



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS (*P<sup>2</sup>CEM*)  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**IHANA GABRIELA CONCEIÇÃO DE JESUS**

**EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NA MICRODUREZA  
E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750**

**SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL**

**JANEIRO DE 2023**

**IHANA GABRIELA CONCEIÇÃO DE JESUS**

**EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NA MICRODUREZA  
E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Griza

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

JANEIRO DE 2023

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

J58e Jesus, Ihana Gabriela Conceição de  
Efeito do tempo de envelhecimento na microdureza e na  
resistência à corrosão sob tensão do aço inoxidável super duplex  
UNS S32750 / Ihana Gabriela Conceição de Jesus ; orientador  
Sandro Griza. - São Cristóvão, 2023.  
74 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Aço inoxidável. 2. Aço – Tratamento térmico. 3. Aço –  
Corrosão. I. Griza, Sandro, Orient. II. Título.

CDU 66.017

“EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NA MICRODUREZA  
E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750”

Ihana Gabriela Conceição de Jesus

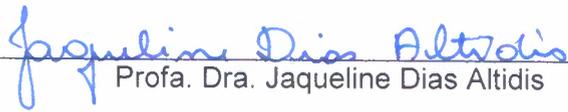
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



---

Prof. Dr. Sandro Griza



---

Profa. Dra. Jaqueline Dias Altidis



---

Profa. Dra. Sandra Andréia Stewart de Araújo Souza

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2023

*"Hoje em dia aquele que tomar os atalhos de sua própria impaciência correrá o risco de ser simplório". Robert Castel*

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a ciência e a tecnologia, bem como aos cientistas e profissionais da área.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao meu Senhor Jesus que foi quem me sustentou me dando forças todos os dias. Agradeço pelo dom da vida, pela saúde, sabedoria e força concebida para enfrentar todos os obstáculos. Grata a minha amada mãe pelo incentivo, apoio, amor durante todos os momentos de minha vida e educação que a mim foi dada por estar sempre presentes em minha vida.

Estendo os agradecimentos ao meu orientador, professor Dr. Sandro Griza, pela grande contribuição, pelos ensinamentos prestados, confiança, apoio incondicional, paciência e formação a mim dada durante a realização deste trabalho.

Agradeço imensamente a Iris Sterfanie, amiga em todas as horas, obrigada pela amizade, companheirismo, apoio emocional, intelectual durante toda a trajetória do mestrado. Obrigada por está comigo me dando força e encorajando nos momentos difíceis de minha vida, sendo uma verdadeira amiga.

Aos amigos do laboratório que sempre me ajudaram desde da graduação com apoio intelectual e emocional, obrigada pela parceria durante toda trajetória do mestrado, em especial a Matheus Mariano, Renan Celestino e Brenno Nascimento, aos colegas de laboratório CDTEC/LAMP, que me ajudaram com conhecimento e/ou práticas laboratoriais em especial Antelmo Chaves, Jhonata Santos, Luiara Santos, Myllena Silva, Emanuel Barboza, Isaú Júnior, Antônio Prado e Gustavo Lima, brigada a todos vocês pela motivação, conversas e momentos de descontração.

Aos professores e equipe técnica/administrativa do P2CEM.

À FAPITEC-SE pelo incentivo financeiro, o qual contribuiu para o melhor desenrolar da pesquisa.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que esta dissertação fosse realizada com sucesso, o meu muito obrigado.

E a mim, por nunca desisti!

Resumo da Dissertação apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc).

EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NA MICRODUREZA E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750

Ihana Gabriela Conceição de Jesus

Janeiro/2023

Orientador: Sandro Griza

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Os aços inoxidáveis super duplex (AISD) são ligas de fase dupla contendo ferrita e austenita próximo da fração de volume de 50/50% à temperatura ambiente. Além da composição química, o tratamento de envelhecimento é outro fator importante que influencia a dureza e a microestrutura dos aços inoxidáveis super duplex. Em uma dada composição química, a variação da temperatura de envelhecimento pode alterar a proporção da fase ferrita e austenita e ajustar a redistribuição dos elementos de liga nas duas fases, acarretando na variação de propriedades mecânicas de cada fase. Por outro lado, a temperatura e a duração inadequada do tratamento térmico podem resultar em fases secundárias deletérias, que reduzem a tenacidade e a resistência à corrosão do aço. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de tratamentos isotérmicos nas propriedades mecânicas e resistência a CST sob os parâmetros de atmosfera de águas profundas: temperatura, pressão e imersão em meio de água do mar, rica em cloretos, de significativo potencial corrosivo e saturado em CO<sub>2</sub> do aço inoxidável super duplex UNS S32750 na condição de fabricação por laminação de tubo e envelhecido. Para isso, foram realizados tratamento de envelhecimento isotérmico a 500 °C por 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h e 100 h. Os resultados obtidos mostram que as amostras submetidas ao tratamento térmico tiveram aumento gradativo de microdureza a medida em que aumentou o tempo de tratamento. A dureza na fase ferrita aumenta gradativamente com o tempo de envelhecimento em todas as temperaturas e a fase austenita permanece quase inalterada. As análises metalográficas das amostras indicaram presença de ferrita e austenita. Notou-se também que nas amostras envelhecidas em diferentes condições de tempo não se constataram alterações microestruturais perceptíveis em microscopia ótica. Somente as amostras de 48 e 100 h foram susceptíveis a CST, percebido pelo surgimento de trincas na superfície.

Palavras-chave: Aço inoxidável super duplex; Envelhecimento térmico; Corrosão sob tensão.

Abstract of Dissertation presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc).

EFFECT OF AGING TIME ON MICROHARDNESS AND STRESS CORROSION  
RESISTANCE OF SUPER DUPLEX UNS S32750 STAINLESS STEEL

Ihana Gabriela Conceição de Jesus

January/2023

Advisor: Sandro Griza

Department: Materials Science and Engineering

Super duplex stainless steels (AISD) are dual-phase alloys containing ferrite and austenite close to 50/50% volume fraction at room temperature. In addition to chemical composition, aging treatment is another important factor that influences the hardness and microstructure of super duplex stainless steels. In a given chemical composition, the variation of the aging temperature can change the proportion of the ferrite and austenite phase and adjust the redistribution of the alloying elements in the two phases, resulting in the variation of the mechanical properties of each phase. On the other hand, the temperature and the inadequate duration of the heat treatment can result in deleterious secondary phases, which reduce the toughness and resistance to corrosion of the steel. The objective of this study was to evaluate the effect of isothermal treatments on the mechanical properties and resistance to CST under the parameters of deep-water atmosphere: temperature, pressure and immersion in sea water, rich in chlorides, with significant corrosive potential and saturated in UNS S32750 super duplex stainless steel CO<sub>2</sub> in tube-rolled and aged condition. For this, isothermal aging treatment at 500 °C for 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h and 100 h were performed. The results obtained show that the samples submitted to heat treatment had a gradual increase in microhardness as the treatment time increased. The hardness in the ferrite phase gradually increases with aging time at all temperatures and the austenite phase remains almost unchanged. The metallographic analyzes of the samples indicated the presence of ferrite and austenite. It was also noted that in the samples aged in different time conditions, no perceptible microstructural alterations were found in optical microscopy. Only the 48 and 100 h samples were susceptible to CST, perceived by the appearance of cracks on the surface.

Keywords: Super duplex stainless steel; Thermal aging; Stress corrosion.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SIGLAS .....	xii
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 UMBILICAIS DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO OFFSHORE DE PETRÓLEO E GÁS .....	4
3.2 TUBOS DE AÇO SUPER DUPLEX UNS S32750 (SAF 2507).....	5
3.3 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	5
3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS E PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS $\alpha'$ EM AISD.....	7
<b>3.4.1 Fase alfa linha (<math>\alpha'</math>) ou envelhecimento a 475°C.....</b>	<b>8</b>
3.5 CORROSÃO EM AÇO SUPER DUPLEX .....	11
<b>3.5.1 Corrosão por pites.....</b>	<b>13</b>
<b>3.5.2 Corrosão sob tensão.....</b>	<b>14</b>
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>16</b>
4.1 MATERIAL E AMOSTRAS .....	16
4.2 ANÁLISE QUÍMICA .....	16
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO.....	17
4.4 METALOGRAFIA.....	18
4.5 QUANTIFICAÇÃO DE FASES.....	18
4.6 MICRODUREZA.....	18
2.1 ENSAIO DE CST.....	19
2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	21
2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	22
2.4 ANÁLISE DE PROFUNDIDADE DE PITES POR MICROSCOPIA ÓTICA DE SEÇÃO TRANSVERSAL.....	22
2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	23
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>24</b>
3.1 ANÁLISE QUÍMICA .....	24
3.2 METALOGRAFIA.....	24
3.3 QUANTIFICAÇÃO DE FASES.....	26

3.4	TESTE DE MICRODUREZA.....	27
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	30
3.6	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX).....	40
3.7	ENSAIO DE CST.....	45
3.7.1	<b>Análise de profundidade de relevos por microscopia ótica de seção transversal</b> .....	48
4.	<b>CONCLUSÃO</b> .....	52
5.	<b>SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTURO</b> .....	53
6.	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corte transversal de umbilical híbrido (com mangueiras termoplásticas e tubos metálicos).....	4
Figura 2: Diagrama TTT esquemático para AIDs.....	7
Figura 3: Esquema do mecanismo de dano causado por pites.....	13
Figura 4: Amostra utilizado para o tratamento térmico. (a) Retirado no sentido de laminação (b) Dimensões do CP.....	16
Figura 5: Amostras após tratamento de envelhecimento isotérmico sob diferentes tempos de envelhecimento térmico. (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 24 h, (e) 48 h, (f) 100 h. ....	17
Figura 6: Amostra tratada a 500°C durante 4 horas, antes (a) e após (b) processamento de imagem no ImageJ. ....	18
Figura 7: Indentação de microdureza Vickers (carga 0,025Kgf) na fase austenita em amostra tratada a 500°C durante 100h e ensaiada por CST. Ataque água régia. ....	19
Figura 8: Amostra deformada 15% em flexão a 3 pontos.....	20
Figura 9: Autoclave para teste de corrosão sob tensão em operação.....	20
Figura 10: Vista de seção da autoclave com acessórios.....	21
Figura 11: Processo de binarização e plotagem de perfil de superfície. Micrografia de superfície (a); Imagem binarizada (b); gráfico do perfil de superfície (c); gráfico de profundidade x Distância (d). ....	23
Figura 12: Micrografia óptica do AISD UNS32750 (amostra recebida). Região mais clara corresponde a austenita ( $\gamma$ ) e a região mais escura à ferrita ( $\alpha$ ). ....	25
Figura 13: Microscopia óptica do AISD UNS32750 sob diferentes tempos de envelhecimento térmico. (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 24 h, (e) 48 h, (f) 100 h. ....	26
Figura 14: Comportamento da dureza na amostra e nas fases ferrita e austenita das amostras envelhecidas a 500°C como função do tempo de tratamento isotérmico.....	28
Figura 15: Morfologia da superfície para a amostra recebida.....	30
Figura 16: Morfologia da superfície para a amostra recebida deformada pelo ensaio de flexão de 3 pontos. ....	31
Figura 17: Morfologia da superfície para a amostra recebida após ensaio de CST.....	31
Figura 18: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 2h.....	32
Figura 19: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 2h após ensaio de CST.....	33
Figura 20: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 4 h.....	33

Figura 21: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 4 h após ensaio de CST.....	34
Figura 22: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 8h. ....	35
Figura 23: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 8h após ensaio de CST.....	36
Figura 24: Seção transversal do filme de óxido a 500 °C por 8h após ensaio de CST.	36
Figura 25: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 24h. ....	37
Figura 26: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 24h após ensaio de CST.....	37
Figura 27: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 48 h. ....	38
Figura 28: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 48 h após ensaio de CST.....	38
Figura 29: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 100h. ....	39
Figura 30: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 100 h após ensaio de CST.....	39
Figura 31: Difratogramas das amostras de AISD virgem SD (amostra recebida), virgem deformada (recebida deformada) e virgem ensaiada (testada em CST). ....	41
Figura 32: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 2 h, 4 h e 8 h. ....	42
Figura 33: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 2 h, 4 h e 8 h após ensaio de CST. ....	42
Figura 34: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 24 h, 48 h e 100 h.....	43
Figura 35: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 24 h, 48 h e 100 h após ensaio de CST.....	43
Figura 36: Números de relevos em função das amostras recebida deformada, recebida submetida à CST e envelhecidas e submetidas à CST.....	45
Figura 37: Amostra de 48 h após ensaio de CST, atacada com água régia. a) e c) Trinca na fase ferrita na amostra atacada, b) Trinca na amostra após ensaio de CST sem ataque químico. ....	46
Figura 38: Amostra de 100 h após ensaio de CST, atacada com água régia. a) Trinca na fase ferrita na amostra atacada, b) e c) Trinca na amostra após ensaio de CST sem ataque químico. ....	47
Figura 39: Profundidade de relevos em função das amostras recebida deformada, recebida ensaiada e envelhecidas e submetidas à CST.....	49
Figura 40: Seções transversais da amostra recebida deformada, recebida ensaiada e tempo de envelhecimento de 2, 4, 8, 24, 48 e 100 h.....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado da análise química do AISD UNS32750 (% em peso). ....	24
Tabela 2: Porcentagem média de austenita e ferrita para o AISD UNS32750 ao longo do tempo de tratamento, através do software ImageJ.....	27
Tabela 3: Resultado dos aumentos percentuais da dureza Vickers no AISD UNS S32750 no estado de entrega e após tratamento isotérmico a 500°C em diferentes tempos de exposição na amostra geral e nas fases da ferrita e austenita.....	28

## LISTA DE SIGLAS

CP	Corpo de prova
CPS	Corpo de provas
CST	Corrosão sob tensão
AISD	Aço inoxidável Super Duplex
DRX	Difração de raios X
$\alpha$	Ferrita
$\gamma$	Austenita
$\alpha'$	Alfa linha
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia Ótica

## 1 INTRODUÇÃO

À medida que o tempo passa, a tendência da exploração de petróleo offshore em todo o mundo se move em direção a águas cada vez mais distantes e profundas. Tal cenário obriga as grandes empresas petrolíferas a buscarem novas tecnologias que possam superar os desafios técnicos/ambientais oriundos da exploração de petróleo em ambientes adversos. Dentre esses desafios podem ser apontados os cabos umbilicais.

A utilização de cabos umbilicais com estruturas consideradas convencionais, que utilizam mangueiras termoplásticas, tem perdido espaço frente às estruturas com tubos de aço. Os materiais comumente utilizados na fabricação desses tubos são aqueles com maiores teores de elementos de liga, intitulados de aços inoxidáveis Super Duplex (AISD).

O AISD é uma classe única de aço inoxidável e, por consistir-se em liga que possui microestrutura composta de fase ferrita e fase austenita, tem propriedades desejáveis (maior resistência mecânica, maior tenacidade e melhor resistência à corrosão) em comparação ao aço inoxidável austenítico e aço inoxidável ferrítico. No entanto, devido à baixa estabilidade térmica da fase ferrita, há tendência maior de ocorrer separação de fases na temperatura de operação, o que leva a uma mudança significativa da microestrutura, a qual resulta em degradação das propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Para muitas peças fabricadas em aço inoxidável duplex, o processo de deterioração de desempenho é acelerado pelo ambiente de serviço hostil (alta temperatura, irradiação, entre outros). No entanto, a existência da fase ferrita pode melhorar a resistência à corrosão localizada e corrosão sob tensão (WANG, 2019).

Devido a essas propriedades, os AISD são, principalmente, utilizados nas indústrias petroquímica, naval e de energia nuclear. Como as mudanças nas propriedades mecânicas juntamente com a degradação da resistência à corrosão do material envelhecido termicamente têm profundas repercussões na confiabilidade dos componentes (CHEN, 2019), o envelhecimento térmico do AISD sob o ambiente operacional hostil deve ser cuidadosamente considerado.

Este fenômeno de perda de propriedades está relacionado principalmente à instabilidade da microestrutura do AISD na faixa de temperatura de 280 a 550 °C (SILVA, 2017). Após um longo período de serviço nessa faixa de temperatura, a evolução microestrutural é frequentemente observada em escala nanométrica no material, levando a severa deterioração das propriedades mecânicas e resistência à corrosão (LIU, 2020). Além disso, a exposição a esse intervalo de temperatura provoca

a oxidação térmica nas ligas. A oxidação é facilmente removida por usinagem, caso ela não seja desejável. No entanto, a formação de camada de óxidos pode ser benéfica para certas propriedades da liga tais como desgaste e corrosão.

Em vista disso, para o presente estudo foi realizada análise em tubos de aço Super Duplex UNS S32750 utilizados em tubos umbilicais para avaliar os efeitos do tratamento de envelhecimento isotérmico a 500 °C por 2 h, 4 h, 8h, 24 h, 48 h e 100 h na formação de camada de oxidação térmica, a fim de estudar a formação do óxido em função da temperatura por meio de técnicas de microscopia e testes de desempenho em corrosão.

A combinação de controle microestrutural e controle de camada de óxidos permite multiplicar os benefícios do Super Duplex apenas através do tratamento térmico. O objetivo deste estudo é estudar a resistência à corrosão do filme de óxido pelo ensaio de corrosão sob tensão (CST) sob os parâmetros de atmosfera de águas profundas – temperatura, pressão e imersão em meio de água do mar, rica em cloretos, de significativo potencial corrosivo e saturado em CO<sub>2</sub>, com o intuito de estudar a CST e a microdureza das amostras recebida e tratadas por envelhecimento isotérmico em diferentes tempos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse estudo é estudar a corrosão sob tensão (CST) em tubos de aço inoxidável super duplex UNS S32750 na condição de recebido (na forma de tubo laminado) e sob envelhecimento isotérmico a 500 °C em duração 2, 4, 8, 24, 48 e 100h, sob os parâmetros de atmosfera de águas profundas: temperatura, pressão e imersão em meio de significativo potencial corrosivo e saturado em CO<sub>2</sub>.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Qualificar e quantificar a morfologia e distribuição dos grãos antes e após o tratamento térmico;
- Avaliar dureza das fases constituintes das microestruturas e das amostras antes e após os tratamentos;
- Correlacionar os resultados de microdureza com as características microestruturais e precipitação de fases deletéria alfa linha ( $\alpha'$ );
- Avaliar a susceptibilidade do material em sofrer corrosão por pites e corrosão sob tensão (CST).

### 3. REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 UMBILICAIS DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO OFFSHORE DE PETRÓLEO E GÁS

A norma internacional ISO 13628-5:2009 define um cabo umbilical submarino como sendo um grupo de componentes funcionais, como cabos elétricos, cabos de fibra óptica, mangueiras hidráulicas e tubos de aço, agrupados entre si, os quais fornecem serviços de controle hidráulico, injeção de fluidos e transmissão de energia e comunicação, desde a plataforma até a superfície do leito oceânico, para acionamento de elementos de cabeça de poço, árvore de natal, *manifold*, entre outros.

O cabo umbilical é a terminologia comum usada para tipos especiais de cabo submarino, que são utilizados na indústria *offshore* para certas aplicações específicas como controle de válvulas para intervenção ou fechamento de poço, controle da vazão e para injeção de aditivos químicos para melhorar o escoamento.

Os umbilicais interligam a superfície e o assoalho oceânico, provendo a conexão de componentes que proporcionam o monitoramento e controle remoto das funções de injeção, perfuração e acionamento de válvulas, fornecimento de energia elétrica e comunicação (ISO 13628-5, 2009). Porém, a integridade desses componentes, tendo em vista a agressividade do meio de operação e as grandes profundidades a serem ultrapassadas, justifica a complexidade de seu projeto.

Os elementos presentes em um cabo umbilical podem ser divididos em duas classes principais de componentes: os componentes funcionais, que são aqueles componentes que exercem uma função específica para o sistema submarino de produção, e os componentes denominados estruturais, estes desempenham função estrutural e de proteção no umbilical (Figura 1) (ISO 13628-5:2009).

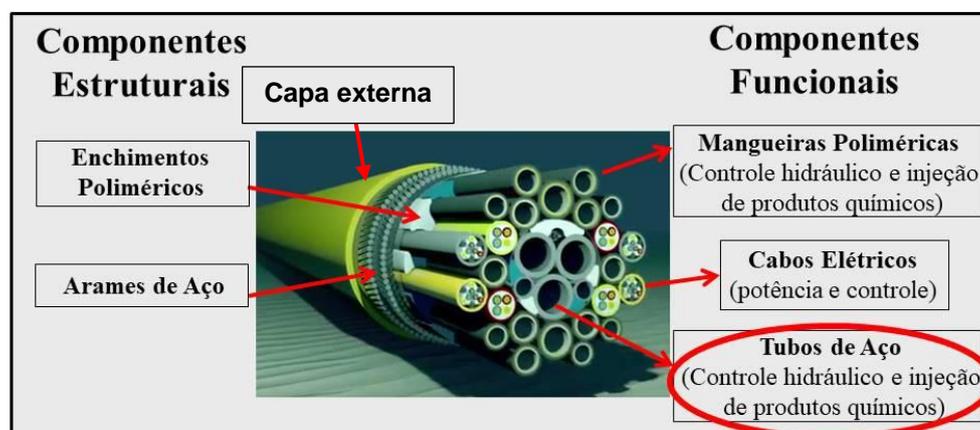


Figura 1: Corte transversal de umbilical híbrido (com mangueiras termoplásticas e tubos metálicos). Fonte: adaptado de TECHNIP (2011).

Os componentes funcionais são compostos por cabos de comunicação, cabos elétricos de energia, cabos de fibra ótica, tubos de aço e mangueira termoplástica. Já os componentes estruturais correspondem as armaduras de arame de aço. No entanto, o foco deste presente estudo está voltado apenas para os tubos de aço, utilizados para controle hidráulico e transporte de produtos químicos, sendo normalmente concebidos em perfis laminados tubulares de aço super duplex sem costura. A combinação de excelentes propriedades mecânicas (resistência axial e a compressão) e de resistência a corrosão viabiliza a utilização desses componentes.

### 3.2 TUBOS DE AÇO SUPER DUPLEX UNS S32750 (SAF 2507)

Usualmente os aços inoxidáveis são classificados por algum sistema de numeração. A série UNS (*Unified Numbering System*) representa um sistema de designação de ligas muito usado nos Estados Unidos e sua representação é feita através da letra S, seguida de cinco algarismos.

O Super Duplex UNS S32750 (nome comercial SAF 2507) é uma liga com excelente custo benefício e combina alto desempenho mecânico associado à boa resistência a CST. Dentre as principais características que fazem com que esse material venha sendo amplamente utilizado desde a década de 90 na fabricação de tubos umbilicais, estão as altas propriedades de resistência à corrosão que essa liga de aço apresenta (WAGNER, 2014). Propriedades essas, necessárias aos tubos de aço, pois são os componentes internos de umbilical que estão sujeitos aos maiores danos ocasionados por corrosão localizada. Por isso, a importância do estudo e conhecimento das propriedades de corrosão localizada desse material.

### 3.3 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis possuem em sua composição química ferro e cromo. Os aços inoxidáveis podem ser definidos como ligas ferrosas contendo no mínimo 12% de cromo que apresentam elevada resistência à oxidação e corrosão, podendo conter vários outros elementos de liga em sua composição.

O cromo é o elemento de liga que confere a resistência à corrosão ao aço inoxidável (CHIAVERINI, 2008). Essa característica em comparação aos outros aços prevalece devido à formação de uma camada fina de óxido rica em cromo sobre a superfície do material, com característica altamente aderente, denominada de camada passivadora (KRAUSS, 1997, CHIAVERINI, 2008).

