect of W on stress corrosion cracking susceptibility of newly developed Ni-saving duplex stainless steels. *Met Mater Int.* 2017;23(1):115-25.
4. Haugan EB, Naess M, Rodriguez CT, Johnsen R, Iannuzzi M. Effect of tungsten on the pitting and crevice corrosion resistance of type 25Cr super duplex stainless steels. *Corrosion.* 2017;73(1):53-67.
5. Park C-J, Kwon H-S. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. *Corros Sci.* 2002;44:2817-30.
6. Cao S, He F, Gao J. Corrosion problems in the oil country tubular goods and their mitigation – a review. *Anti-Corros Methods Mater.* 2017;64(5):465-78.
7. Francis R. The role of duplex stainless steels for downhole tubulars. In: 25th Annual Offshore Technology Conference; 1993; Houston, Texas, USA. Proceedings. Vienna: IAEA; 1993. p. 577-87.
8. ISO: International Organization for Standardization. ISO 13680 - Petroleum and natural gas industries — Corrosion-resistant alloy seamless tubular products for use as casing, tubing, coupling stock and accessory material — Technical delivery conditions. Geneva: ISO; 2020.
9. Chales R, Cardoso ASM, Pardal JM, Tavares SSM, Silva MM, Reis DAP. Modeling and numerical validation of stress-strain curves of maraging steels, grades 300 and 350 under hydrogen embrittlement. *Mater Res.* 2021;24(3):e20200431.
10. Ludwik P. *Elemente der technologischen mechanik.* Berlin: Springer; 1909.
11. Hollomon JH. Tensile deformation. *Trans AIME.* 1945;162:268-90.
12. Kraft SM, Gordon AP. Characterization of the behavior of a metallic fiber woven structure. *Text Res J.* 2011;81:1249-72.
13. ASTM International. ASTM E-562-19e1, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International; 2019.
14. Knyazeva M, Pohl M. Duplex steels. Part II: carbides and nitrides. *Metallogr Microstruct Anal.* 2013;2:343-51.
15. Pettersson NL, Pettersson RFA, Wessman S. Precipitation of chromium nitrides in the super duplex stainless Steel 2507. *Metall Mater Trans, A Phys Metall Mater Sci.* 2015;46:1062-72.
16. Hereñú S, Moscato MG, Alvarez I, Armas AF. The influence of chromium nitrides precipitation on the fatigue behavior of duplex stainless steels. *Procedia Eng.* 2014;74:179-82.
17. Horvath W, Tabemig B, Werner E, Uggowitzner P. Microstructures and yield strength of nitrogen alloyed superduplex stainless steel. *Acta Mater.* 1997;45:1645-54.
18. ASTM International. ASTM A-790-20: Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International; 2020.
19. Hengsbach F, Koppa P, Duschik K, Holzweissig MJ, Burns M, Nellesen J, et al. Duplex stainless steel fabricated by selective laser melting - Microstructural and mechanical properties. *Mater Des.* 2017;133:136-42.
20. Nutor RK, Adomako NK, Fang YZ. Using the hollomon model to predict strain-hardening in metals. *Am J Mater Synth Process.* 2017;2(1):1-4.
21. Hosford WF. *Mechanical behavior of materials.* 2nd ed. New York: Cambridge University Press; 2010. p. 65-68.

22. Dieter GE. Mechanical metallurgy. Singapore: McGraw Hill; 1988. p. 287-8.
23. Barros TS, Pécly PHR, Pardal JM, Gonzaga AC, Tavares SSM. Comparison between hot rolled and powder metallurgy–Hot Isostatic Pressing (PM-HIP) processed duplex stainless steel UNS S32205. *J Mater Eng Perform*. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-022-06616-8>.
24. NORSOK Standards. NORSOK M-630: Material data sheets and element data sheets for piping. 6th ed. Oslo, Norway: NORSOK Standards; 2013.
25. Ramirez AJ, Lippold JC, Brandt SD. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metall Mater Trans, A Phys Metall Mater Sci*. 2003;34A:1575-97.