À medida que alguns elementos como Ni, Al, Si e Mo são acrescentados ao sistema básico do aço inoxidável, a microestrutura adquire novas propriedades e aplicações, possibilitando a criação de vários outros tipos de aço inox e, portanto, podem ser classificados em várias categorias. Os aços inoxidáveis são divididos em três categorias fundamentais com base na sua microestrutura: austeníticos, ferríticos e martensíticos (NINGSHEIN *et al*, 2007). Além dessas classes há outras cuja aplicação é mais restrita, como os duplex e os endurecíveis por precipitação.

No entanto, neste estudo será apresentada somente uma breve descrição a respeito dos aços inoxidáveis duplex e super duplex. Assim, os aços inoxidáveis duplex são um grupo de aços inoxidáveis com microestrutura quase igual, proporcionalmente, à de austenita e ferrita. Esses materiais apresentam uma combinação atraente de excelente resistência à corrosão e altas propriedades mecânicas em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos ou aços inoxidáveis ferríticos, especialmente os aços inoxidáveis super duplex (PARDAL, 2013) e têm sido amplamente utilizados na indústria de óleo e gás (MORAIS, 2013).

As propriedades estruturais dessas ligas são obtidas, principalmente, através do balanceamento dos elementos químicos presentes em sua composição. Os elementos de liga são responsáveis por atribuir as mais diversas propriedades aos aços. Esses elementos podem ser classificados como austenitizantes e ferritizantes, ou seja, alguns elementos químicos (Ni, C, N, Mn, Cu) aumentarão o campo de estabilidade da fase austenita, enquanto outros (Cr, Mo, Si) serão responsáveis pelo aumento do campo de estabilidade da fase da ferrita (HA, 2019). Dessa forma, os AIDs são comumente referidos de acordo com seus teores de liga e podem ser separados em três classes em relação à composição química: aços inoxidáveis duplex de baixa liga; aços inoxidáveis duplex de média liga; aços inoxidáveis duplex de alta liga (SENATORE, 2007).

Os aços duplex de baixa liga são materiais que apresentam baixo teor de elementos de liga, por isso são mais econômicos e podem substituir os aços inoxidáveis austeníticos. Na família dos duplex de média liga enquadram-se os duplex mais utilizados e que apresentam resistência a corrosão intermediária. Entretanto, o grupo dos aços inoxidáveis de alta liga apresentam excelentes propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão, e são comumente designados por super duplex. Esses materiais permitem alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão por pites. Essas duas características são as principais razões que fazem com que esses aços venham sendo utilizados em larga escala na indústria de petróleo *offshore*, sobretudo na fabricação de tubos metálicos para cabos umbilicais.

Devido à sua alta relação entre propriedade e custo, os aços inoxidáveis super duplex se tornaram uma alternativa a outros materiais de alto desempenho, como aços inoxidáveis super austeníticos e ligas à base de Ni, e tiveram cerca de 20 anos de aplicações ou experiências bem-sucedidas na indústria de petróleo e gás (KANGAS e CHAI, 2016).

Todavia, os aços inoxidáveis super duplex possuem dureza relativamente baixa, o que lhes proporciona baixa resistência ao desgaste, que por sua vez limita seu campo de aplicação. Desta forma, para que estes aços adquiram propriedades adequadas para emprego em condições severas, pode-se recorrer a tratamentos térmicos. Contudo, é preciso ter cuidado pois o tratamento térmico selecionado não deve reduzir a resistência à corrosão do material.

### 3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS E PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS $\alpha'$ EM AISD

Os tratamentos isotérmicos podem resultar em diversas mudanças estruturais nos AID e AISD. A maioria das transformações está relacionada com a ferrita ( $\delta$ ); por ter menor parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), ela apresenta alta taxa de difusão (cerca de 100 vezes maior que a da austenita). Além disso, a ferrita é rica em cromo (Cr) e molibdênio (Mo), que são responsáveis por promover a precipitação de algumas fases intermetálicas (PEREIRA, 2014).

A Figura 2 exibe um diagrama temperatura-tempo-transformação (TTT), que apresenta os fenômenos de precipitação e formação de cada fase intermetálica do aço duplex quando o material está em domínios de tempo e temperatura.

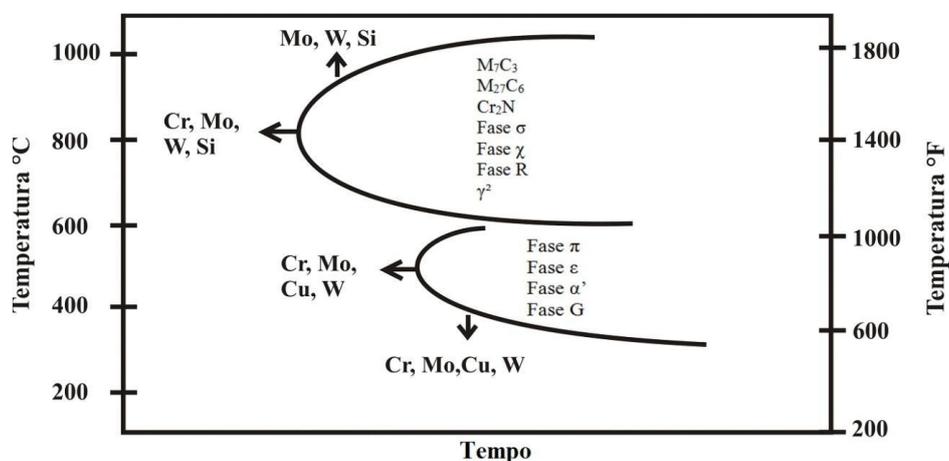


Figura 2: Diagrama TTT esquemático para AISDs.  
Fonte: PEREIRA, 2009.

Muitos desses precipitados são indesejáveis, podendo causar redução na resistência à corrosão. Verifica-se pelo diagrama a facilidade de o aço duplex formar precipitados quando são sujeitos a ciclos térmicos acima de 300 °C, e entre as inúmeras possibilidades, a fase  $\alpha'$ , por possuir um forte efeito fragilizante ao material, requer atenção especial (PEREIRA, 2009). Com efeito, a precipitação da fase  $\alpha'$  nos AIDs ocorre na faixa de temperatura entre 300 e 550 °C, sendo potencializada na temperatura de 475°C. Por isso é chamada de fragilização a 475 °C, também sendo caracterizada pela decomposição da ferrita em uma fase rica em Fe ( $\alpha$ ) e outra rica em Cr ( $\alpha'$ ).

### 3.4.1 Fase alfa linha ( $\alpha'$ ) ou envelhecimento a 475°C

Os aços AID e AISD são muito utilizados nas indústrias nuclear e petroquímica devido às excelentes características de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, mas se mostram vulneráveis quando submetidos a temperaturas elevadas. O aparecimento da fase sigma ( $\sigma$ ) pode ocorrer quando o material é submetido a temperatura de 600°C a 1000°C e em determinado intervalo de tempo, como o processo de tratamento térmico por envelhecimento. Ela é uma das responsáveis pela fragilização do material, reduzindo a tenacidade ao impacto e a resistência à corrosão.

Existe outras possibilidades para fragilização do material, uma delas é quando o material é submetido a temperaturas menores, entretanto em intervalos de tempo maiores. É assim que surge a chamada fase alfa linha ( $\alpha'$ ) ou fragilização a 475 °C. Conforme o princípio de surgimento dessa fase, a submissão de ligas ferro-cromo e aços com alto teor de cromo no intervalo entre 300 e 550 °C causa a precipitação de uma fase CCC, rica em cromo alfa linha ( $\alpha'$ Cr) e outra fase rica em ferro ( $\alpha$ Fe), devido ao desequilíbrio da fase ferrítica que se decompõe nessas fases e pela composição original da fase ferrítica (MARTINS, 2014), conforme Equação 1.



Além do mais, essa fase ( $\alpha'$ Cr) tem cinética de precipitação mais forte nessa temperatura; quanto mais Cr houver no aço, maior será a diferenciação e maior será o efeito de fragilização (TERADA, 2003).

Outro aspecto importante verificado pelo surgimento da fase  $\alpha'$  é o endurecimento causada pela precipitação independente de seu mecanismo de formação. Além do mais, a precipitação da fase rica em cromo melhora a resistência a corrosão e aumenta a dureza do aço, porém fragiliza a ferrita e reduz a resistência ao impacto (SOLOMON, 1978). Levando em consideração que o nível de cromo presente

no aço aumenta o processo de precipitação da fase  $\alpha'$ , é possível perceber que quanto maior a quantidade de Cr e elementos intersticiais presentes, maiores serão os efeitos provocados pelo envelhecimento, tanto na redução da resistência ao impacto quanto no aumento da dureza (CORTIE, 1995).

Correia *et al* (2012) realizaram um estudo para investigar a influência da temperatura e do tempo de envelhecimento isotérmico nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço UNS S31803. Eles utilizaram amostras sem tratamento de envelhecimento e amostras envelhecidas à 280 °C, 350 °C e 500 °C por 12, 24 e 144 horas. Em relação à corrosão por pites notou-se que apenas a amostra tratada a 500°C por 144 horas apresentou redução no potencial de pite e ausência de repassivação, devido à provável precipitação da fase  $\alpha'$ . Ademais, apenas as amostras envelhecidas a 350 °C por 144 h e a 500°C por 12, 24 e 144 horas apresentaram considerável aumento de dureza.

Marcêdo *et al* (2014) estudaram a influência do envelhecimento a 475 °C por curtos períodos de tempo nas propriedades mecânicas e de corrosão do aço UNS S32750 (SAF 2507) nas condições: como recebido (solubilização na planta industrial) e envelhecido por 4 h, 8 h e 12h. Foi observado que a resistência mecânica e a dureza aumentaram com o tempo de envelhecimento. Em relação à corrosão, não foi observado alterações significativas.

Matias *et al* (2016) abordaram sobre os efeitos do envelhecimento a 475 °C em aço inoxidável duplex fundido nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão localizada de um AID fundido, em uma temperatura na qual a cinética de precipitação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ) é mais intensa. Os resultados mostram que as propriedades mecânicas, como tenacidade e dureza, são mais sensíveis ao envelhecimento, tendo sido afetadas já nas primeiras 4 horas de tratamento térmico, ao passo que a resistência à corrosão só evidenciou variações após 12 horas de envelhecimento.

Silva *et al* (2017) avaliaram o efeito do envelhecimento a 475°C nos tempos de 100, 300, 600, 1100 e 2000 h na corrosão e propriedades mecânicas do aço inoxidável lean duplex LDX 2404 (UNS S82441). Os resultados constataram que apenas a ferrita sofreu alterações microestruturais em resposta ao aumento do tempo de envelhecimento em baixas temperaturas. A dureza da fase ferrita sofreu aumento acentuado de aproximadamente 43% nas horas iniciais de envelhecimento (<100 h) e com o aumento do tempo de envelhecimento térmico a saturação da dureza foi atingida permanecendo essencialmente inalterada por até 2000 h de envelhecimento. Além disso, os autores usaram reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL-EPR) para

avaliar a resistência a corrosão comparando o aço LDX 2404 com o aço SAF 2505 envelhecido termicamente a 475°C por 2000 h. Os resultados do teste DL-EPR sugerem o mecanismo da separação das fases  $\alpha$ - $\alpha'$  na decomposição espinodal e que a degradação e resistência à corrosão derivada deste fenômeno evolui mais lentamente na matriz ferrítica do LDSS 2404 do que no SAF 2205.

Chandra *et al* (2010) pesquisaram o comportamento de fragilização a baixa temperatura do aço inoxidável duplex 2205, o qual foi investigado com base nas mudanças nas propriedades mecânicas e eletroquímicas após envelhecimento por 500 e 5000 h a 335 °C, 365 °C e 400 °C. As propriedades mecânicas dos materiais envelhecidos foram avaliadas por impacto Charpy, microdureza Vickers e ensaios de tração. O estudo de microdureza indicou aumento na dureza da fase ferrita após o envelhecimento. O endurecimento da ferrita foi muito rápido nos estágios iniciais de envelhecimento, ou seja, até 500 h, depois o aumento da dureza foi gradual em todas as temperaturas de envelhecimento. Não houve alteração na dureza da fase austenita após o envelhecimento. O envelhecimento também levou a um aumento no limite de escoamento e resistência à tração final, bem como redução da ductilidade e energia de impacto na fratura. A fragilização do envelhecimento ocorreu devido à decomposição espinodal e/ou precipitação de metais ricos em fase Cr ( $\alpha'$ ) na fase ferrita.

Para fins de avaliação não destrutiva da fragilização por envelhecimento térmico, foram realizados o teste de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR) e polarizações anódicas em solução de ácido acético e HCl. A densidade de corrente de pico durante a varredura anódica no teste DL-EPR e a densidade de corrente anódica de pico para passivação secundária durante a polarização em ácido acético aumentaram com o aumento do tempo de envelhecimento. Uma boa correlação linear foi observada entre o pico de densidade de corrente anódica para passivação secundária durante a polarização em ácido acético e a microdureza da fase ferrita (CHANDRA, 2010).

Os AISD envelhecidos termicamente sofrem endurecimento e fragilização, o que aumenta a suscetibilidade do componente à falha (PAREIGE, 2011; CHOPRA 1985). Ficou demonstrado que a instabilidade da ferrita é a principal responsável pela fragilização por envelhecimento térmico em materiais à base de Fe-Cr em que a ferrita está presente (SAHU, 2009; CHUNG 1990). Durante o envelhecimento de 144 h na faixa de temperatura de 280-500 °C a ferrita passa por decomposição espinodal, sendo uma fase rica em Fe ( $\alpha$ ) e outra rica em Cr ( $\alpha'$ ), as fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  ambas estruturas são cúbicas de corpo centrado (CCC) e com parâmetros de rede muito próximos (LO, SHEK, LAI,

2009; BRENNER, MILLER, SOFFA, 1992). No entanto, ainda há incompatibilidade de rede entre  $\alpha$  e  $\alpha'$ , o que leva a uma tensão interna entre essas duas fases, o que resulta em um aumento da dureza, mas diminuição da tenacidade da ferrita (LAGNEBORG, 1967; TAKAHASHI, 2018).

Neste mesmo cenário, Reidrich e Loib (1941) descobriram que o aço à base de Fe-Cr contendo 19-23% Cr apresentou baixa ductilidade após envelhecimento de longo período a 500°C. Gholami *et al* (2015) investigaram a resistência à corrosão de AISD em ambientes de contato com cloreto por meio de um método micro eletroquímico. De acordo com seus resultados, o tratamento térmico inadequado do aço super duplex pode causar a precipitação de fases indesejadas que diminuem drasticamente a resistência à corrosão.

### 3.5 CORROSÃO EM AÇO SUPER DUPLEX

Os aços duplex e super duplex pertencem à família dos aços inoxidáveis, sendo ligas de Fe-Cr-Ni-Mo de microestrutura bifásica e constituição formada por proporções praticamente iguais de ferrita ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ) precipitada com morfologia arredondada e alongada (PARDAL, 2013).

É geralmente aceito que o potencial de corrosão depende dos parâmetros ambientais, composição da liga, taxa de varredura, tratamento térmico, entre outros. Por exemplo, o efeito da temperatura de recozimento na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex austenítico-ferríticos foi amplamente investigado pelos autores (DELFINO, 2019). Os aços inoxidáveis duplex devem sua considerável resistência à corrosão aos elementos de liga como Cr, Mo e Ni. No entanto, a resistência à corrosão desses aços inoxidáveis é altamente dependente de sua microestrutura, que é afetada pelo tratamento térmico.

De acordo com Gholami *et al.* (2015), o tratamento térmico inadequado do aço super duplex pode causar a precipitação de fases indesejadas, que diminuem drasticamente a resistência à corrosão.

Tan *et al.* (2009) estudaram o efeito da temperatura de recozimento na corrosão por pite do aço inoxidável super duplex UNS S32750 e concluíram que ao aumentar a temperatura de recozimento de 1030 °C para 1080 °C eleva-se a temperatura crítica de pites, enquanto o aumento adicional da temperatura para 1200 °C diminui o ponto crítico da temperatura de corrosão. Eles atribuíram os resultados citados à variação do número equivalente da resistência ao pite (PREN) da fase de ferrita e austenita por temperatura

de recozimento. O PREN indica a resistência de uma liga resistente à corrosão na presença de água, cloretos e oxigênio ou ambiente oxidante (Equação 2). Essa equação revela que a resistência à corrosão por pites depende fortemente do teor de Cr, Mo e N nos aços inoxidáveis, onde a concentração do elemento é dado em % em peso.

$$\text{PREN} = [\text{Cr}] + 3, 3 [\text{Mo}] + 16 [\text{N}] \quad (2)$$

Deng *et al.* (2010) investigaram o efeito do tratamento de recozimento na evolução da microestrutura e o comportamento de corrosão associado de um aço inoxidável super duplex. Eles mostraram que o comportamento à corrosão é dependente da microestrutura, ou seja, da presença de fases secundárias, do comportamento de partição elementar (altera o valor PREN) e das frações volumétricas das fases de ferrita e austenita.

Zhang *et al.* (2017) realizaram um estudo dos efeitos do tratamento térmico de curta duração (3 minutos) em diferentes temperaturas (1020°C, 1050°C, 1080°C e 1100°C) na evolução da microestrutura e no comportamento à corrosão por pites em soldas de aço inoxidável super duplex UNS S32750. Os resultados demonstraram que a fase de ferrita na zona afetada pelo calor como soldada foi facilmente atacada por corrosão por pites. Após o tratamento térmico de curta duração, a ferritização excessiva na zona afetada pelo calor foi significativamente aliviada. A maior resistência à corrosão por pite das soldas foi obtida em 1080°C.

Zhang *et al.* (2018) pesquisaram sobre os efeitos do breve tratamento térmico pós-soldagem em duração de 3 minutos em diferentes temperaturas (1020°C, 1050°C, 1080°C e 1100°C) sob a evolução da microestrutura e propriedades mecânicas de soldas de aço inoxidável super duplex SAF 2507. Os resultados mostraram que as zonas da solda possuíam alta dureza e baixa tenacidade devido ao seu grande desvio do estado de equilíbrio. Após um breve tratamento térmico pós-soldagem, a fração de volume de austenita nas zonas de soldagem foi elevada significativamente. A maior tenacidade ao impacto das soldas de aço inoxidável super duplex SAF 2507 foi alcançada quando as amostras foram brevemente tratadas termicamente a 1080° C.

Jiang *et al.* (2014) desenvolveram um estudo analisando a influência da microestrutura na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. Eles relataram que a criação das fases secundárias, como sigma e Cr<sub>2</sub>N tem o papel principal na diminuição da resistência aos pites. Da mesma forma, o efeito de deterioração das

fases secundárias na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex foi relatado por outros pesquisadores.

Como se sabe, a baixa taxa de corrosão dos aços inoxidáveis em ambientes aquosos decorre da existência de uma fina película de óxido passivo em sua superfície. No entanto, essa camada passiva é suscetível à quebra localizada de sítios estocásticos em tempo desconhecido, que pode ser resultado da dissolução acelerada do metal subjacente. Entre os processos de corrosão localizada, extensos estudos foram dedicados à corrosão por pites por pesquisadores devido a sua complexidade (PARDAL, 2013).

### 3.5.1 Corrosão por pites

A formação de pites de corrosão, que está associada a algum tipo de corrosão localizada, é caracterizada por cavidades similares a pequenos furos cônicos, esféricos ou elípticos, os quais podem ter grande variação nas suas dimensões (Figura 3).

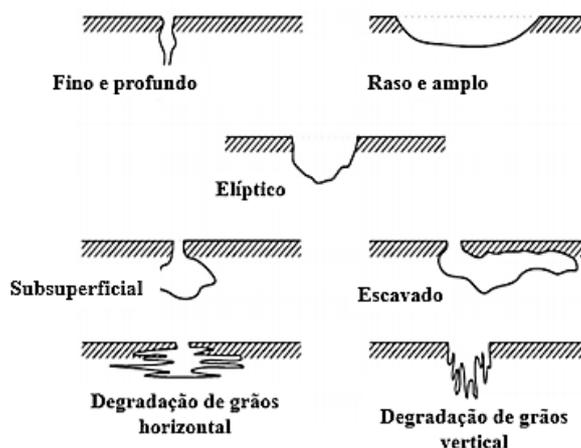


Figura 3: Esquema do mecanismo de dano causado por pites.  
Fonte: GENTIL, 2007.

A formação do pite ocorre quando uma pequena área da superfície do metal se torna anódica em relação às regiões vizinhas (corrosão por pites), por exemplo, devido a ruptura de um filme protetor, ou quando há formação de frestas sobre a superfície, alterando a característica local do eletrólito (corrosão por aeração diferencial). Quando inicia a corrosão por pites em aço carbono exposto à água do mar aerada, ocorre uma rápida dissolução dentro do pite e o oxigênio dissolvido no eletrólito passa a se concentrar nas áreas vizinhas. Nestas áreas, ocorre a reação de redução e, conseqüentemente, o consumo de elétrons fornecidos pelo ferro na reação de oxidação dentro do pite. Por sua vez, a rápida dissolução no pite produz um excesso de íons

positivos e favorece a migração de cloretos (íons negativos) para dentro do pite, que contribui para a ruptura do filme local e para o aumento do consumo de íons de ferro pela hidroxila, diminuindo o pH. Para uma dada condição, a taxa de consumo do metal no pite pode ser de 10 a 100 vezes maior que a corrosão uniforme (DAVIS, 2000).

O processo é realimentado pelo consumo de oxigênio dentro do pite, o que atrai mais íons cloreto. Além disso, a dissolução promove maior concentração de cargas positivas dentro do pite, causando a migração de novos íons cloreto, que reagem por hidrólise da água. Então, o cloreto e os íons de hidrogênio gerados na hidrólise diminuem o pH dentro do pite e isto acelera a taxa de corrosão.

Os pites podem ocorrer intensamente e podem cobrir grandes superfícies quando o aço está em contato com um ambiente muito agressivo. Os pites coalescem e levam à formação de corrosão alveolar ou corrosão generalizada. Além disso, incrustações de sais precipitados ou não dissolvidos em locais de estagnação de fluidos podem dificultar a difusão do oxigênio para a interface, favorecendo a corrosão pela aeração diferencial (ROSA, CARVALHO, XAVIER, 2005; LI e BELL, 2006).

### **3.5.2 Corrosão sob tensão**

A corrosão sob tensão (CST) é o processo de iniciação e propagação de trincas em metais suscetíveis sob o sinergismo de ambiente corrosivo e tensões de tração. A CST geralmente ocorre em determinado metal em um meio levemente corrosivo, sob tensões muito abaixo do permitido. Conseqüentemente, os metais que sofrem CST ainda têm aparência lustrosa, mas já estão incrustados com muitas trincas microscópicas sob as superfícies, o que torna a CST difícil de ser detectada e sempre causa falha súbita como resultado, ao passar do tempo.

Esse fato é semelhante a outro tipo de falha indetectável – corrosão por pites, que se inicia em locais localizados menores que um milímetro de diâmetro e se propaga para dentro até a perfuração, onde a profundidade do pite é maior que seu diâmetro. Na verdade, CST e corrosão por pites também são semelhantes, elas são frequentemente descobertas acontecendo juntas. Nesse contexto, o entendimento da CST e por pites, principalmente a simultaneidade das duas, merece atenção especial para a prevenção de riscos à segurança e perdas econômicas nas indústrias. A CST é a nucleação e propagação da trinca devido a um efeito combinado de tensão mecânica e corrosão química, que pode levar a falha inesperada. Especialmente, a corrosão por pites é um estilo de corrosão extremamente localizado, onde microfissuras são facilmente formadas e não depende da tensão para ocorrer ao contrário da CST. (SHI *et al.*, 2019).

Os modos de fratura na CST são classificados como intergranulares, quando as trincas viajam ao longo dos limites dos grãos, e transgranulares, quando as trincas atravessam os grãos. No caso do aço austenítico, a CST transgranular comumente ocorre em ambientes contendo grande quantidade de cloro ( $\sim 1$  M) quando a temperatura é alta (em torno de ebulição, 60-200 °C). No entanto, não existe um limite seguro absoluto para a concentração de cloreto. Por exemplo, sob isolamento ou ciclos intermitentes úmidos / seco, CST foi observado em temperatura ambiente e concentrações de cloreto tão baixas quanto 5 ppm (HAMZEH, KARKEHABADI, JALALI, 2017).

Fatores como material, microestrutura, fases presentes, morfologia das fases, composição química e dureza apresentam fundamental importância para o mecanismo de dano dos AISD.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAL E AMOSTRAS

A liga utilizada no presente estudo foi o aço inoxidável super duplex UNS S32750, conhecido comercialmente como SAF 2507. A liga foi adquirida na forma de tubo laminado com diâmetro externo 31,4 mm e 3 mm de espessura. As amostras utilizadas para o tratamento térmico foram de perfil prismático e dimensões de 60 x 5 x 3 mm na posição longitudinal do tubo, conforme esquema da Figura 4 (a, b).

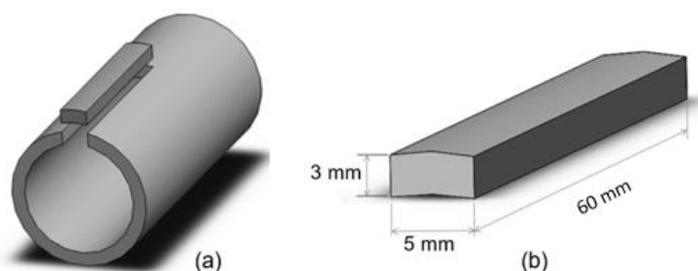


Figura 4: Amostra utilizado para o tratamento térmico. (a) Retirado no sentido de laminação (b) Dimensões do CP. Fonte: CHAVES et al (2022).

### 4.2 ANÁLISE QUÍMICA

Antes do tratamento térmico foi realizada espectrometria de emissão ótica no intuito de determinar a composição química do material e certificar-se de que todos os valores encontrados estão dentro das especificações da norma. Isso foi possível através da utilização de espectrômetro de emissão ótica estacionário Foundry Master XPerf Oxford.

O Número de Resistência à Corrosão por Pites (*Pitting Resistance Equivalent Number* - PREn) foi calculado baseado na análise química. Esse cálculo foi proposto por Nilsson (1992) levando em consideração a resistência à corrosão por pites. O cálculo do PREn considera os percentuais de Cr, Mo e N em peso, de acordo com a norma ASTM A890/A890M (EASTON, 1999), sendo calculada conforme a Equação 3 (CVIJOVIC, 2006).

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

Assim, são chamados de aços inoxidáveis super duplex (AISD), aqueles cujo valor do PREn seja maior que 40, pois apresentam propriedades mais nobres e resistência à corrosão por pites superior (CHARLES, 2000).

### 4.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Após o corte, os CPs foram submetidos ao tratamento de envelhecimento isotérmico em forno tipo mufla modelo SP1200. Foram utilizados 24 CPs, sendo quatro referentes a cada tempo de envelhecimento isotérmico de 500 °C por 2h, 4h, 8h, 24h, 48h e 100h com posterior resfriamento em água. O tratamento térmico foi feito para poder analisar a microdureza das amostras, formação de pites por imersão e a corrosão sob tensão (CST). Foi variado o tempo do tratamento térmico a fim de verificar a influência do tempo de exposição a esta temperatura.

Com o tempo de envelhecimento houve mudança de coloração nas amostras, estudos mostram que a cor está diretamente relacionada com a espessura da camada de óxido. As cores do aço inoxidável são produzidas a partir da interferência da luz refletida na película de óxido/ar e o aço/óxido (SILVA, 2022). As cores obtidas de acordo com a espessura do filme, incluem o marrom, azul, dourado, roxo e verde, com o aumento de décimos de nanômetros até aproximadamente meio micrômetro de espessura (Figura 5). Para as amostras com tempos menores, de 2h e 4h a predominância é de tom mais dourado como se percebe nas Figuras 5a e 5b, enquanto que para maiores tempos a predominância é de azul, como nas Figuras 5c, 5f. Como verificado na Figura 5, as tonalidades das amostras variam, portanto, a espessura da camada e homogeneidade também é afetada.

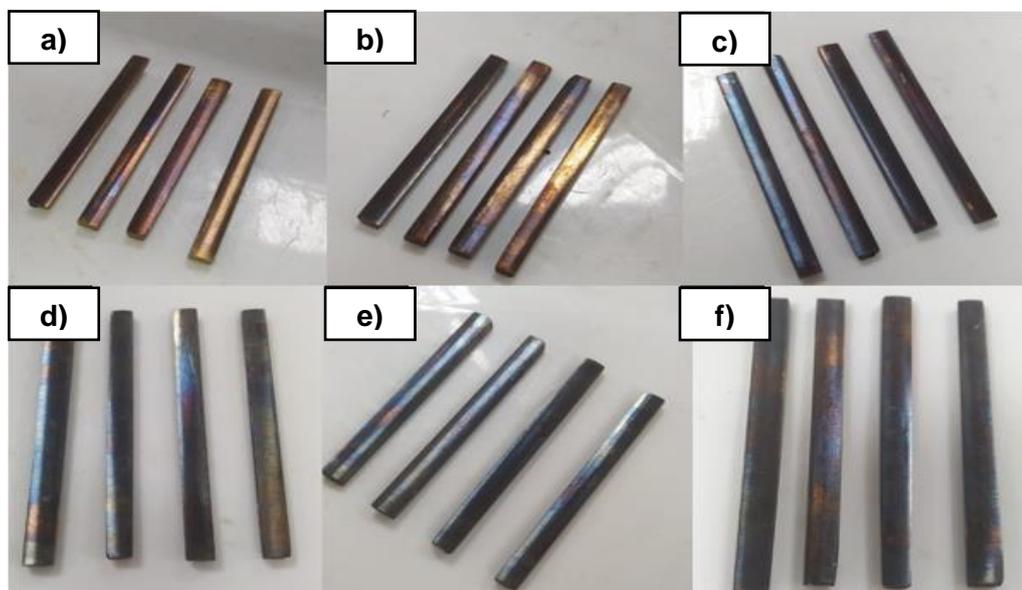


Figura 5: Amostras após tratamento de envelhecimento isotérmico sob diferentes tempos de envelhecimento térmico. (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 24 h, (e) 48 h, (f) 100 h.

#### 4.4 METALOGRAFIA

Para caracterização das fases, as amostras nas condições como recebida (material laminado) e envelhecidas em tempos de 2h, 4h, 8h, 24h, 48h e 100h a 500°C, foram embutidas e lixadas em uma sequência de granulometria progressiva de #80 até #1200 em uma politriz/lixadeira, seguido de polimento por processo mecânico, também em politriz/lixadeira, com utilização de pasta de diamante de 1 µm.

Após polimento, foi realizado o ataque químico nas amostras para a detecção das fases com reagente água régia, preparado em solução de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado numa proporção de 3:1. As amostras foram imersas nessa solução em temperatura ambiente e permaneceram cerca de 15 a 20 s. Após tempo de imersão, as amostras foram lavadas com água destilada em abundância, seguida de álcool e secas em secador com jato de ar quente. Para que a morfologia das microestruturas fosse analisada, utilizou-se microscópio ótico (Zeiss Axio Scope.A1 + Canon EOS 1000D). A microscopia foi baseada na ASTM E3-01 (2001) e Santos *et al* (2019).

#### 4.5 QUANTIFICAÇÃO DE FASES

A quantificação das fases presentes, austenita e ferrita, foi realizada após registro fotográfico das microestruturas. Foram utilizadas cinco fotos para cada amostra e ao final, foi feita média aritmética simples de cada fase. Para a quantificação percentual das fases foi utilizado o software Image J, o qual utiliza a diferença de cor das fases para estimar a fração de volume de cada uma (Figura 6).

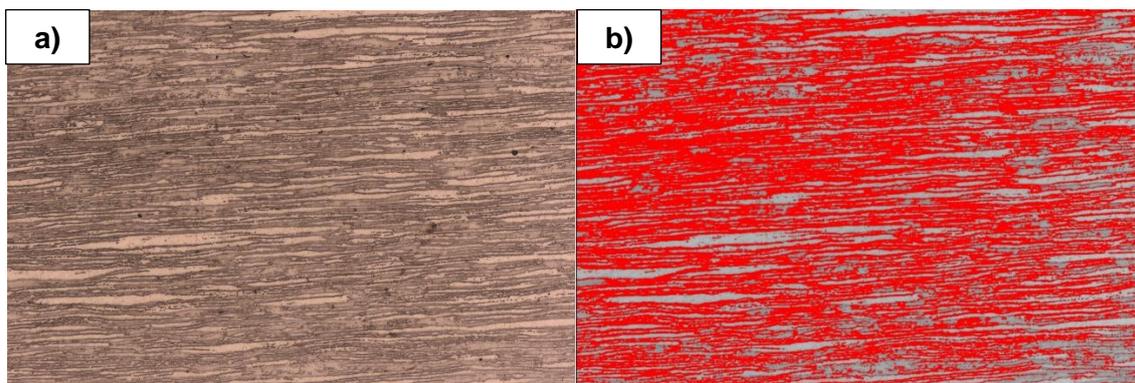


Figura 6: Amostra tratada a 500°C durante 4 horas, antes (a) e após (b) processamento de imagem no ImageJ.

#### 4.6 MICRODUREZA

Para aferição da microdureza *Vickers* dos aços super duplex foi usado o equipamento Future Tech FM 800. Foram efetuadas 30 medições para cada amostra,

sendo 15 na ferrita e 15 na austenita, com carga de 0,025 Kgf durante 10 segundos (Figura 7).

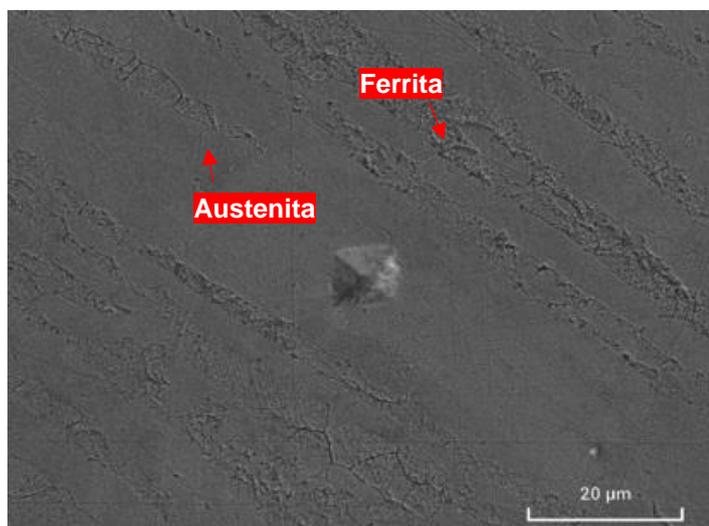


Figura 7: Indentação de microdureza Vickers (carga 0,025Kgf) na fase austenita em amostra tratada a 500°C durante 100h e ensaiada por CST. Ataque água régia.

Também foram efetuadas seis medições generalizadas para cada amostra utilizando carga de 1 Kgf durante 10 segundos.

## 2.1 ENSAIO DE CST

Foi aplicada deformação de 15% por flexão em 3 pontos nas três amostras de cada grupo, com intuito de atingir a deformação plástica e formar tensão residual. As deformações foram realizadas em máquina de ensaios universal (Instron 3385H cal.390R) como mostra a Figura 8. Todos os CPs foram devidamente demarcados e introduzidos na autoclave (Figura 9). Os CPs foram submersos em água do mar sintética (ASTM D1141) aquecida a 60 °C ( $\pm 2$  °C) cujo sensoriamento foi realizado por termopar de imersão. Esta temperatura corresponde à faixa de temperatura operacional típica do tubo umbilical (BARROS, 2016).

Foi realizada uma purga para substituir o ar atmosférico por atmosfera saturada de CO<sub>2</sub>. Em seguida, foi aplicada a pressão de trabalho de 1 MPa (10 bar) de CO<sub>2</sub> por meio de válvula reguladora de pressão. O volume de água e a razão da área metálica exposta (V/A) foram fixados em 1 ml/cm<sup>2</sup>. O teste foi realizado durante três meses. A Figura 10 apresenta uma vista de corte da autoclave com os acessórios.



Figura 8: Amostra deformada 15% em flexão a 3 pontos.



Figura 9: Autoclave para teste de corrosão sob tensão em operação.

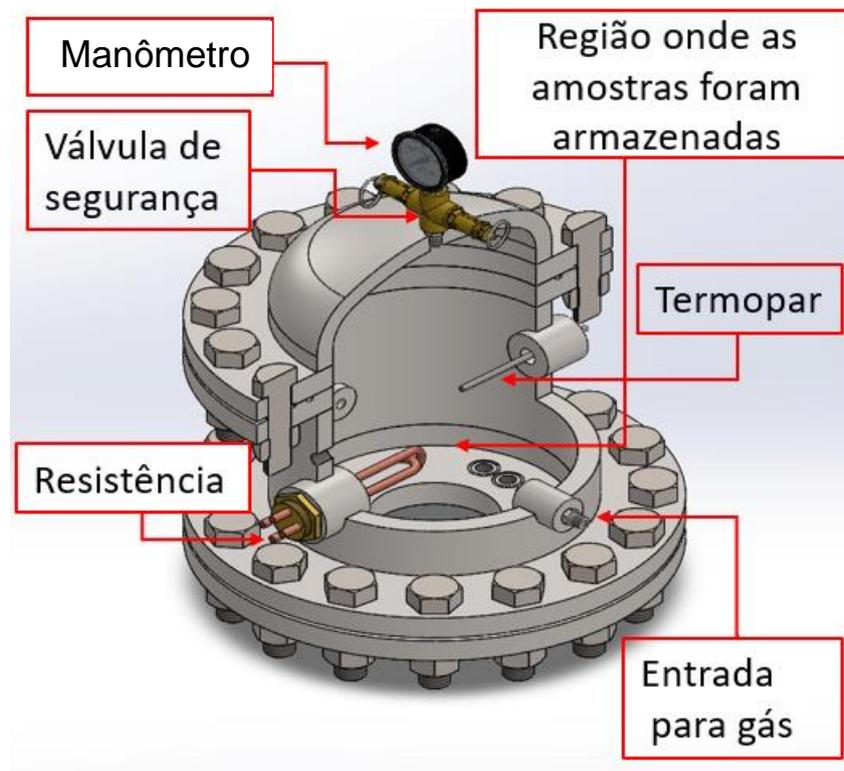


Figura 10: Vista de seção da autoclave com acessórios.

Após a conclusão do ensaio de CST as amostras foram lavadas em água corrente, lavadas com álcool etílico e secas com ar quente. Em seguida foi utilizado o MEV com intuito de analisar a superfície dos CPs, verificar se houve ocorrência de trincas superficiais na região flexionada em tração de cada grupo das amostras, verificar a formação de óxidos. Após o ensaio de CST os grãos de oxido cresceram em formato de cristais apenas nas amostras do tempo de 8 h e 24 h de tratamento. Diante disse foi medido a camada do filme formado, foi medido as cinco maiores alturas por ser uma camada irregular e posteriormente realizado média aritmética simples.

## 2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Um CP de cada grupo antes do ensaio de CST foi cortado no comprimento de 20 mm e os outros três CPs de cada grupo foram deformados plasticamente em 15% sob flexão. Depois do ensaio CST, as extremidades de cada CP foram cortadas deixando apenas a parte dobrada central. Esta parte central é que foi submetida as análises de MEV, análises microestruturais, DRX e análise de CST.

Depois de limpas, as amostras foram imersas em álcool e levadas para o aparelho de ultrassom durante 30 minutos, cada amostra foi seca com secador e posteriormente analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (Tescan, modelo Vega LMS, elétrons secundários). As imagens foram feitas na superfície para analisar o comportamento da camada de óxido formada pelo tratamento térmico. Além disso, foram feitas análises dos CPs após o ensaio de CST com intuito de avaliar sua morfologia na área deformada.

### 2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X do AISD foi realizada em difratômetro de raios X Shimadzu LabX XRD-6000, aplicando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, varredura de  $2^\circ/\text{min}$ , no intervalo de  $30^\circ$  a  $100^\circ$ . Os difratogramas de raios X (DRX) analisados compreenderam as amostras recebida, deformada, envelhecidas e após CST. Essa etapa foi desenvolvida junto ao Laboratório de Técnicas de Raio X do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM/UFS).

### 2.4 ANÁLISE DE PROFUNDIDADE DE PITES POR MICROSCOPIA ÓTICA DE SEÇÃO TRANSVERSAL

Após a conclusão do ensaio, com duração total de três meses (2190 h), foram realizadas análises voltadas à detecção dos mecanismos de falha como a avaliação da morfologia dos defeitos provenientes do processo de CST. Desse modo, foram realizadas análises referentes a ocorrência de pites a partir de microscópio ótico (Zeiss Axio Scope.A1 + Canon EOS 1000D) dos cortes longitudinais das três amostras de cada grupo, cuja região de avaliação limitou-se a superfície tracionada.

A ocorrência de pites foi verificada com base no perfil padrão de amostra analisada antes do processo de CST, isto é, de amostras deformadas por flexão e as amostras sem deformação. Portanto, três amostras deformadas de cada grupo foram medidas de acordo com o procedimento que será descrito a seguir. Sendo, a formação de pites parametrizada pela comparação entre as medidas anteriores e posteriores à CST.

A frequência e profundidade de pites foram determinadas pelo software Fiji-ImageJ, seguindo procedimento descrito por Trindade *et al* (2021). Inicialmente foi realizada a binarização da micrografia (Figura 11 b), plotagem do perfil de superfície (Figura 11 c) e posteriormente conversão do perfil em um gráfico de Profundidade x

Distância (Figura 11 d), ambos em micrometro, no Excel. O gráfico de superfície na escala em microns foi utilizado para estimar a profundidade média dos pites. Para tal foram obtidos os quatro maiores valores de vale e de pico e posteriormente realizado média aritmética simples.

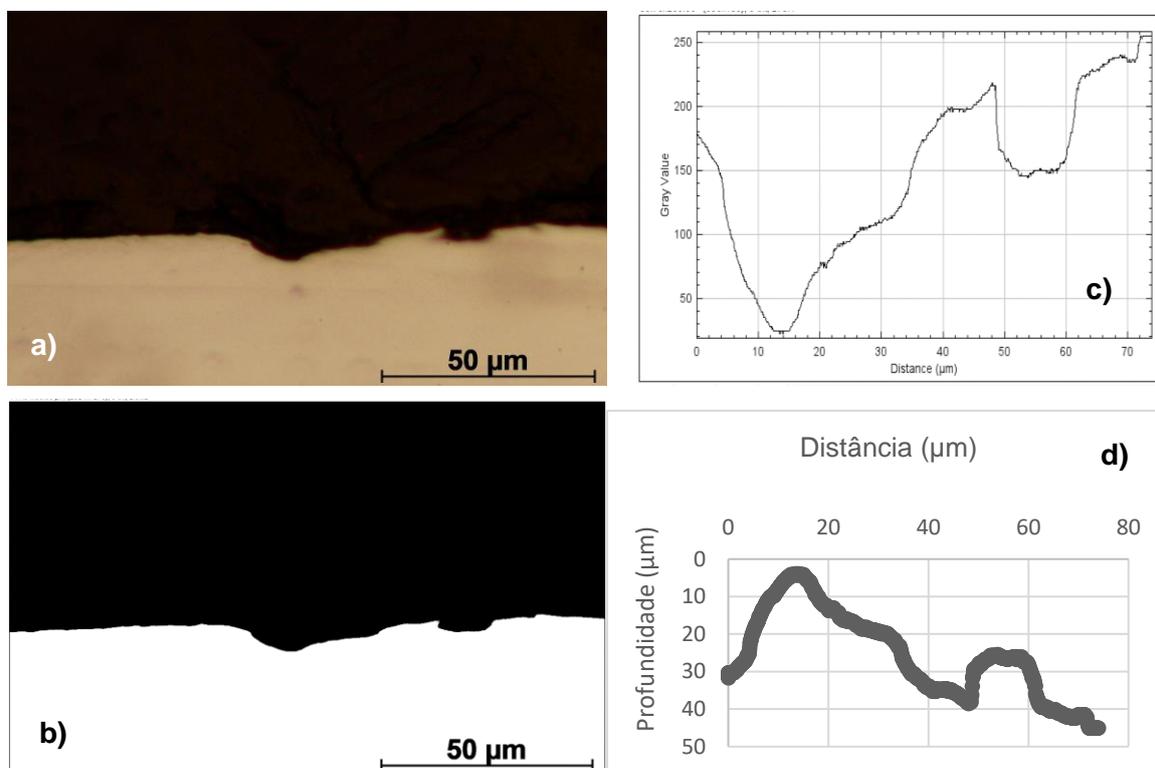


Figura 11: Processo de binarização e plotagem de perfil de superfície. Micrografia de superfície (a); Imagem binarizada (b); gráfico do perfil de superfície (c); gráfico de profundidade x Distância (d).

Dos dados obtidos pela análise de superfície foram extraídos os valores de profundidade média e ocorrência de relevos, considerando como defeitos proveniente da fabricação e da deformação plástica feita antes do ensaio de CST, cuja profundidade é igual ou menor que a amostra virgem deformada, permitindo elucidar diferenças com relação a configuração de relevos nas superfícies das amostras durante o tempo de envelhecimento.

## 2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram analisados pelo método *One Way Anova* fator único com  $p < 0,05$  usando o software Excel e o suplemento de análise de dados. Foram analisadas a diferença das amostras virgem, tratadas e ensaiadas por CST em relação a dureza, quantidade de relevos e profundidade de relevos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 1 apresenta o resultado da análise química por espectrometria de emissão ótica que foi realizada para determinação da composição elementar do AISD UNS32750 com nome comercial de SAF2507.

Tabela 1: Resultado da análise química do AISD UNS32750 (% em peso).

Aço (UNS)	Composição química (% peso)									
	Si	Mn	Mo	S	Cr	P	Ni	Cu	N	C
<b>Amostra</b>	0,29	0,63	3,91	0,006	24,9	0,02	6,66	0,49	0,24	0,03
<b>ASTM A 789</b>	0,8 máx	1,2 máx	3 - 5	0,02 máx	24 - 26	0,035 máx	6 - 8	0,5 máx	0,24 max	0,03 máx

Os percentuais dos principais elementos de liga encontrados no aço estudado estão de acordo com a norma (ASTM A 789, 2001). O PREn foi calculado através da Equação 3 baseando-se na composição química fornecida pela análise química.

$$\text{PREn} = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) = 24,9 + (3,3 \times 3,91) + (16 \times 0,30)$$

$$\text{PREn} = 42,60$$

Como citado anteriormente nesse trabalho, PREn > 40 enquadra o aço na classificação de super duplex.

#### 3.2 METALOGRAFIA

A caracterização microestrutural do AISD UNS32750 foi realizada para verificar e comprovar a estrutura bifásica do aço super duplex que é composta por matriz de ferrita e ilhas de austenita. Como pode ser verificado nas Figuras 12 e 13, respectivamente, as microestruturas das amostras como recebidas e tratadas a 500 °C (por 2, 4, 8, 24, 48 e 100 horas) apresentaram microestrutura bifásica composta por matriz ferrítica (fase escura) e ilhas dispersas de austenita (fase clara) em proporções equivalentes macroscopicamente, condição específica de aços super duplex, conforme previsto por Giorjão *et al* 2019.

As imagens revelam grãos alongados na direção do processo de laminação durante a fase de fabricação dos tubos, conforme resultados de Santos (2022). Deve-se mencionar que a análise de microscopia ótica (MO) não revelou alterações microestruturais significativas nas amostras envelhecidas a 500 °C em diferentes tempos, porque a fase  $\alpha'$  é muito pequena, da ordem de 20 a 200 Å, e possui pouco contraste e, portanto, possui similaridade estrutural com a matriz ferrítica, tornando indetectável neste tipo de análise. Esses resultados são consistentes com a literatura a qual relata que as alterações microestruturais em AISD em baixas temperaturas ocorrem na escala nanométrica e não são visíveis por MO e/ou MEV, exigindo o uso de técnicas de maior resolução, como microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou mesmo tomografia com sonda atômica (APT) (TUCKER *et al*, 2015; GARFINKEL *et al*, 2015; PAREIGE *et al*, 2015).

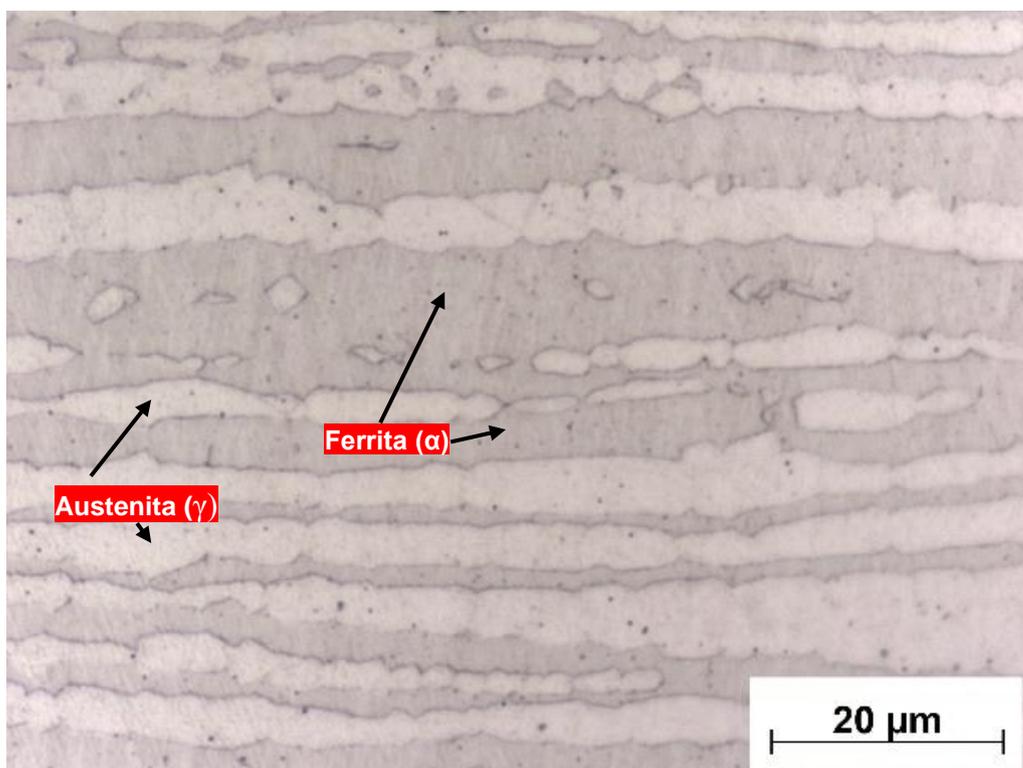


Figura 12: Micrografia ótica do AISD UNS32750 (amostra recebida). Região mais clara corresponde a austenita ( $\gamma$ ) e a região mais escura à ferrita ( $\alpha$ ).

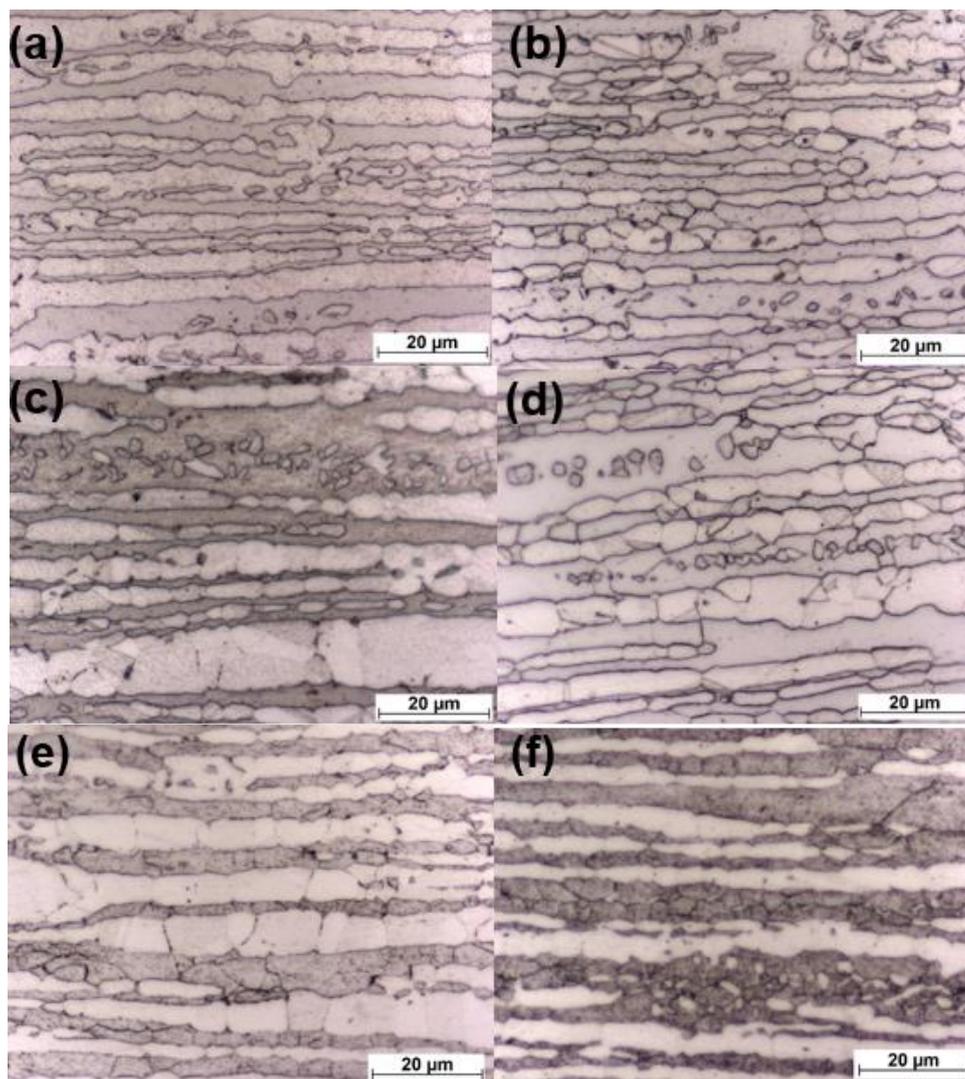


Figura 13: Microscopia óptica do AISD UNS32750 sob diferentes tempos de envelhecimento térmico. (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 24 h, (e) 48 h, (f) 100 h.

### 3.3 QUANTIFICAÇÃO DE FASES

A partir das imagens obtidas na micrografia, foi realizada a quantificação de fases para que tornar possível analisar a característica essencial dos aços super duplex, que é a proporção de constituição correspondente de ferrita e austenita para cada CP, utilizando o software Image J. As frações volumétricas das fases obtidas para cada CP estudado na micrografia podem ser observadas na Tabela 2, em que é possível constatar que ambas fases apresentaram proporção semelhante, uma relação próxima a 50:50 em % entre as fases ferrítica e austenítica.

Tabela 2: Porcentagem média de austenita e ferrita para o AISD UNS32750 ao longo do tempo de tratamento, através do software ImageJ.

Amostra	Ferrita (%)	Austenita (%)	Desvio padrão
Virgem	52,58	47,42	2,3
2h	51,85	48,15	3,2
4h	50,55	49,48	4,1
8h	49,41	50,59	1,4
24h	49,23	50,77	2,6
48h	50,28	49,72	3,6
100h	49,87	50,13	4,3

O percentual das fases austenita e ferrita presentes continuaram balanceados, fração mínima de 48,15% de austenita e 49,23 % de ferrita e máxima de 50,77 % e 51,85% respectivamente. Pode ser observado que a proporção volumétrica ferrita/austenita se mantém praticamente constante ao longo do tempo de exposição. A diferença de proporção para cada tempo de tratamento pode ser atribuída a imprecisão do software ou a diferentes regiões analisadas.

Em uma dada composição química, a variação da temperatura de envelhecimento pode alterar a proporção da fase ferrita e austenita em 50:50 e ajustar a redistribuição dos elementos de liga nas duas fases, pois essa composição depende da composição química e do tempo de resfriamento da liga, podendo, dessa forma, variar; acarretando na variação da resistência à corrosão de cada fase (PEREIRA, 2017) e (ZHOU 2017).

Pode-se concluir a partir da comparação entre as porcentagens das fases e as imagens de microscopia ótica, que os tempos de envelhecimento não foram capazes de alterar consideravelmente a proporção entre a fase ferrítica e austenítica.

### 3.4 TESTE DE MICRODUREZA

Os valores de microdureza do AISD UNS S32750 estudado conforme recebido e das amostras envelhecidas em função do tempo de exposição estão listados na Tabela 3. Ademais os efeitos do tratamento isotérmico em função do tempo de exposição nas microdurezas também podem ser observados na Figura 14.

Tabela 3: Resultado dos aumentos percentuais da dureza Vickers no AISD UNS S32750 no estado de entrega e após tratamento isotérmico a 500°C em diferentes tempos de exposição na amostra geral e nas fases da ferrita e austenita.

Condição	Aumento da Microdureza (%)		
	Geral	Austenita	Ferrita
Amostra virgem	0%	0%	0%
500°C 2h	9%	7%	9%
500°C 4h	11%	7%	13%
500°C 8h	14%	7%	19%
500°C 24h	18%	7%	28%
500°C 48h	23%	8%	34%
500°C 100h	26%	8%	43%

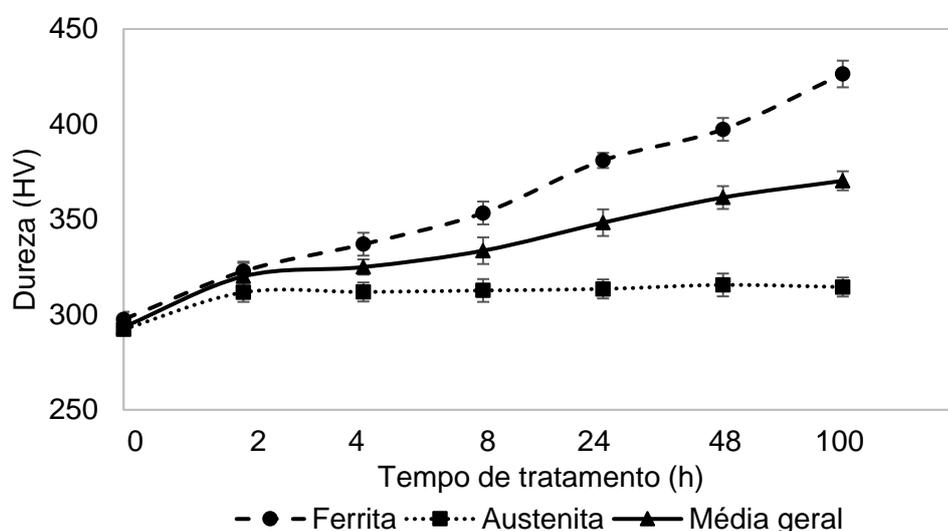


Figura 14: Comportamento da dureza na amostra e nas fases ferrita e austenita das amostras envelhecidas a 500°C como função do tempo de tratamento isotérmico.

De acordo com as medições a microdureza do aço aumentou com o tempo de envelhecimento a 500°C. Isso pode indicar um processo evolutivo na precipitação de fase  $\alpha'$ . Esses resultados e tendências de dureza estão de acordo com os apresentados por Schwarm *et al* (2021), Varga *et al* (2021) e Marcêdo *et al* (2014) para o aço UNS S32750. O endurecimento da liga é resultante da decomposição espinodal da ferrita em uma fase rica em Fe ( $\alpha$ ) e outra rica em Cr ( $\alpha'$ ).

Varga *et al* (2019) estudaram o aumento de dureza para aço UNS S32750 tratado a 475°C por diferentes tempos de exposição de 1 h, 10 h, 50 h e 100 h, em virtude do surgimento da fase alfa linha através da decomposição espinodal. O mesmo fato foi observado para o aço do presente estudo o qual, conforme Tabela 3, apresentou aumento de 9% da dureza para a amostra tratadas por 2 h e para amostras de 8, 48 e

100 h o valor foi cerca de 14%, 23% e 26%, respectivamente. Barros (2016) também observou o aumento da dureza para o aço UNS S32750 tratados a 475 °C.

A dureza na fase ferrita aumenta substancialmente com o tempo de envelhecimento em todas as temperaturas, enquanto não houve expressiva alteração na dureza da fase austenita, indicando que essa fase permanece quase inalterada pelo envelhecimento. A dureza da austenita aumenta em 7% até 24 h e então permanece quase inalterada por maiores tempos de exposição térmica. No entanto, a dureza da ferrita aumenta continuamente até as 100 h. A dureza atinge o valor de 370 HV em 100 h, o que corresponde ao aumento de 26% em relação à condição recebida.

O resultado indica que o envelhecimento térmico tem maior impacto na fase ferrita do que na fase austenita; o aumento da dureza da ferrita é o principal contribuinte para o SAF 2507. Esses resultados e tendências de dureza estão de acordo com os apresentados por Vargas (2021) para UNS S32750. Sabe-se que o aumento da microdureza da ferrita está relacionado ao enriquecimento local de Cr causado pela decomposição espinodal da ferrita em uma fase rica em Fe ( $\alpha$ ) e outra rica em Cr ( $\alpha'$ ) (FONTES, 2011; NYS, 1971).

Na condição de recebido as durezas de ambas as fases estão na mesma faixa, ou seja, 297–292 HV. As porcentagens de aumento da austenita indicam que a dureza da fase não muda com o envelhecimento. Isso demonstra que apenas pelo aumento do tempo de envelhecimento, a fase ferrita é endurecida, enquanto a dureza da fase austenita permanece a mesma. Portanto, a fragilização do envelhecimento em AISD está associada principalmente ao endurecimento da ferrita.

Para uma maior confiabilidade dos resultados do teste de microdureza, foi realizada a análise estatística de variância (ANOVA) para avaliar a relação da dureza geral, fase ferrita e fase austenita em função do tempo de tratamento térmico. A análise apresentou diferença significativa ( $p < 0,001$ ) nos três grupos (dureza geral, ferrita e austenita). Tal fato ratifica que o tempo de tratamento térmico afetou a dureza, denotando assim que as amostras de aço UNS S32750 submetidos ao tratamento térmico de 500°C a variação da dureza é significativa em função ao tempo de exposição. Desse modo conclui-se que o tempo de tratamento tem influência na dureza geral, fase ferrita e fase austenita.

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da superfície obtida no MEV para a amostra recebida, envelhecida, deformada pelo ensaio de flexão de três pontos e as que foram submetidas ao ensaio de CST podem ser vistas nas Figuras 15-30. A amostra como recebida apresenta riscos superficiais, marcas oriundas da fabricação do material por laminação a frio (Figura 15). A amostra virgem tensionada mostra defeitos, isto é, concentradores de tensões (bandas de deformação) originados pela aparente abertura dos riscos de fabricação (Figura 16). Contudo, a amostra ensaiada por CST apresenta produtos de corrosão depositados nas cavidades superficiais (Figura 17).

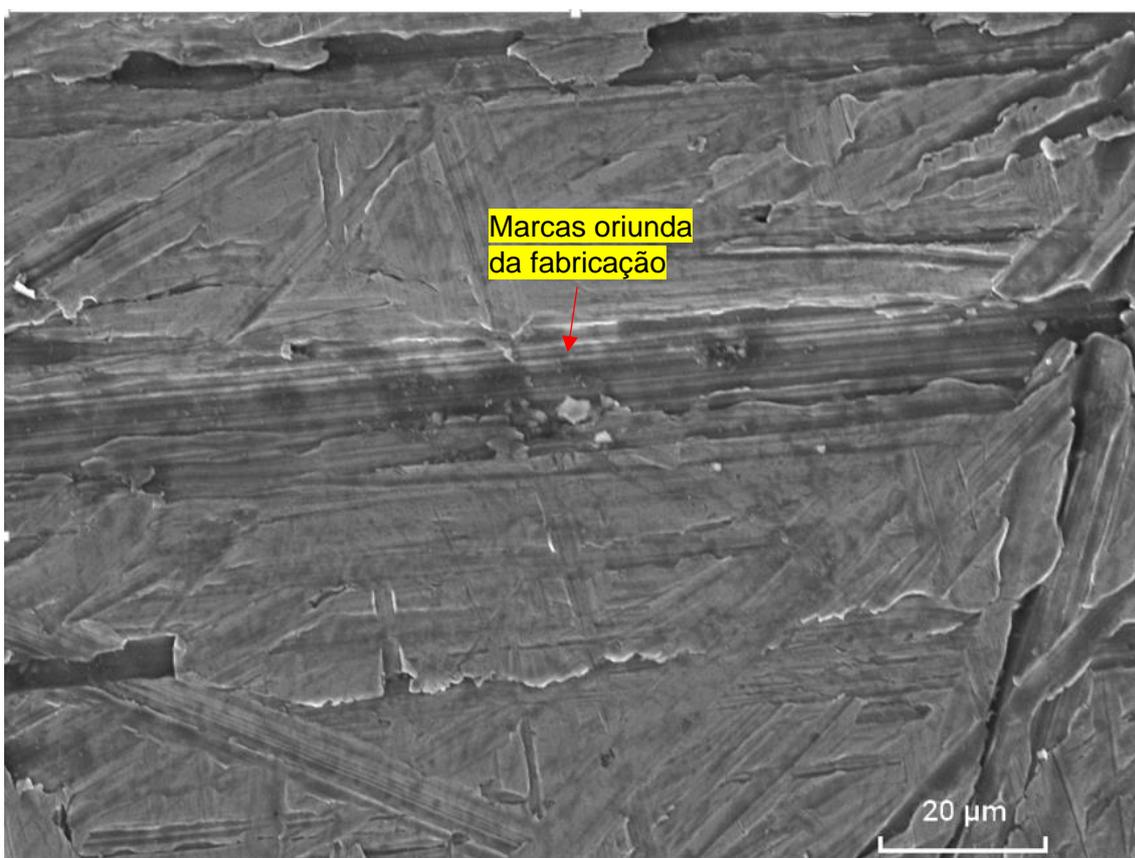


Figura 15: Morfologia da superfície para a amostra recebida.

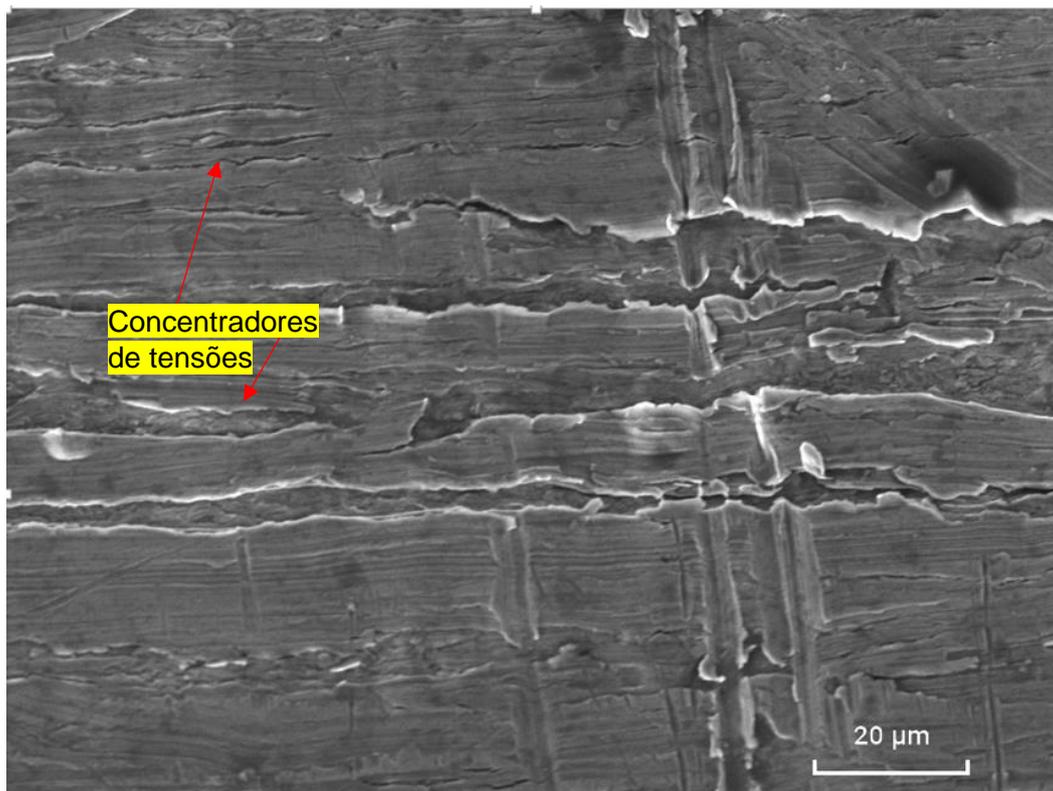


Figura 16: Morfologia da superfície para a amostra recebida deformada pelo ensaio de flexão de 3 pontos.

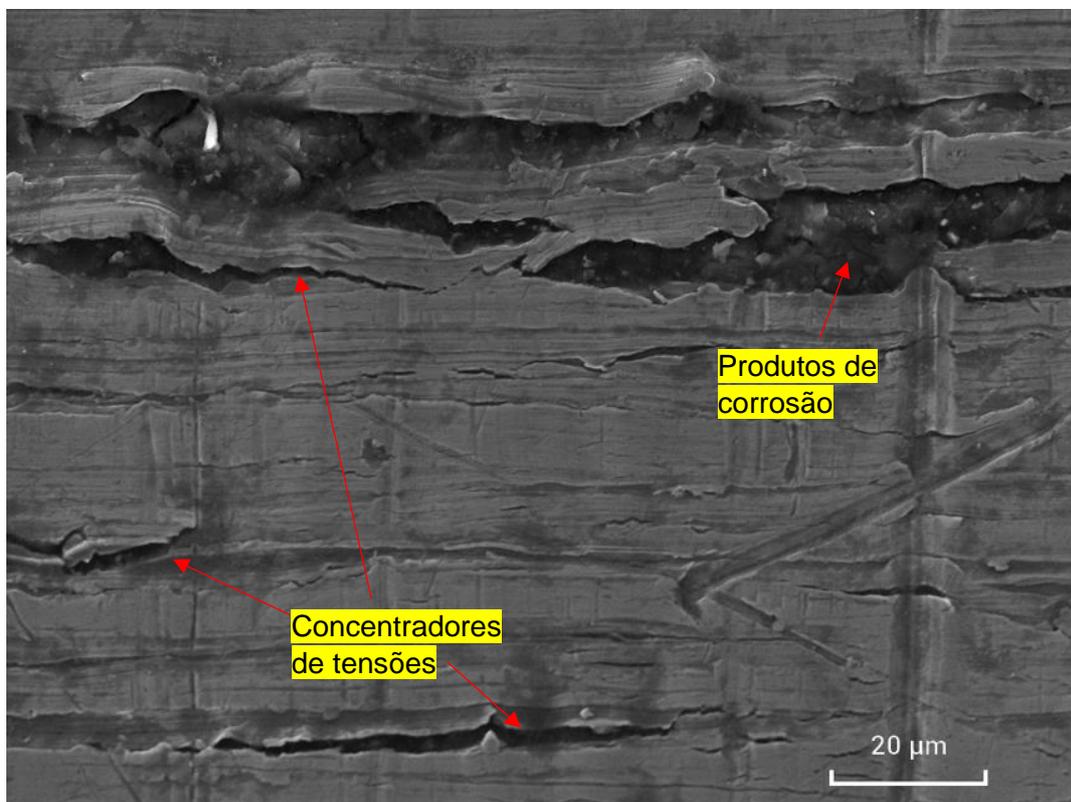


Figura 17: Morfologia da superfície para a amostra recebida após ensaio de CST.

As amostras que foram submetidas ao tratamento térmico revelam a presença de fina camada de óxido na superfície. A superfície das amostras envelhecidas isotermicamente a 500 °C no tempo de 2h e 4h são semelhantes em relação a amostra recebida (Figuras 15,18 e 20).

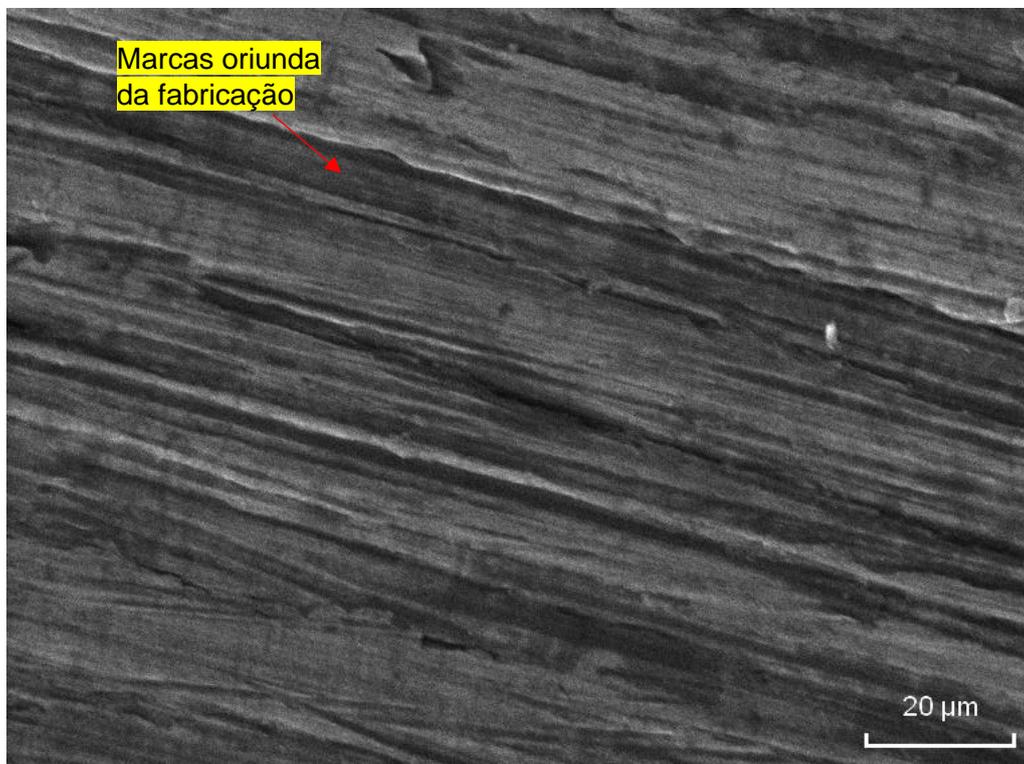


Figura 18: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 2h.

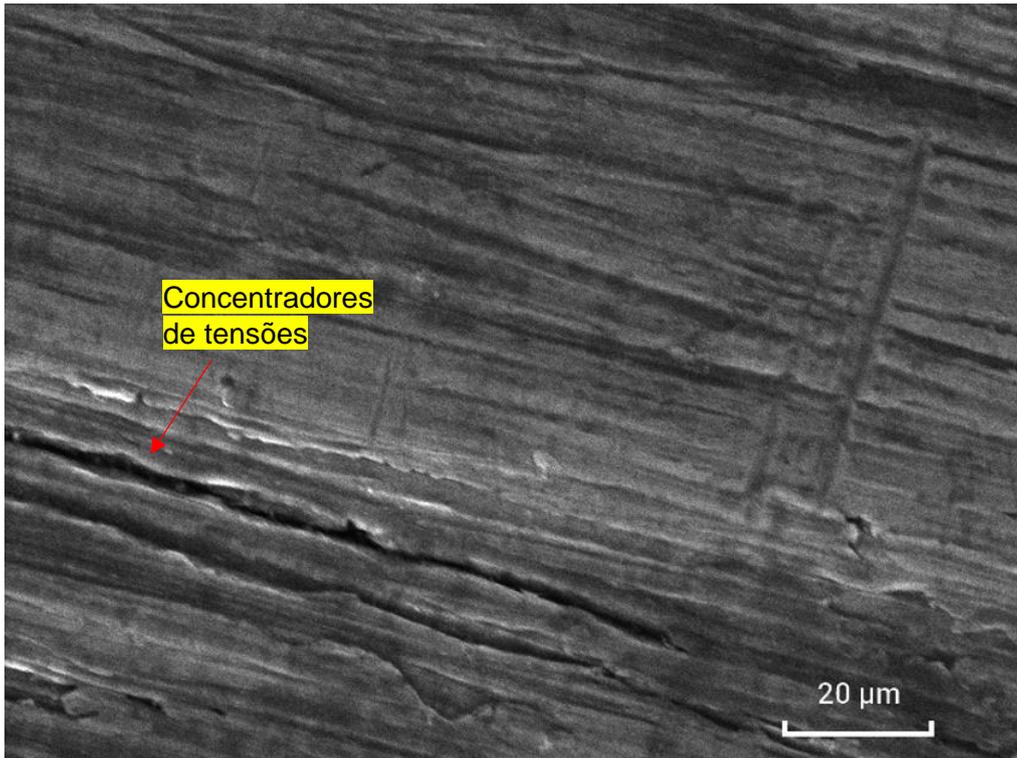


Figura 19: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 2h após ensaio de CST.

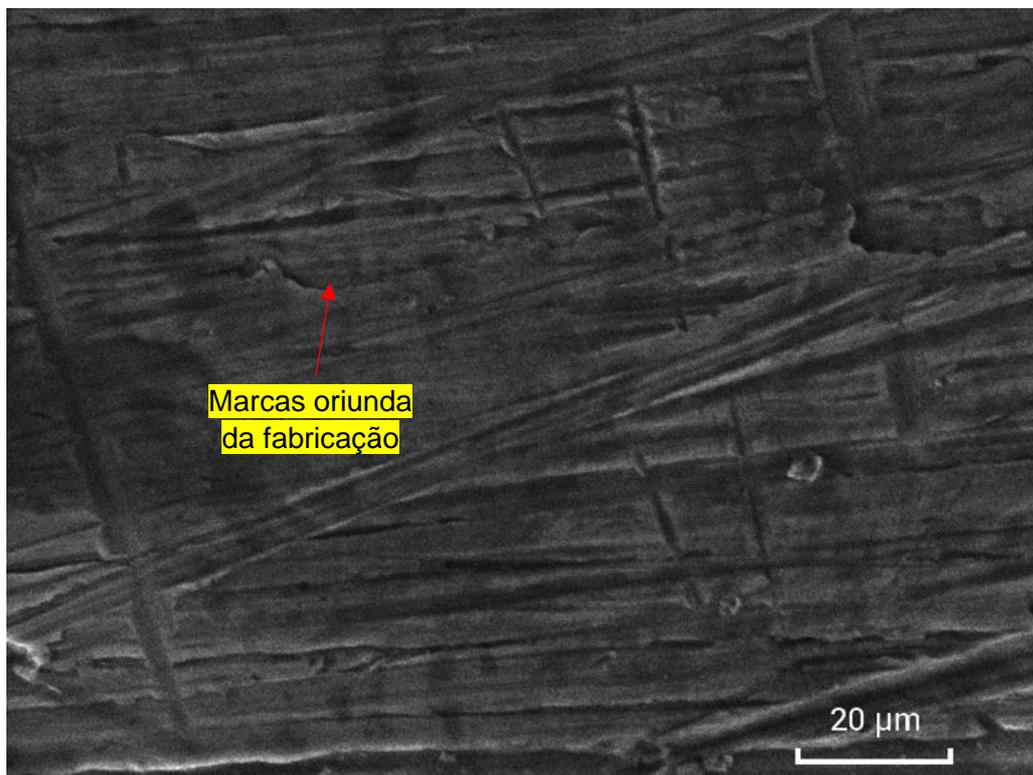


Figura 20: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 4 h.

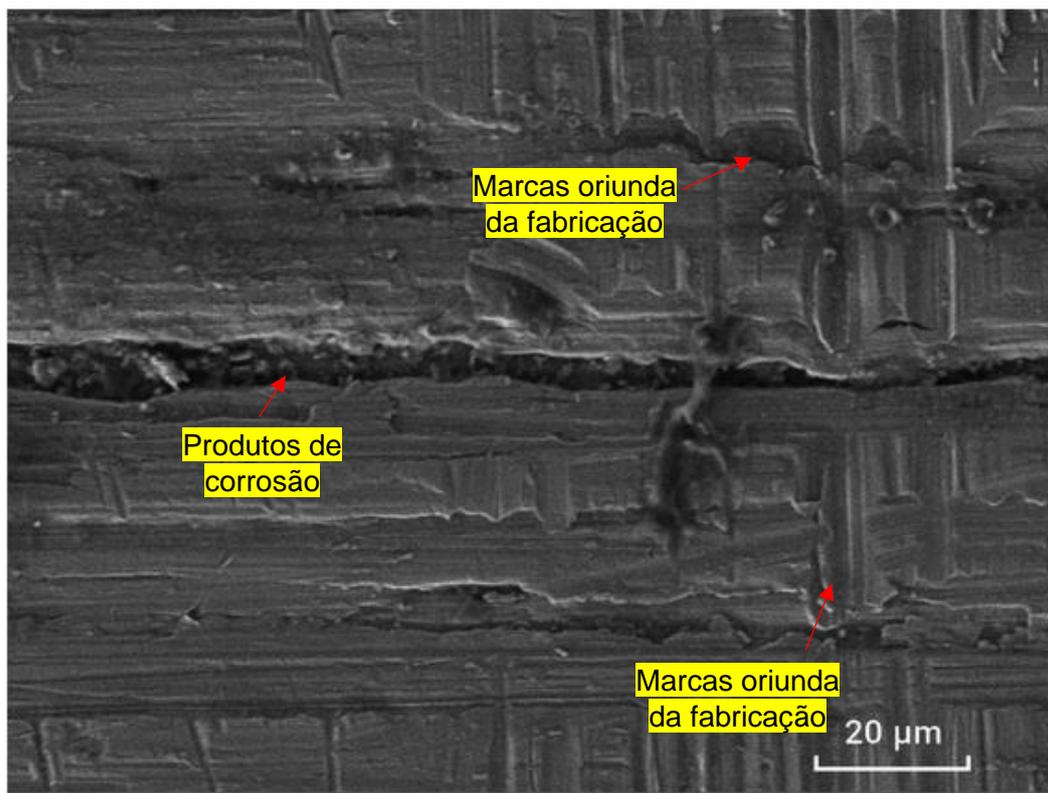


Figura 21: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 4 h após ensaio de CST.

A morfologia da superfície das amostras de 8, 24, 48 e 100 h tratadas apresentaram aumento no tamanho de partículas. Isso mostra que o aumento do tempo de tratamento provocou aumento no tamanho de partículas (Figura 22, 25, 27 e 29). Lima *et al* (2021) reportaram que a elevação do tempo de tratamento provocou aumento no tamanho das partículas de óxidos.

A Figura 23 mostra a amostra de 8h após o ensaio de CST, ela difere da amostra antes do ensaio (Figura 22) em relação a camada de cristais formado no ensaio de CST. Foi feita inclinação de 25 graus no MEV, para mostrar que está camada possui a espessura equivalente ao tamanho médio dos cristais formados, além de ser pouco aderente a superfície. Pode-se ver que ela é pouco aderente pois há nítida separação dela em relação ao substrato, e as marcas de fabricação persistiram no substrato após a quebra da camada.

A Figura 24 mostra a camada na sessão transversal formada na amostra tratada na duração de 8h após ensaio de CST, visto que a espessura da camada é em média de  $33,17 \pm 2 \mu\text{m}$ . É importante evidenciar que as amostras após o ensaio de CST apresentaram camada de óxido na superfície. Contudo, durante a preparação das

amostras, a camada foi desprendida do substrato e apenas aderida nas amostras de 8 h e 24 h, sendo possível observar na microscopia o formato de seus cristais.

O mesmo foi obtido no estudo Cao *et al* (2018) a partir do envelhecimento térmico a 400 °C por 400, 1.000, 5.000 e 10.000 h e inserção em autoclave com temperatura e a pressão de 350 °C e 20 MPa. Todas as amostras exibiram estrutura duplex constituída por fase austenita e ferrita, mas a temperatura e o tempo de envelhecimento térmico não influenciaram na fração volumétrica da fase ferrita. Além disso, todas as amostras envelhecidas e não envelhecidas apresentaram partículas externas de óxido, por outro lado, foi possível observar que, com o prolongamento do tempo de envelhecimento, mais partículas de óxido se formaram na superfície da fase ferrítica envelhecida e o contraste entre fases de austenita e ferrita foi obviamente observada.

Ademais, o envelhecimento térmico não apresentou efeito na fração volumétrica da fase ferrita e no comportamento corrosivo da fase austenita, porém promoveu a suscetibilidade à corrosão da fase ferrita em água de alta temperatura. O envelhecimento térmico aumentou a espessura e alterou a razão atômica Fe/ Cr do filme de óxido formado na fase ferrita. Ainda referente ao estudo de Cao *et al* (2018), o filme de óxido formado no material envelhecido e não envelhecido consistia em uma camada de partículas de óxido externo ricas em Fe ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com tamanho 500 a 700 nm formado na fase de ferrita envelhecida. O trabalho supôs que a decomposição espinodal foi o fator determinado para promover a corrosão da fase de ferrita envelhecida que facilitou a corrosão das amostras envelhecidas em água de alta temperatura.

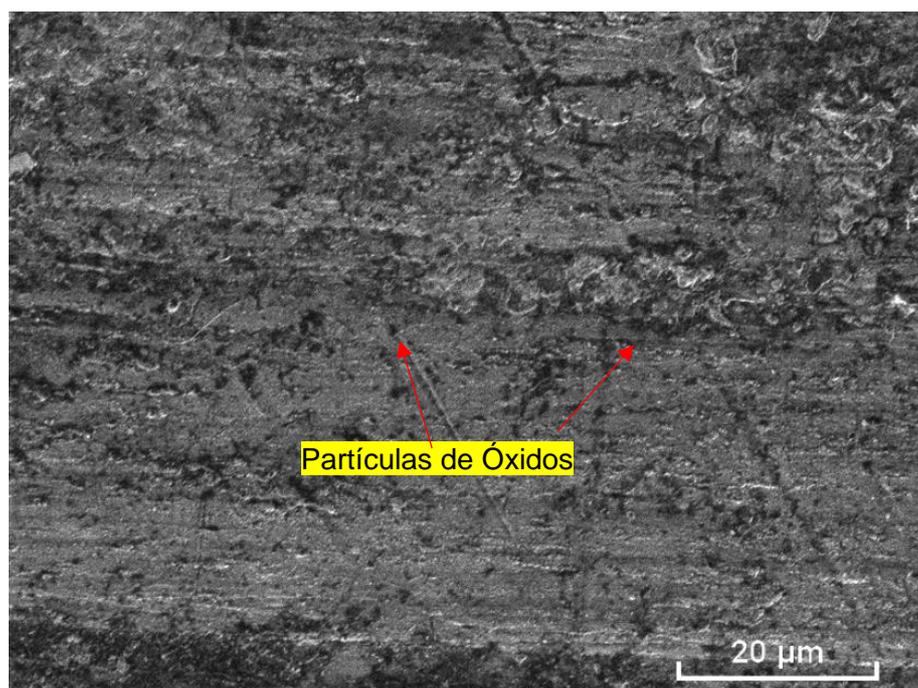


Figura 22: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 8h.

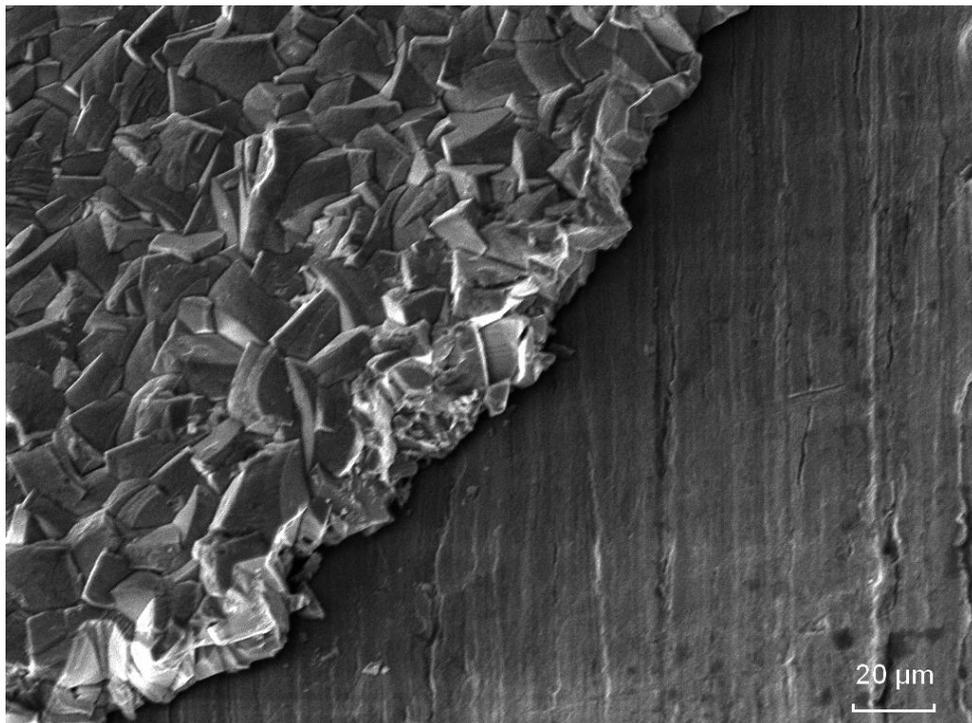


Figura 23: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 8h após ensaio de CST.

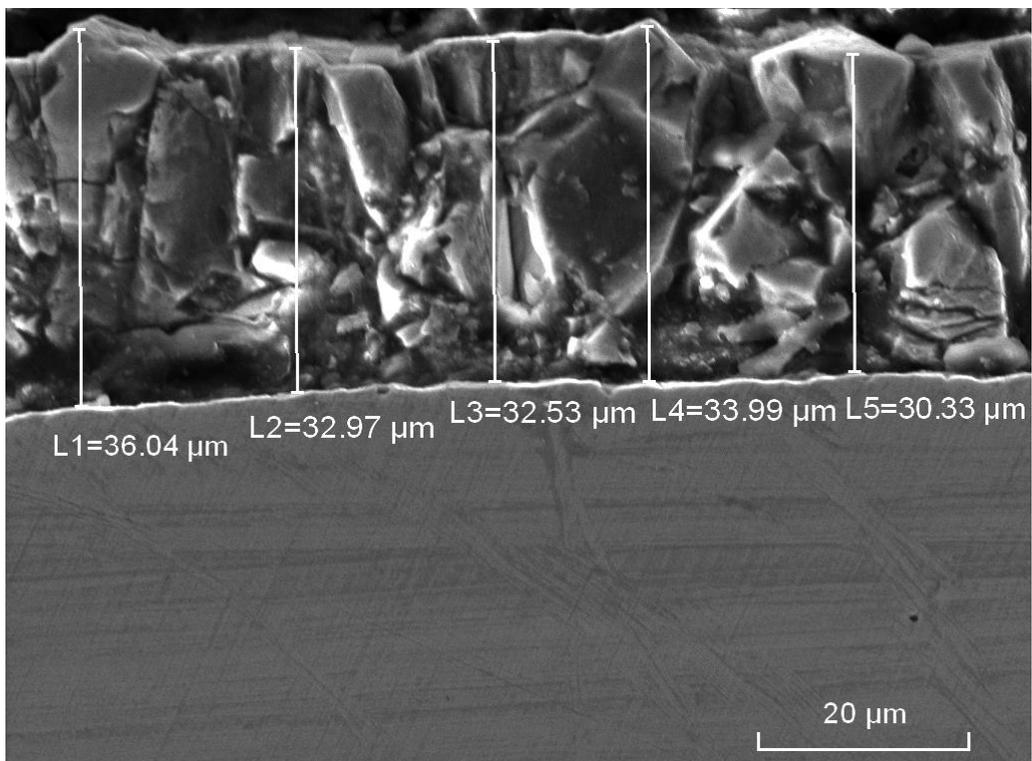


Figura 24: Seção transversal do filme de óxido a 500 °C por 8h após ensaio de CST.

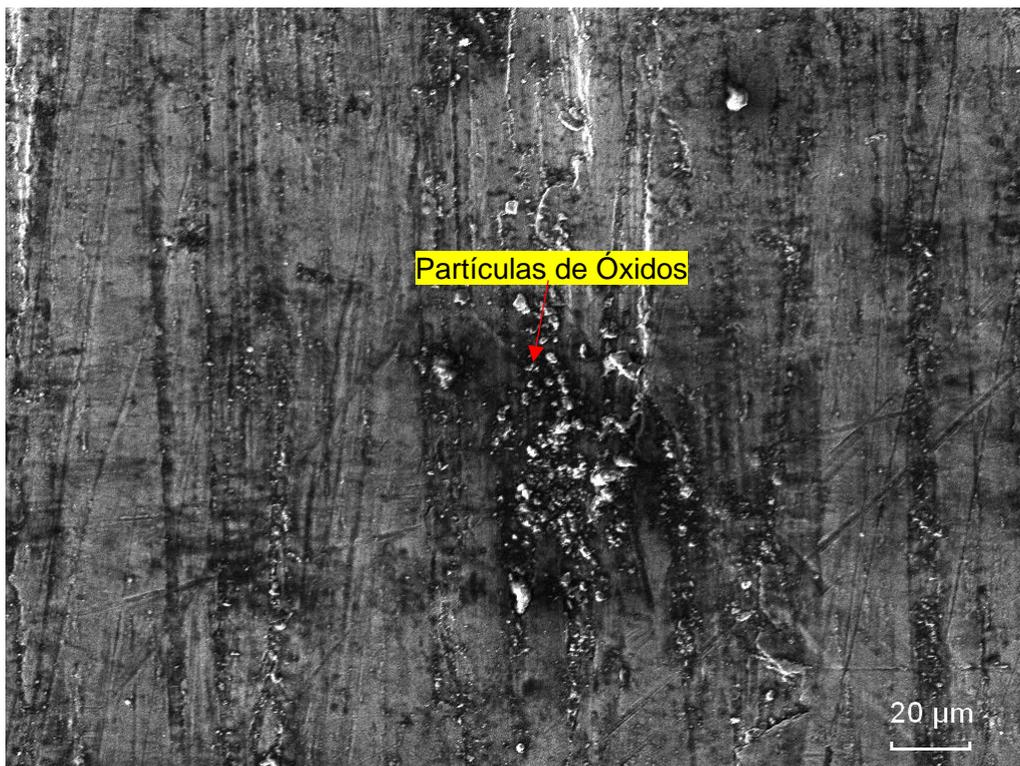


Figura 25: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 24h.

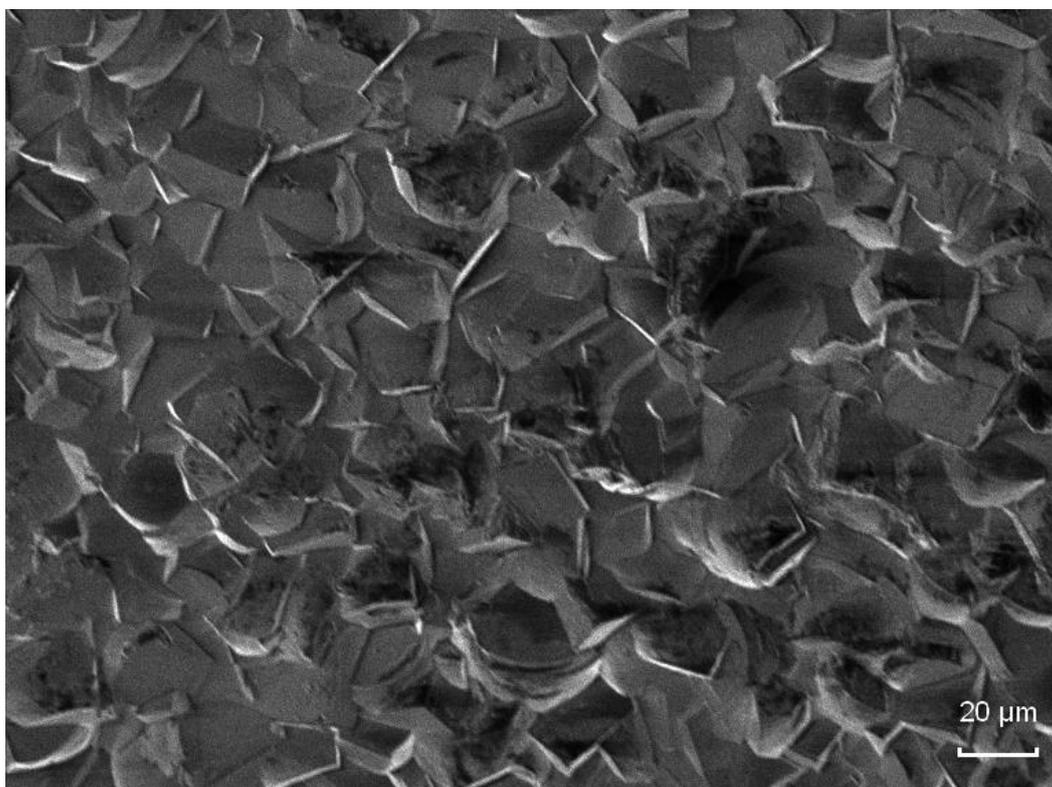


Figura 26: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 24h após ensaio de CST.

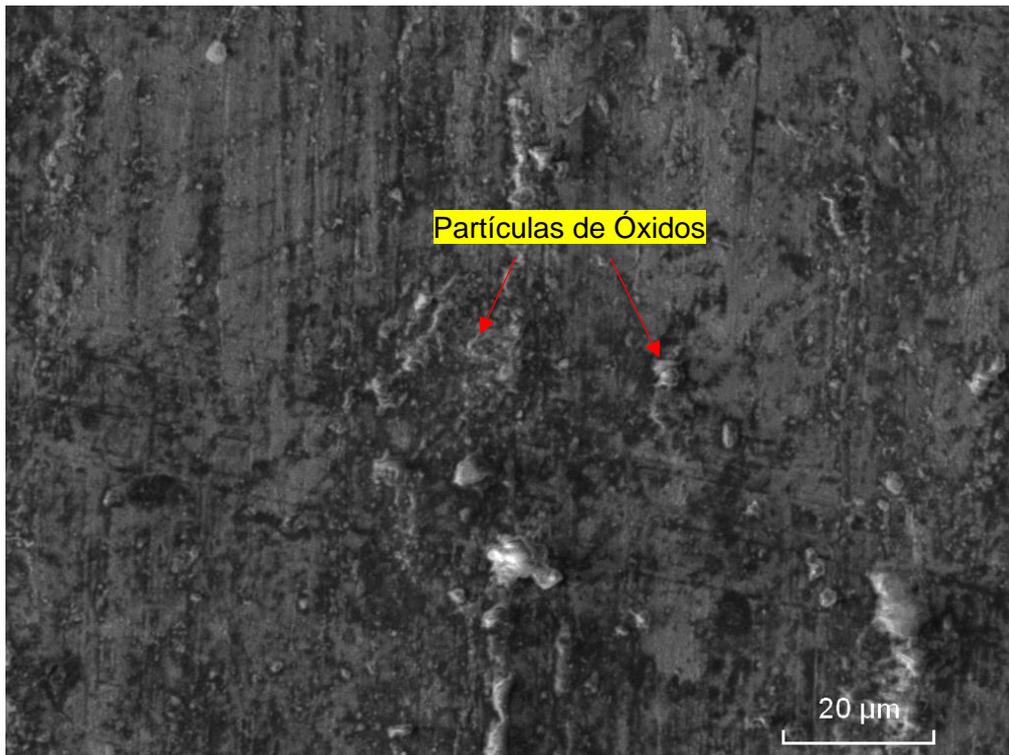


Figura 27: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 48 h.

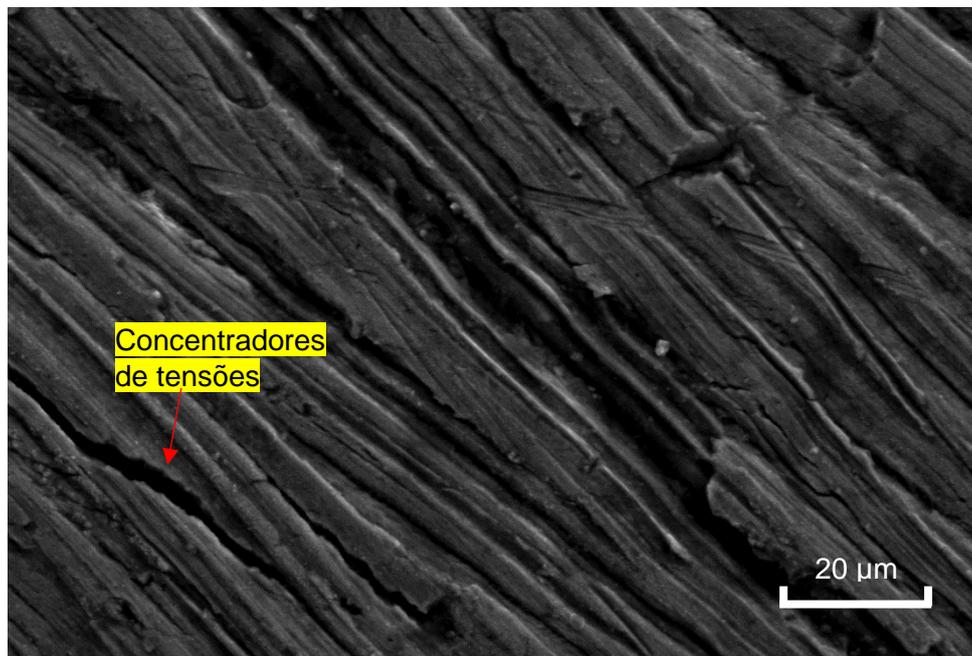


Figura 28: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 48 h após ensaio de CST.

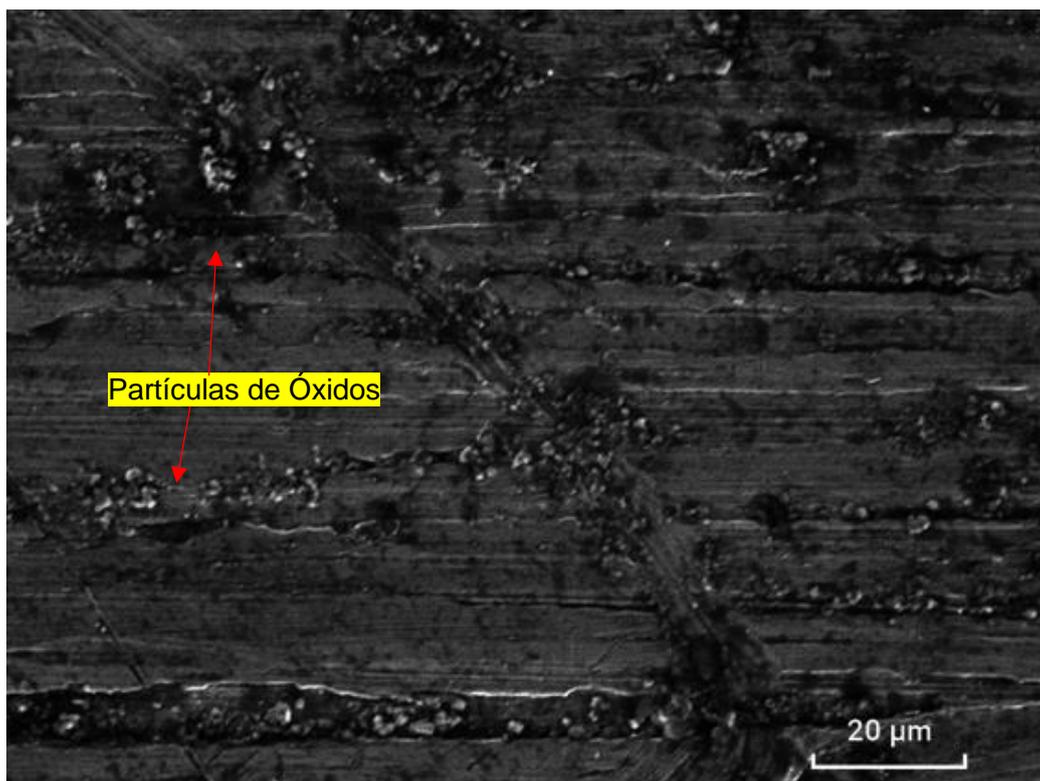


Figura 29: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 100h.

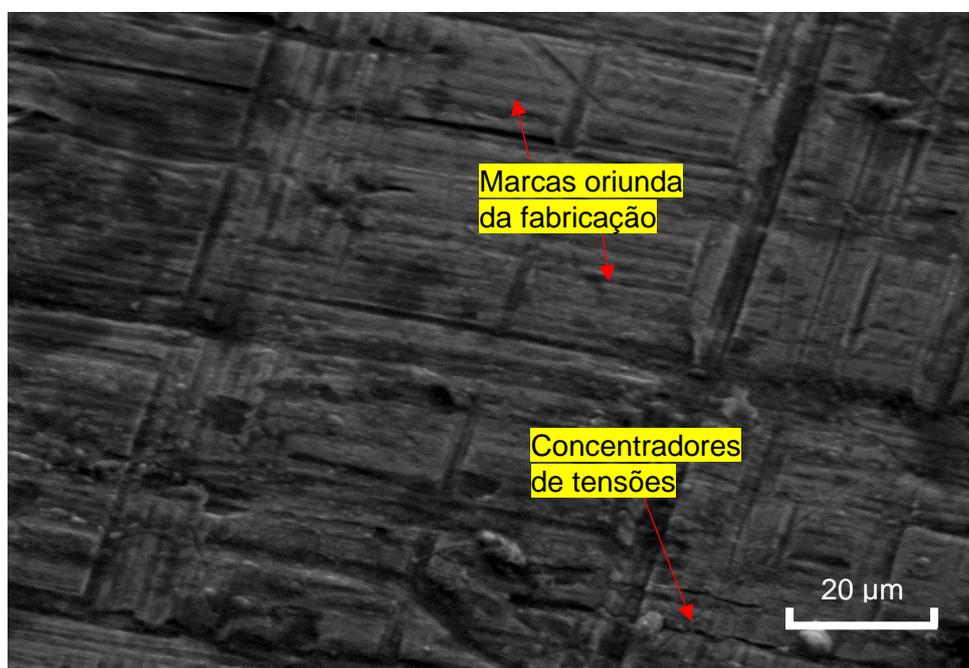


Figura 30: Morfologia representativa da superfície envelhecida a 500 °C por 100 h após ensaio de CST.

As amostras testadas por CST nos tempos de 2, 4, 48 e 100h (Figuras 19, 21, 28 e 30) apresentaram superfície lisa, sem óxido, com defeitos provenientes da

fabricação e deformação feita antes do ensaio de CST. Em contraponto, no tempo de tratamento de 8 e 24h após ensaio de CST os grãos de óxidos cresceram e resultaram na formação da camada densa partícula de óxido em formato de cristais equiaxiais, que cobrem toda a superfície. Essa formação das partículas de óxidos foi induzido pelo tratamento térmico e a fissura estimulada pelos esforços compressivos oriundos da flexão de três pontos (Figura 23 e 26). Além disso a camada de óxido formada no tempo de 8h e 24h após ensaio de CST são pouco aderentes ao substrato e quebradiças (Figura 23 e 26).

Diante do exposto, pode se inferir que a análise superficial forneceu indícios do comportamento da camada de óxido ao elevar o tempo de oxidação (SILVA 2010), (KIM, 2022). Uma vez que somente a amostra de 8h e 24h apresentaram óxidos com espessura visível para ser medido. No entanto, não há muita diferença do aspecto superficial entre os grupos, assim como visto em MEV. Isto deve ser por causa da espessura muito fina formada nos tratamentos térmicos, que revelaram tonalidades que vão do dourado até o azul, cores associadas a camadas de óxidos nanométricas, difíceis de serem percebidas em MEV. Posteriormente por DRX foi analisado os óxidos formados no envelhecimento e submetida a CST.

### 3.6 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX)

No difratograma da Figura 31, o material na condição de como recebida, envelhecida, deformada e submetida à CST, apresentaram somente picos referentes as fases austenítica ( $\gamma$ ) e ferrítica ( $\alpha$ ).

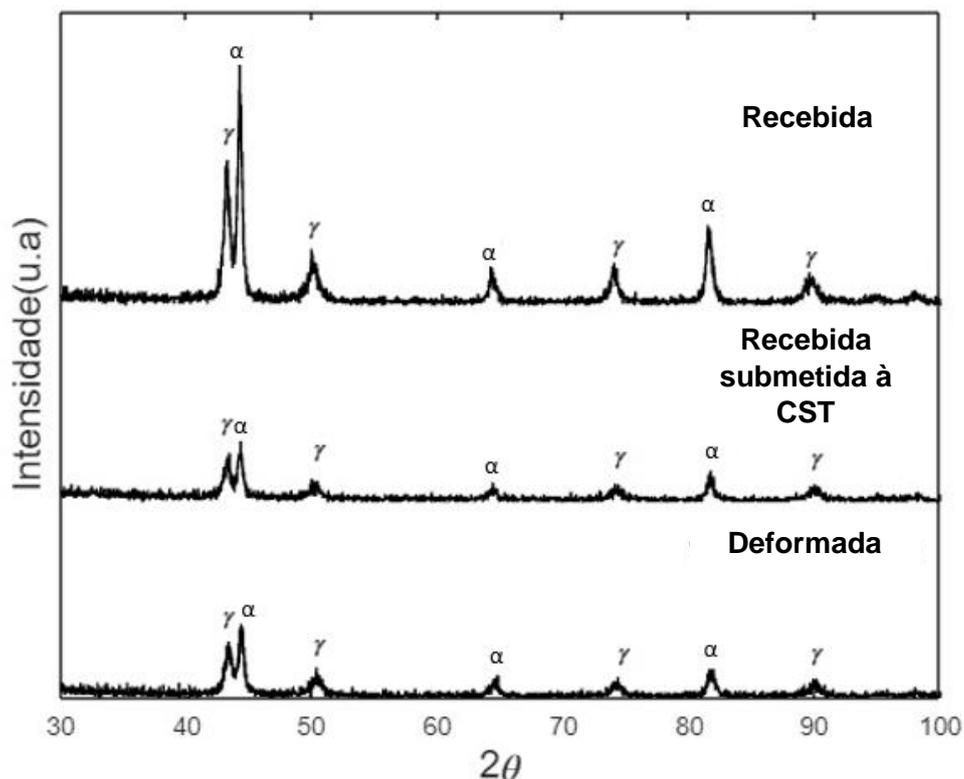


Figura 31: Difratogramas das amostras de AISD virgem SD (amostra recebida), virgem deformada (recebida deformada) e virgem ensaiada (testada em CST).

Este resultado já era esperado, pois sem sofrer nenhum tratamento o material não apresenta a precipitação de fases secundárias ou poderiam estar em pequenas quantidades, não sendo detectáveis pela técnica. Resultado similar foi encontrado por (DA SILVA, 2015). Este resultado está em acordo com o resultado da metalografia anteriormente apresentado (Figura 12).

É possível constatar também que nas amostras envelhecidas os picos referentes às fases  $\gamma$  e  $\alpha$  apresentam maior intensidade comparada às amostras ensaiadas por CST. Mesmo com a formação de fina camada de óxido, os raios X emitidos pelo equipamento são capazes de penetrar através desta camada e atingir o substrato, provocando detecção de picos referentes às fases  $\gamma$  e  $\alpha$  (BARRETO, 2016).

As Figuras 31-35 mostram os difratogramas das amostras de AISD recebida, envelhecidas e testada em CST.

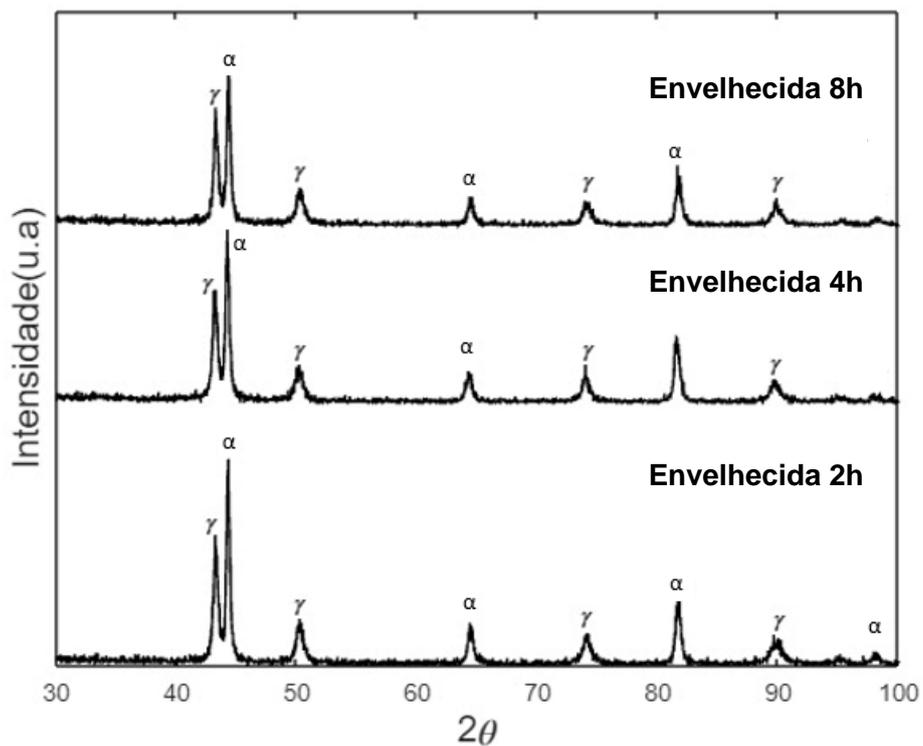


Figura 32: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 2 h, 4 h e 8 h.

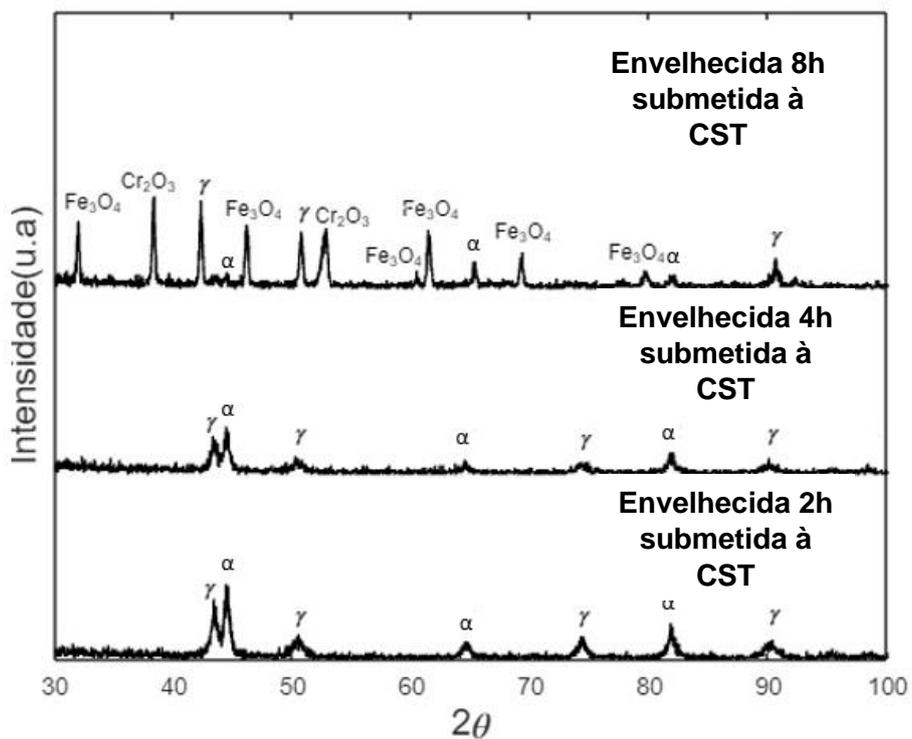


Figura 33: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 2 h, 4 h e 8 h após ensaio de CST.

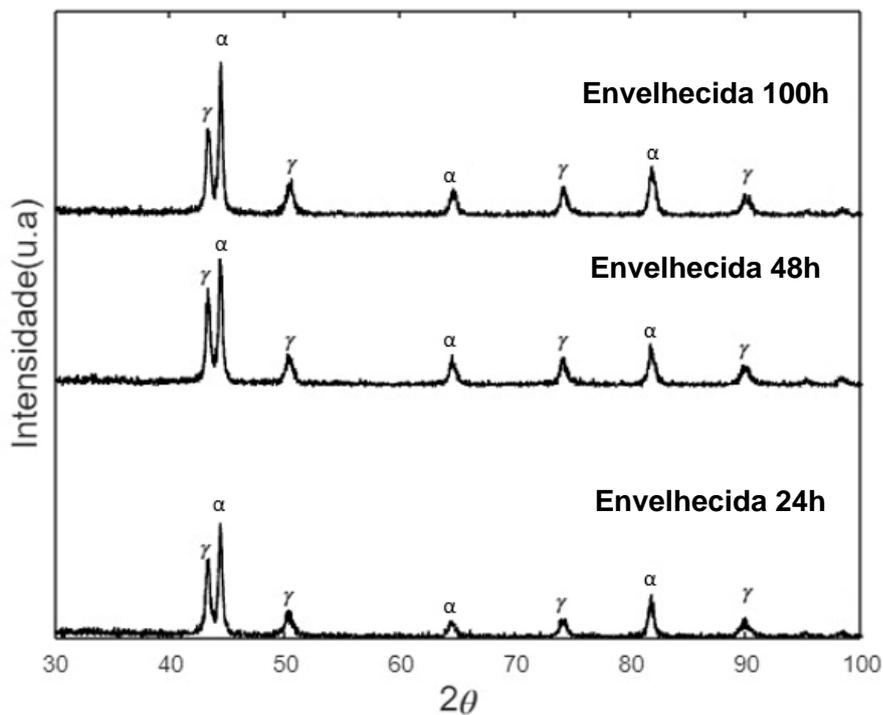


Figura 34: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 24 h, 48 h e 100 h.

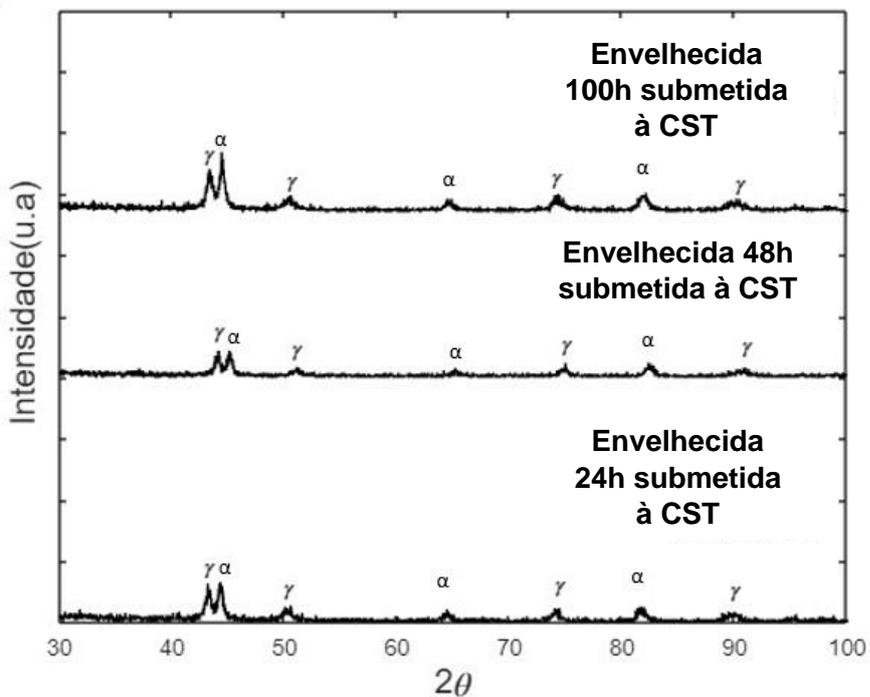


Figura 35: Difratogramas das amostras de AISD envelhecidas por 500°C por 24 h, 48 h e 100 h após ensaio de CST.

A análise dos resultados desses difratogramas não evidenciaram, em nenhum deles, a presença de qualquer outra fase além das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  verificadas na condição inicial e nem tão pouco a dos precipitados da fase  $\alpha'$  devido a semelhança estrutural

com a matriz ferrítica. França Neto (2011) utilizou a técnica de Difração de Raios X (DRX) em amostras do AID UNS-S31803 envelhecidas nas temperaturas de 390, 425 e 475°C, com tempos de envelhecimento de 30 minutos, 1, 4, 8, 12, 39 e 100 horas, para identificar as fases presentes durante o processo de decomposição da ferrita e também não foi possível identificar a presença de outras fases além da ferrita e austenita.

Entretanto os resultados da difração de raio-X indicam a presença de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) na amostra de 8 horas após ensaio de corrosão sob tensão, além das fases  $\gamma$  e  $\alpha$ . A fase ferrita aparece com menor intensidade pois com submissão do aço a uma elevada temperatura a ferrita pode ter sofrido dissolução. Embora não foi analisado as microestruturas em detalhe para ver se na superfície tem dissolução de ferrita, por causa da limitação da técnica de DRX para esse tipo de análise, para isso precisa-se utilizar outras técnicas de caracterização, como o MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão). Observa-se também que os picos da austenita estão intensos, em relação aos demais picos austeníticos das amostras após CST apresentados neste estudo. No entanto, os picos da ferrita diminuíram suas intensidades, logo se observa um crescimento da fase austenítica, e uma diminuição da ferrita. A fase ferrita pode ter sido dissolvido com o aumento da temperatura e precipita-se em outras fases não identificável pelo DRX. Estes resultados são semelhantes aos obtidos no estudo realizado por Silva (2010) e Kim *et al* (2022).

A camada da amostra ensaiada de 24 h foi supostamente removida, pois a amostra apresentava camada de cristais espessa e fracamente aderida ao substrato na análise de superfície em MEV, mas na DRX os óxidos não apareceram. Por conta disso foi feito o DRX sem a camada e apresentou os mesmos picos das amostras de 2, 4, 48 e 100 h.

Medidas de largura e meia altura tem sido usada para rastrear estruturas microestruturais. Em aços inoxidáveis duplex envelhecidos nas temperaturas 425° C e 475°C durante 12, 24, 48, 100 e 200 horas, a fim de rastrear a formação de  $\alpha'$ , foi observado que apenas ocorreram transformações microestruturais dentro da fase ferrítica. O pico (200) desta fase sofre variações de forma devido à formação de uma nova fase chamada  $\alpha'$  dentro da fase  $\alpha$  original. Um aumento da largura à meia altura foi observado para tempos de envelhecimento até cerca de 24 h. Esse aumento se deve à formação de fase  $\alpha'$  e corresponde ao primeiro estágio de endurecimento. Neste caso, o endurecimento com uma taxa mais alta é devido à formação de  $\alpha'$  resultante da fase  $\alpha$  (SILVA *et at.*, 2016).

A precipitação da fase  $\alpha'$  pode ser detectada pela análise no ângulo de  $65^\circ$  da fase  $\alpha$ , que resulta de uma incidência perpendicular aos precipitados, refletindo numa maior precisão na detecção dos precipitados da fase fragilizante. De acordo com Silva *et al.* (2016) e Barreto (2016), o ângulo de  $62$  a  $66^\circ$  da fase  $\alpha$  sofre variações de geometria em razão da formação da fase  $\alpha'$ , que possui composição química próxima da matriz ferrítica. Contudo, a partir da análise dos parâmetros de intensidade, posição e largura do pico da fase  $\alpha$ , pode ser possível identificar a precipitação da fase  $\alpha'$  nas amostras envelhecidas.

### 3.7 ENSAIO DE CST

Comparativos entre as quantidades de relevos das regiões tensionadas das amostras recebida deformada, recebida submetida à CST e envelhecidas testadas em CST em diferentes tempos (Figura 36) mostram notável diferença com relação a indicativos do aumento de número de relevos.

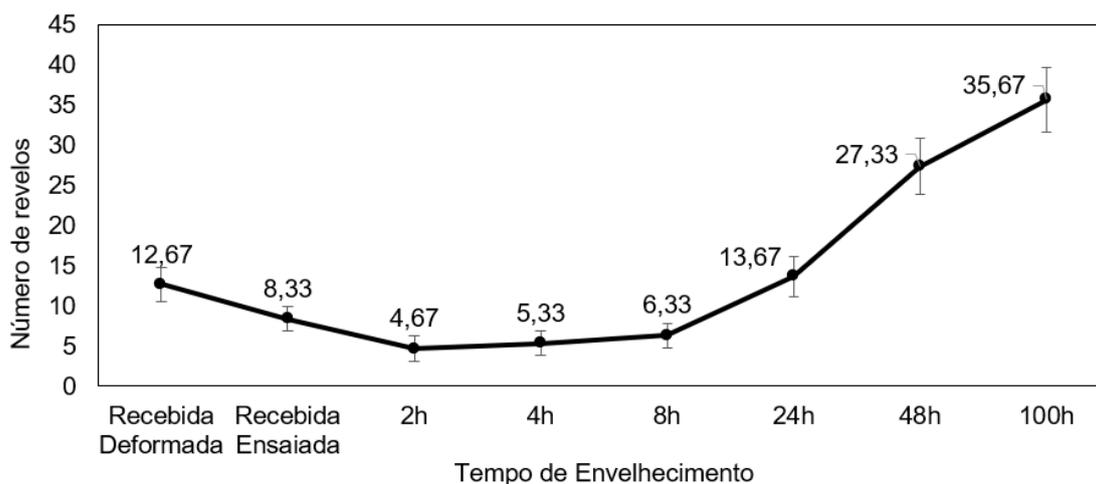


Figura 36: Números de relevos em função das amostras recebida deformada, recebida submetida à CST e envelhecidas e submetidas à CST.

As amostras de 48h e 100 h apresentaram diversos relevos em comparação aos outros tempos de envelhecimento, amostra recebida e recebida deformada. Além disso, o tratamento de envelhecimento térmico resultou em microtrincas no tempo de 48 h e 100 h (Figuras 37 e 38), o que sugere a influência da CST na maior intensidade do processo corrosivo. Isso está relacionado a fragilização na fase ferrita visto no aumento da dureza.

Nas micrografias nos tempos de 48h e 100 h observa-se que as microtrincas proveniente da CST partiu da fase ferrita (fase escura e fase rugosa), em que a película

protetora foi rompida através da tensão aplicada, temperatura, pressão e o meio corrosivo. Essas condições acontecendo simultaneamente, assim como encontrado nos estudos de Fan *et al* (2020), foram apresentadas micrografias feitas no microscópio óptico que mostraram pites que nuclearam preferencialmente na fase ferrita em amostra envelhecida a 475°C no período de 100 h. Por outro lado, estas microtrincas, embora sendo pequenas, não foram vistas nos demais grupos. Portanto, devem-se ao teste de CST nos grupos de maior tempo de envelhecimento.

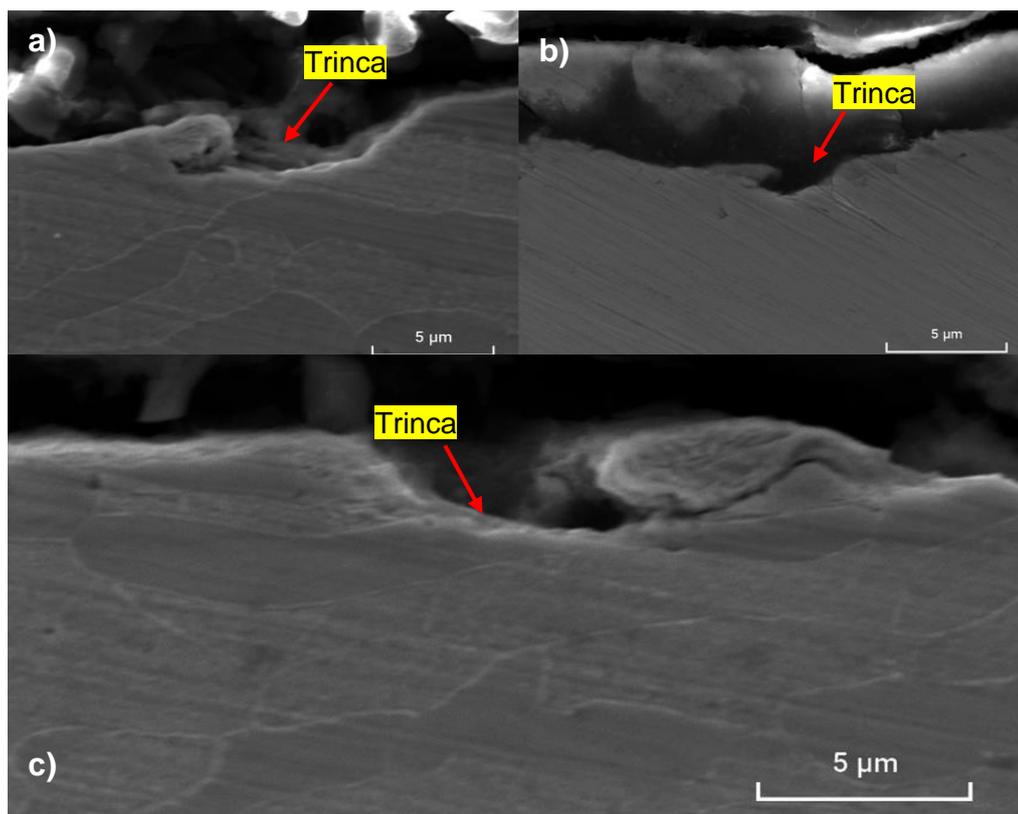


Figura 37: Amostra de 48 h após ensaio de CST, atacada com água régia. a) e c) Trinca na fase ferrita na amostra atacada, b) Trinca na amostra após ensaio de CST sem ataque químico.

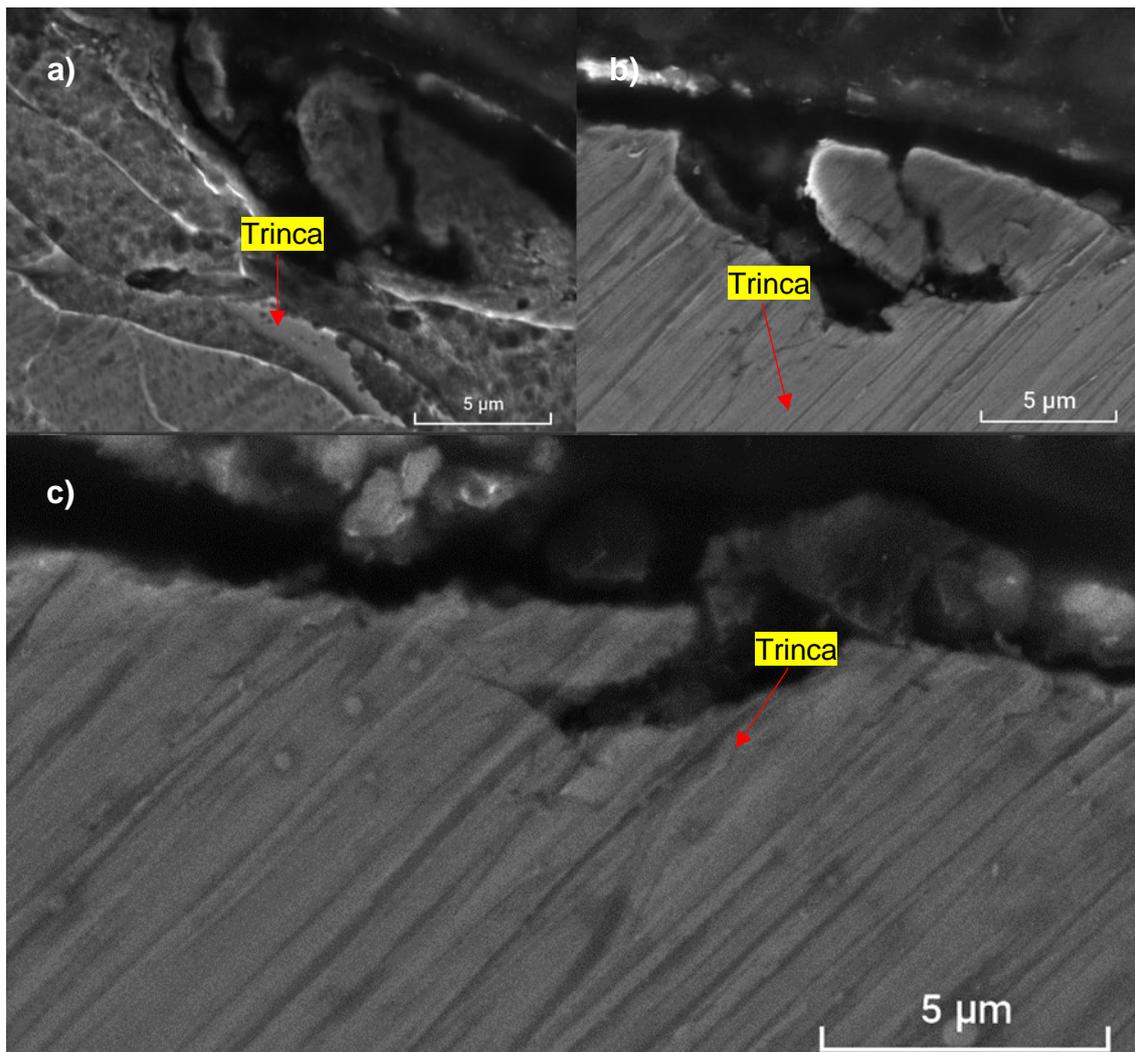


Figura 38: Amostra de 100 h após ensaio de CST, atacada com água régia. a) Trinca na fase ferrita na amostra atacada, b) e c) Trinca na amostra após ensaio de CST sem ataque químico.

De acordo com estudo realizado por Dayal *et al* (2013), é conhecido que a distribuição heterogênea de átomos de Cr levará à diminuição da resistência à corrosão do aço inoxidável. A redistribuição do Cr é causada pela decomposição espinodal que acontece na fase ferrita e afeta também o comportamento de corrosão do aço inoxidável envelhecido termicamente. Isto quer dizer que a região rica em Fe, ou seja, fase  $\alpha$ , devido à separação de Cr, é vulnerável a sofrer ataques de corrosão Wag (2017) e Rovere (2013).

Na literatura, comportamento similar foi observado por Lai *et al* (2014), os quais indicaram que as trincas se propagaram principalmente através das regiões pobres de Cr na ferrita, porque essa região é que possui potencial para crescimento e surgimento de trinca oriundas da CST, que foi preferencialmente oxidada durante o teste de taxa de deformação lenta sob ambiente aquático em 300°C. Outro estudo similar foi feito por

Silva *et al* (2014), que observaram forte corrosão nos contornos de grão de ferrita e interfaces ferrita/austenita devido ao ataque feito com ácido oxálico na amostra envelhecida a 475°C com duração de 600 h.

Cao *et al* 2018, estudou amostras envelhecidas a 400 °C por 400 h, 1.000 h, 5.000 h e 10.000 h. Os resultados mostraram que o envelhecimento térmico não mostrou nenhum efeito óbvio na fração volumétrica da fase ferrita, mas resultou em alta suscetibilidade à corrosão principalmente da fase de ferrita e a decomposição espinodal foi considerada o principal fator para promover a corrosão da fase de ferrita envelhecida.

A Figura 36 mostra a curva de variação de número de relevos em função do tempo de envelhecimento, na temperatura de 500°C. Percebe-se que o número de relevos é crescente com o aumento do tempo de envelhecimento. O número de relevos inicial foi de aproximadamente 13 relevos na amostra recebida deformada, reduziu para 8 relevos na amostra recebida ensaiada, logo nas amostras ensaiadas por tempo de envelhecimento iniciou com aproximadamente 5 relevos no tempo de 2h, chegando aproximadamente 37 relevos no tempo de 100 horas de envelhecimento. Supõem-se que esse aumento de número de relevos reflete uma tendência à fragilização do material em decorrência do avanço da precipitação da fase  $\alpha'$  ao longo do tempo de envelhecimento, fazendo com que no processo de deformação plástica gere mais deformações ao longo do tempo de envelhecimento.

Por meio da análise de variância ANOVA foi realizada análise estatística para a quantidade de relevos por tempo de envelhecimento. Foi realizado o comparativo entre o número de relevos a cada tempo de envelhecimento com o intuito de observar se houve diferenças significativas. A análise foi realizada ao nível de significância de 0,05 (5%) cujos valores menores de p indicam que houve alterações expressivas em função do tempo de envelhecimento. De acordo a análise de variância ANOVA, constatou-se que a quantidade de relevos é afetada pelo tempo de envelhecimento. Pode-se concluir que os relevos refletem tanto a formação de defeitos iniciais de fabricação, quanto pites e microtrincas e que o tempo de envelhecimento maior propicia mais pites.

### **3.7.1 Análise de profundidade de relevos por microscopia ótica de seção transversal**

A análise de profundidade de relevos por plotagem de superfície possibilitou diferenciar a susceptibilidade quanto a CST, sob água oceânica saturada em CO<sub>2</sub> relativa a amostras de tubos de aço super duplex (Figura 39). Após a microscopia da

superfície da seção transversal de cada uma das amostras avaliadas, foi possível traçar o perfil de defeitos nas amostras.

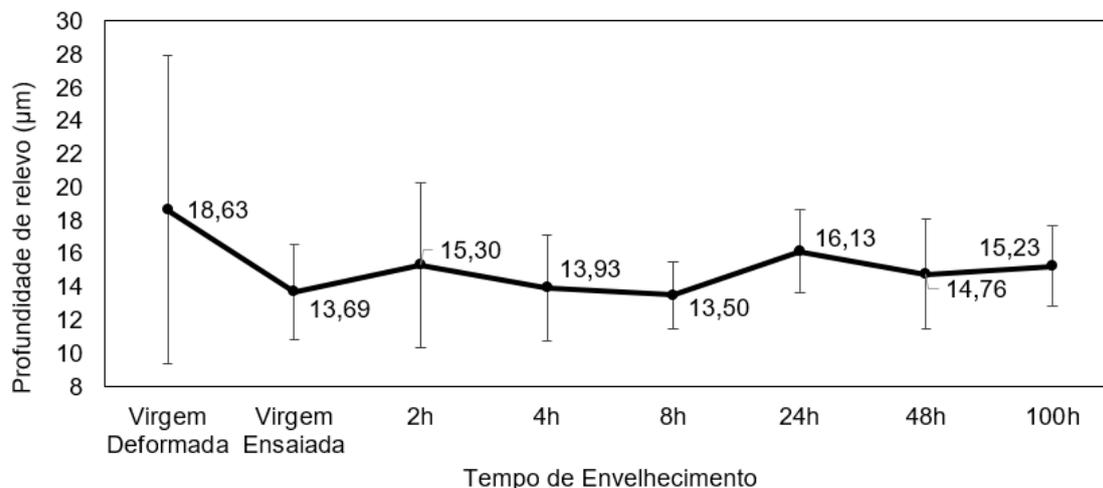


Figura 39: Profundidade de relevos em função das amostras recebida deformada, recebida ensaiada e envelhecidas e submetidas à CST.

Algumas seções representativas das microscopias avaliadas são mostradas nas (Figura 40). Desde já não foi possível observar distinções entre pites e relevos. Nota-se que as amostras submetidas à CST possuíam relevos com profundidade menor em comparação as amostras recebidas deformadas sem ser submetidos à CST. Supõe-se então que as amostras não tiveram presença de pites; em contrapartida, nas amostras de 48 h e 100h ocorreu CST (Figuras 28 e 29). Para dirimir a dúvida se ocorreu formação de pites ou se são defeitos, concentradores de tensões por causa da fragilização da maior dureza da ferrita, recomenda-se fazer ensaios eletroquímicos que darão com melhor exatidão o potencial de pites dos grupos estudados. Outro método que pode ser feito é após o tratamento de cada amostra de todos os grupos, deformar e fazer a metalografia antes das amostras serem submetidas a CST. Essa justificativa serve para profundidades de relevos e número de relevos que foi discutido no tópico anterior que com o aumento do tempo de envelhecimento aumentou o número de relevos.

A binarização das microscopias combinada à ferramenta de plotagem de superfície permitiu obter valores de largura e profundidade dos relevos decorrentes da deformação e ensaio CST. Destas plotagens foi possível avaliar a frequência e geometria dos relevos. Assim como observado anteriormente pelas micrografias, é possível verificar superfícies severamente mais acidentadas nas amostras envelhecidas a 500° C no período de 48 e 100h.

A ocorrência de valores de profundidade entre 13 e 15  $\mu\text{m}$  não evidencia o efeito deletério quanto a CST nas condições de pressão, temperatura e em solução saturada de  $\text{CO}_2$  nas amostras recebidas e envelhecida exceto as amostras de 48 h e 100 h, para as quais ocorreram microtrincas, supõem-se ter sido resultante da fragilização por envelhecimento de 500  $^\circ\text{C}$ .

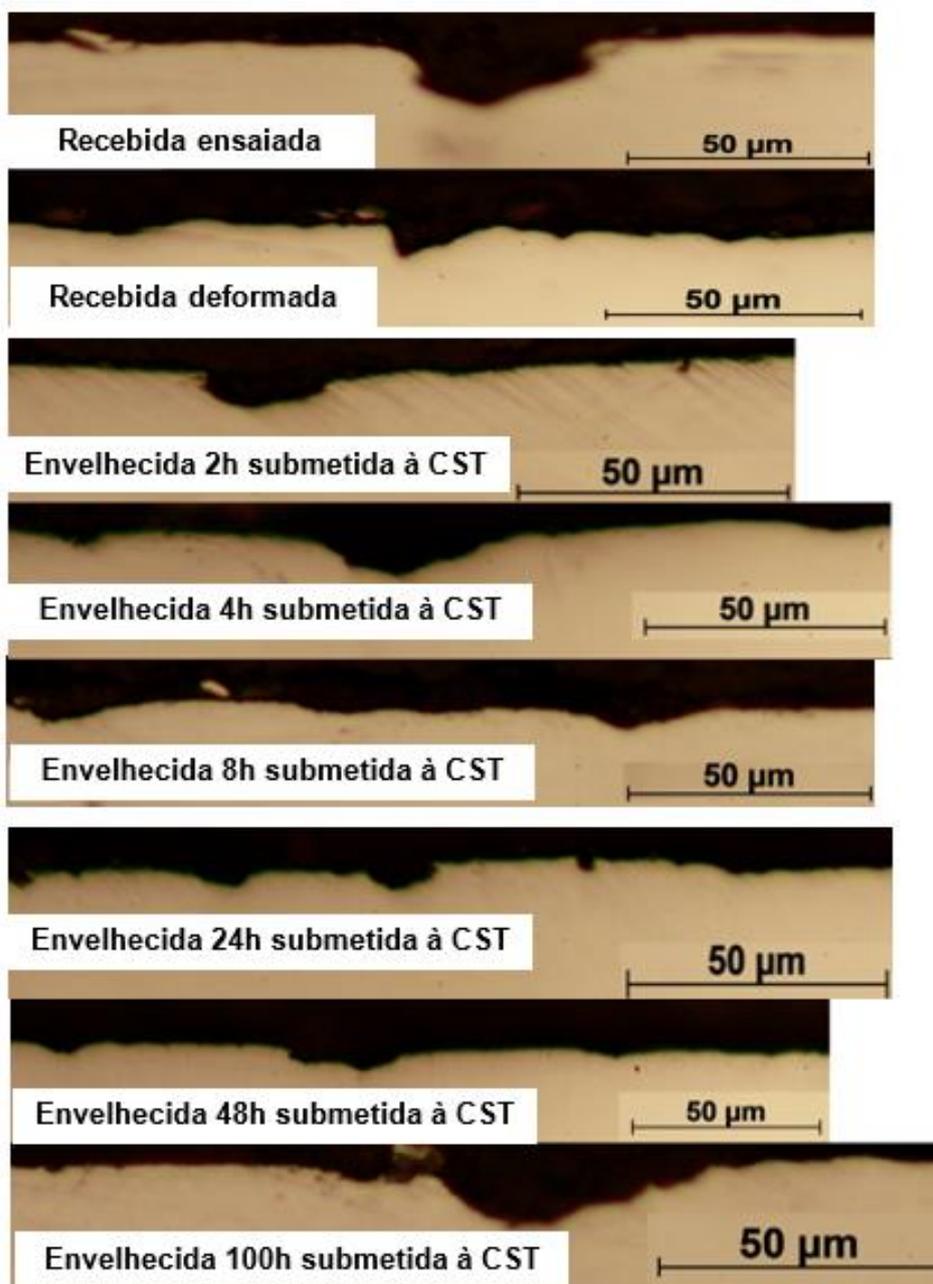


Figura 40: Seções transversais da amostra recebida deformada, recebida ensaiada e tempo de envelhecimento de 2, 4, 8, 24, 48 e 100 h.

Conforme supracitado, os dados extraídos da plotagem da superfície do corte transversal possibilitaram a aferição de frequência de relevos e suas respectivas profundidades médias, parâmetros essenciais na avaliação da extensão dos efeitos da CST. Em ambas as comparações, foi verificada maior frequência de relevos nas seções

transversais das amostras de 48 e 100 h, resultado consolidado pelas análises de quantidade de relevos discutida no tópico anterior. A profundidade média dos relevos da amostra recebida testada em CST e envelhecidas testada em CST não superou a faixa dos 16  $\mu\text{m}$ , valor superado pela amostra virgem deformada sem ser submetido à CST.

Os resultados, após análise estatística ANOVA, demonstraram que não existe variação significativa para  $p < 0,05$  entre as distribuições de valores de profundidade dos relevos por amostra, recebida deformada, recebida ensaiada e envelhecidas submetidas à CST. Assim evidenciou-se que não é notável o potencial de pontos de fratura por CST, porém as amostras de 48 h e 100h apresentaram microtrincas durante o ensaio. Podemos concluir, portanto, que não houve diferença significativa na profundidade entre as amostras recebidas e amostras envelhecidas, ou seja, a profundidade não está relacionada ao tempo de envelhecimento, a variável da profundidade pode estar sendo afetada pelo nível de deformação que tornou esse relevo mais profundo.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste estudo sobre o efeito do tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex pode-se ter as seguintes conclusões:

- O tratamento de envelhecimento isotérmico na temperatura de 500°C pode ter induzido a precipitação da fase  $\alpha'$  a partir da decomposição da fase  $\alpha$  do aço UNS S32750 estudado.
- A dureza aumentou gradativamente em função do tempo de envelhecimento a 500°C que pode estar relacionado à decomposição espinodal da ferrita em uma fase rica em Fe ( $\alpha$ ) e outra rica em Cr ( $\alpha'$ ), caso provável de acontecer a esta temperatura.
- O envelhecimento de 8h e 24h apresentou grãos de oxido espessos, esses mesmos grupos sofreram aumento de tamanho, formando camada de cristais quando foi submetido à CST.
- O efeito de envelhecimento isotérmico a 500°C nos tempos de 48 h e 100 h foi prejudicial para a CST, uma vez que contribuiram ao início de microtrincas de CST.

## 5. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTURO

Como propostas para trabalhos futuros relacionados aos efeitos de tratamentos isotérmicos no comportamento mecânico e a corrosão de aços inoxidáveis duplex UNS S32750 enumeram-se as seguintes:

- Realizar estudos sobre os efeitos de tratamentos isotérmicos nas temperaturas de 500°C e 700°C nos tempos de 1000, 4000 e 6000 h para avaliar o filme formado em relação as propriedades mecânicas e resistência à corrosão, empregando-se técnicas de MEV e microscopia de Raman em aços inoxidáveis duplex UNS S32750.
- Realizar ensaio eletroquímicos para saber se ocorreu pites ou concentradores de tensões nas amostras de cada grupo.
- Investigar a microestrutura e morfologia dos diversos precipitados que se formam nos aços inoxidáveis duplex UNS S32750 empregando a técnica de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão).
- Realizar estudos mais detalhados sobre a caracterização da fase  $\alpha'$  pela técnica de MET.

## 6. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E3-01. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken, PA. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 789/A 789M – 1a (2001). Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service. November.

BARRETO, J.H.B. Ensaio eletromagnético para acompanhamento da fragilização a 475° c em aços inoxidáveis duplex. Dissertação de Mestrado, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, João Pessoa- PB, 2016.

BAI, Y.; BAI, Q., 2012, Subsea Engineering Handbook. Oxford, Elsevier.

BARROS, A. P. de, 2016. Efeito do envelhecimento A 475 °C por curtos períodos de tempo nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750. (dissertação). Vitória: Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

BRENNER, S.S., MILLER, M.K., SOFFA, W.A., 1992, Spinodal decomposition of iron-32 at. % chromium at 470°C, Scripta Metallurgica, v. 16, pp. 831-836.

BS EN ISO 13628-5:2009. Petroleum and natural gas industries — Design and operation of subsea production systems. Bruxelas: CEN.

CAO, X., ZHU, P., WANG, W., et al 2018, Effect of thermal aging on oxide film of stainless steel weld overlay cladding exposed to high temperature water, Materials Characterization, v. 138, pp.195-207.

CHAVES.S. A, BATISTA.W. W, GRIZA.S et al, 2022 “Efeito da deformação plástica acumulada do desempenho á fadiga de aço super duplex empregada em tubos umbilicais para produção de petróleo”. V.11, n.5, pp 1-13.

CHIAVERINI, V., 2008, Aços e ferros fundidos. 7 ed. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia.

CHANDRA, K., SINGHAL, R., KAIN, V., 2010, Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior, Materials Science and Engineering: A, v. 527, pp. 16-17.

CHARLES, J. (2000), 10 years later, obviously duplex grades in industrial applications look like a success story, 6th World Duplex Conference&Expo 2000, Venice, 17-20 October 2000, Proceedings, Associazione Italiana de Metallurgia, Milano, pp. 1-12

CHEN, J., JANG, C., KONG, B.S., et al., 2020, Effect of thermal ageing on the corrosion behaviour of austenitic stainless steel welds in the simulated PWR primary water, Corrosion Science, v.172, pp. 108-730.

CHEN, S., MIYAHARA, Y., NOMOTO, A., et al, 2019, Effects of thermal aging and low-fluence neutron irradiation on the mechanical property and microstructure of ferrite in cast austenitic stainless steels, *Acta Materialia*, v.179, pp. 61-69.

CHOPRA, O. K., AYRAULT, G., 1985, Aging degradation of cast stainless steel: Status and program, *Nuclear Engineering and Design*, v. 86, pp. 69-77.

CHUNG, H.M., LEAX, T.R., 1990, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, v. 6, pp. 249-262.

CORREIA, E. M., LACERDA, J. C., GODEFROID, L. B., et al., 2012, “Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento isotérmico nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um aço UNS S318031”. In: 67º Congresso da ABM - Internacional / 12º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, p. 3225-3236, Rio de Janeiro.

CORTIE, M. B.; POLLAK, H., 1995, “Embrittlement and aging at 475oC in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt. % chromium”. *Materials Science and Engineering A*, v.199, pp. 153-163.

CVIJOVIC, Z. e RADENKOVIC, G., 2006, Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel, *Corrosion Science*, v.48, pp. 3887- 3906

DAVIS, J. R., 2000, *Corrosion: understanding the basics*. 1. ed. Ohio, ASM International.

DAYAL, R. K.; PARVATHAVARTHINI, N.; RAJ.B, 2005, “Influence of metallurgical variables on sensitisation kinetics in austenitic stainless steels”, *International Materials Reviews*, v. 50, n. 3, p. 129-155.

DENG, B., JIANG, Y., GAO, J., et al., 2010, “Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behaviour of a super-duplex inoxidável steel”, *J. Alloys Compd.*, v. 493, pp. 461-464.

DELFINO, G. M., PORFÍRIO, B. R., NOSSA, T. S., 2019, Corrosão de aços inoxidáveis duplex em ambiente marinho: uma revisão”. *Revista brasileira de iniciação científica*, v.6, pp.34-45.

EL-SHERIK, A. M., 2017, *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission*. Cambridge, Elsevier Ltd.

FAN, Y., LIU, T.J., XIN, L, et al., 2021, Thermal aging behaviors of duplex stainless steels used in nuclear power plant: A review, *Journal of Nuclear Materials*, v. 544, pp. 152693.

FONTES, T.F, MAGNABOSCO, R., TERADA, M., et al., 2011, Corrosion Versus Mechanical Tests for Indirect Detection of Alpha Prime Phase in UNS S32520 Super Duplex Stainless Steel. *Corrosion science section*, v.67, pp. 045004-1 -045004-7.

FRANÇA NETO, F. A. Estudo de uma nova técnica não destrutiva, baseada em medidas de permeabilidade magnética, para acompanhamento da fragilização de um

aço inoxidável duplex. 2011. 105 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Paraíba, PB, Brasil, 2011.

GARFINKEL, D, A., POPLAWSKY, J.D., GUO, W., et al, 2015, Phase separation in lean grade duplex stainless steel 2101, The Journal of the Minerals & Materials Society v.67, pp.2216–2222.

GENTIL, V. 2007, Corrosão. 6° Edição. Rio de Janeiro, LTC.

GIORJÃO, R. A. R.; PEREIRA, V. F.; TERADA, M.; et al., 2019, “Microstructure and mechanical properties of friction stir welded 8mm pipe SAF 2507 super duplex stainless steel”. Journal of Materials Research and Technology. V.8, pp. 243-249

GHOLAMI, M., HOSEINPOOR, M., MOAYED, M. H., 2015, “A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel”, Corrosion Science, v. 94, pp. 156-164.

GHOLAMI, M., HOSEINPOOR, M., MOAYED, M. H., 2015, “A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel”, Corrosion Science, v. 94, pp. 156-164.

HA, H-Y, LEE, T-H, LEE, C-G, et al., 2019, “Understanding the relation between pitting corrosion resistance and phase fraction of S32101 duplex stainless steel. Corrosion Science, v. 149, pp. 226–235.

HAMZEH, M., KARKEHABADI, M. M., JALALI, R., 2017, “Failure analysis of stress corrosion cracking of 316L structured packing in a distillation tower”, Engineering Failure Analysis, v. 79, pp. 431-440.

JIANG, Y., SUN, T., LI, J., et al., 2014, “Evaluation of pitting behavior on solution treated duplex stainless steel UNS S31803”, J. Mater. Sci. Technol, v. 30, pp. 179-183.

KIM.N., YANG. W., AMPHLETT.J.; 2022, “Surface decontamination of protective duplex oxide layers on stainless steel waste using deep eutectic solvents”, Journal of Hazardous Materials, v.425, p. 128000.

KRAUSS, G., 1997, Steels - Processing structure and performance, 5 ed. Ohio, ASM International.

LAGNEBORG, R.,1967, Deformation in an iron-30% chromium alloy aged at 475°C, Acta Metallurgica, v.15, pp. 1737-1745.

LAI, C. L., LU, W. F., & HUANG, J. Y., 2014, “Effect of  $\delta$ -ferrite content on the stress corrosion cracking behavior of cast austenitic stainless steel in high-temperature water environment” Corrosion, v.70, n.6, pp.591-597.

LI, C. X. e BELL, T., 2006, “Corrosion in Properties of Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel in 3,5% NaCl and HCl Aqueous Solutions”, Corrosion Science, v. 48, pp. 2036-2049.

LIMA, G.D., NASCIMENTO, B.L., ALVES, I.S.J, et al., 2021, Fatigue behavior and life predictions of thermally oxidized Ti6Al4V alloy according to oxidation parameters., *Engineering Failure Analysis*, v.130, pp.105737.

LIU, X., LU, W, ZHANG, X., 2020 Reconstructing the decomposed ferrite phase to achieve toughness regeneration in a duplex stainless steel, *Acta Materialia*, v.183, pp. 51-63.

LO, K.H., SHEK, C.H., LAI, J.K.L., 2009, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering: R: Reports* v. 65, pp.39-104.

MACÊDO, M. C. S., TAVARES, S. S. M., MONFARDINI, W. A., et. al., 2014, "Influência do envelhecimento a 475°C por curtos períodos de tempos nas propriedades mecânicas e de corrosão do aço UNS S32750. In: ABRACO/INTERCORR, Ceará, maio.

MATIAS, J. V. S., TAVARES, S. S. M., PARDAL, J. M., "Fragilização e queda de resistência à corrosão em aço inoxidável duplex fundido", 2016. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Rio Grande do Norte, Brasil.

MORAIS, J. M. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore. IPEA, Brasília, 2013.

MATERIALS, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND. ASTM - A890/A890M-91. Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion resistant duplex (austenitic/ferritic) for general application. . V.01.02. Ferr. Easton : Annual Book of ASTM Standards. Easton., 1999. pp. 556-569. Vol. 01.

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

NINGSHEIN, S., MUDALI, K. M., MITTAL, V. K. et al., 2007, "Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels", *Corrosion Science*, v. 49, pp. 481- 496.

NYS, T e GIELEN, P, M. Spinodal Decomposition in the Fe-Cr System. Lovaina : s.n., 1971.

PAREIGE, C., EMO, J., SAILLET, S., et al., 2015, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mofree duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*, v. 465, pp.383–389.

PAREIGE, C., NOVY, S., SAILLET, S., et al., 2011, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20years), *Journal of Nuclear Materials*, v. 411, pp. 90-96.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; et al., 2013, "Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex", *Revista Virtual Química*, v. 5, n. 4, pp. 658-677.

PEREIRA, A., 2009, Efeito da energia de soldagem na microestrutura de inoxidável duplex e super duplex. Tese de M.Sc., UFNFDR, Rio de Janeiro, Brasil.

PEREIRA, C. H., 2014, Estudo do efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico na corrosão localizada do aço inoxidável UNS S31803. Tese de M.Sc., PPGEM/UFES, Espírito Santo, Brasil.

PEREIRA, V., SABARÁ, E. W. F.; CALDEIRA, L.; et al., 2017, "Avaliação Eletroquímica da Resistência à Corrosão por Pites em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex em Soluções Simuladoras de Água do Mar", Revista Virtual Química, v. 9, n. 6, pp. 2442-2463.

PEREIRA, V., SABARÁ, E. W. F.; CALDEIRA, L.; et al., 2017, "Avaliação Eletroquímica da Resistência à Corrosão por Pites em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex em Soluções Simuladoras de Água do Mar", Revista Virtual Química, v. 9, n. 6, pp. 2442-2463.

REIDRICH, G., LOIB, F., 1941, Embrittlement of high chromium steels within temperature range of 570-1100°F, Arch. Eisenhüttenwes, v.15, pp 175-182.

ROSA, A. J., CARVALHO, R.S., XAVIER, J. A.D., 2005, Engenharia de reservatório de petróleo. 1 ed. Rio de Janeiro, Interciência Petrobras.

ROVERE, C. A., SANTOS, F. S., SILVA, et al, 2013 "Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel". Corrosion Science, v. 68, pp. 84-90.

SAHU, J.K., KRUPP, U., GHOSH, R, N., et al., 2009, Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel, Materials Science and Engineering: A, v. 508, pp. 1-14.

SANTOS, S. V., LIMA, G. D., NASCIMENTO, B. L., et al, 2021, The effect of cold working and solution heat treatment on microstructure and mechanical behavior of Ti35Nb2.5Sn alloy. Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração, v. 18, p. e2453.

SANTOS, R.C.S. Efeito do tipo de carregamento aplicado para a deformação plástica acumulada no desempenho em fadiga de tubos de aço superduplex utilizado em umbilicais submarinos (Sergipe), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.

SCHWARM, S.C, MBURU, S., KOLLI, R.P., et al., Effects of long-term thermal aging on bulk and local mechanical behavior of ferritic-austenitic duplex stainless steels, Materials Science and Engineering: A, v. 720, pp.130-139.

SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., 2007, "Ligas Inoxidáveis: Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L". REM: Revista Escola de Minas, v. 60, n. 1, pp. 175-181.

SHI, C., GONG, Y., YANG, Z-G. et at., 2019, "Peridynamic investigation of stress corrosion cracking in carbon steel pipes", Engineering Fracture Mechanics, v. 219.

SILVA, R., BARONI, L.F.S., KUGELMEIER, C.L, et al., 2017, Thermal aging at 475 °C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: mechanical properties and corrosion behavior, *Corrosion Science*, v. 116, pp 66-73

SILVA, E. M.; LEITE, J. P. L.; FRANÇA NETO, et al., 2016, "Evaluation of the magnetic permeability for the microstructural characterization of a duplex stainless steel", *Journal of Testing and Evaluation*, v. 44, pp. 1106-1111.

SILVA, I. L. A. D., BEVITORI, A. B., & TERRONES, L. A. H., 2010, "Phases formed to high temperatures in the interface and its influence on the deformation of stainless steel superduplex"

SILVA, B. R. S.; SALVIO, F.; DOS SANTOS, D. S., 2015, "Hydrogen induced stress cracking in UNS S32750 super duplex stainless steel tube weld joint. *International Journal of Hydrogen Energy*", v. 40, n. 47, pp. 17091-17101.

SOEROWIDJOJO, K. W., SVEDBERG, D., 2018, "Fatigue Evaluation of Super Duplex Stainless Steel after 17 Years of Service in a Dynamic Umbilical in the Åsgard Oil and Gas Field", In: *Offshore Technology Conference*, Kuala Lumpur, March.

SOLOMON, H. D.; LEVINSON, L., 1978, "Mossbauer effect study of 475°C embrittlement of a duplex and ferritic stainless steel". *Acta Metallurgical*, v. 28, pp. 429-442.

TAN, H., JIANG, Y., DENG, B., et al., 2009, "Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750", *Mater. Charact.*, v. 60, pp. 1049-1054. *TECHNIP*, 2011, *Umbilical Systems*. Paris: Technip.

TAKAHASHI, A., SUZUKI, T., NOMOTO, A. et al., 2018, Influence of spinodal decomposition structures on the strength of Fe-Cr alloys: A dislocation dynamics study, *Acta Materialia*, v.146, pp.160-170.

TAVARES, S.S.M., BATISTA, R.T., LANDIM, R.V., et al, 2020, Investigation of the effect of low temperature aging on the mechanical properties and susceptibility to sulfide stress corrosion cracking of 22%Cr duplex stainless steel, *Engineering Failure Analysis*, v.113, pp. 104553.

TERADA, M., 2003, Estudo da fragilização de 475 °C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W.Nr.1.475 (28%Cr – 4%Ni – 2%Mo – Nb) e INCOLOY MA 956 (20%Cr – 5%Al-Ti-Y2O3), Tese de D. Sc., PMT/Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

TOVAR, R.S., GARCÍA, R, L., B, ANTON, J, G., 2015, Characterization of thermal oxide films formed on a duplex stainless steel by means of confocal-Raman microscopy and electrochemical techniques, *Thin Solid Films* v. 576, pp.1–10.

TRINDADE, M. P., JESUS, I.G.C., REIS, M.M.S et al, 2021 Quantitative analysis of localized corrosion in tensile armor wire of flexible riser submitted to sweet stress corrosion cracking testing with crevice. *Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração*, v. 18, p. E2451.

TUCKER, J.D., MILLER, M.K., YOUNG, G.A., 2015, Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, *Acta Materialia* v.87, pp.15–24.

WANG, J.M., SU, H.Z., CHEN, K., et al., 2019, Effect of  $\delta$ -ferrite on stress corrosion cracking of CF8A austenitic stainless steels in a simulated pressurised water reactor environment, *Journal of Materials Research and Technology*, v.6, pp. 6420-6426

WANG, Y., LI, D., SUN, L., et al, 2017 “Pitting corrosion of thermally aged cast duplex stainless steel for primary coolant pipes of nuclear power plants”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v.52, n.6, pp. 447-452.

WAGNER, O., 2014, “An Innovating Premium Tubular Solution for Umbilical’s Applications”. In: *Offshore Technology Conference*, Texas, May.

VARGAS, G.G., RUIZ, A., MORELOS, V.H., et al 2021, Evaluation of 475°C embrittlement in UNS S32750 super duplex stainless steel using four-point electric conductivity measurements, *Nuclear Engineering and Technology*, v.53, pp. 2982-2989.

VARGAS, G.G., RUIZ, A., KIM, J.Y., et al, 2019, Characterization of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using nonlinear acoustic effects. Ricardo R. Ambriz, *Nuclear Engineering and Technology*, v. 51, pp. 1816-1821.

ZHANG, Z., ZHAO, H., ZHANG, H., et al., 2017, “Microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS32750 super duplex stainless steel welds after short-time heat treatment”, *Corrosion Science*, v. 121, pp. 22-31.

ZHANG, Z., ZHANG, H., HU, J., QI, X., et al. 2018, “Microstructure evolution and mechanical properties of briefly heat treated SAF 2507 super duplex stainless steel welds”, *Construction and Building Materials*, v. 168, pp. 338-345.

ZHOU. N., PENG, R.L., SCHONNING, M. et al., 2017, “SCC of 2304 Duplex Stainless Steel-Microstructure, Residual Stress and Surface Grinding Effects”, *Materials (Basel)*., v.10, n.3, pp 221.