

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA**

**DAVI PEREIRA GARCIA**

**EFEITO DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO  
APÓS TRATAMENTO TÉRMICO EM ALTA  
TEMPERATURA NA CORROSÃO LOCALIZADA DO  
AÇO UNS S31803**

VITÓRIA - ES

2014

**DAVI PEREIRA GARCIA**

**EFEITO DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO APÓS  
TRATAMENTO TÉRMICO EM ALTA TEMPERATURA NA  
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO UNS S31803**

Dissertação de mestrado apresentado na Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de apresentação: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

VITÓRIA - ES

2014

**DAVI PEREIRA GARCIA**

**EFEITO DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO APÓS  
TRATAMENTO TÉRMICO EM ALTA TEMPERATURA NA  
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO UNS S31803**

Dissertação de mestrado apresentado na Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovado em 25 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
Orientador

---

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares - Examinador  
Interno  
UFF - Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal - Examinador Externo  
UFF - Universidade Federal Fluminense

## DEDICATÓRIA

Ao meu amigo e pai Jorcel Garcia Pinto Filho

## **AGRADECIMENTOS**

A minha mãe Rosa, por todo amor, carinho e paciência, sempre me apoiando em todas as decisões tomadas ao longo destes anos.

Ao meu pai Jorcel, que sempre me apoiou, pelo carinho, amor, dedicação e por ser um exemplo para minha vida.

Ao meu irmão Gabriel pelo companheirismo, amizade e cumplicidade sempre.

Ao Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela orientação, oportunidade oferecida e amizade. Obrigado pelos conhecimentos repassados que serão importantíssimos para o meu crescimento profissional e pessoal.

Aos professores e amigos, os que estiveram presentes por toda trajetória do curso, compartilhando experiências dentro e fora da universidade.

A secretária do Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica, Andréia pelo apoio durante todo o curso.

Aos amigos do mestrado que foram de imensa ajuda, estando sempre à nossa disposição para sanar quaisquer dúvidas em especial ao Christiano, Lionel e Luiz Rafael.

A equipe do Laboratório TRICORRMAT, Flávio, Leandro, Natan e Laiz, pela grande ajuda, paciência e principalmente amizade.

Aos Prof. Dr. Sergio e ao Prof. Dr. Juan pelo fornecimento das amostras e pela análise e contribuições feitas no trabalho.

## RESUMO

Aços Inoxidáveis Duplex tem em sua microestrutura a presença de ferrita e austenita em proporções quase iguais, possibilitando que tenham boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão sendo assim muito utilizados na indústria química e petroquímica. Quando expostos a temperaturas elevadas suas propriedades são alteradas devido a mudanças que ocorrem na sua microestrutura.

Esse trabalho estuda a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente em alta temperatura (1300°C) seguido de diferentes velocidades de resfriamento. Algumas amostras sofreram posteriormente tratamento a 1000°C e foram resfriadas rapidamente. As diferentes velocidades de resfriamento provocam mudanças na quantidade de austenita e provocam a formação de fases deletérias como nitretos e sigma, fazendo com que a resistência à corrosão seja alterada.

A resistência à corrosão intergranular foi medida utilizando a técnica DL-EPR, já a resistência à corrosão por pites foi feita através da técnica de polarização potenciodinâmica ambos segundo norma ASTM. Além desses ensaios foram feitas análises de microdureza, microscopia ótica e eletrônica de varredura das amostras.

**Palavras-Chave:** Aço Inoxidável Duplex UNS S31803, Tratamento térmico elevada temperatura, Velocidade de resfriamento, Fases deletérias, DL-EPR, Polarização Potenciodinâmica.

## ABSTRACT

Duplex Stainless Steel have both phases ferrite and austenite in his microstructure in almost equal proportions, allowing it to have great strength corrosion and mechanical resistance , being extremely used in petrochemical and chemical industries. When exposed to high temperatures they are subject to microstructural changes making his properties to be modified.

In this work localized corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803 heat treated by high temperature (1300°C) for 30 minutes followed by different cooling rates is studied. Some samples were solution treated at 1000°C for 1 hour and fast cooled after the high temperature treatment. A wide range of microstructures, with differents morphologies and phase proportions, were obtained by this way, also this microstructural changes during cooling process have promoted the precipitation of deleterius phases such as nitrides and sigma, making the corrosion strength to be altered.

The intergranular corrosion resistance was measured with DL-EPR technique, and pitting corrosion was made using potentiodynamic polarization both according to the standard ASTM. Besides these tests were made microhardness analysis, optical microscopy and scanning electron microscopy of the samples.

**Keywords:** Duplex Stainless Steel UNS S31803, High temperature heat treatment, cooling rates, deleterius phases, DL-EPR, Potentiodynamic Polarization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 - Diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr (LO et al., 2009).....	16
Figura 2-2: Efeito Crescente de Cr na resistência a corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr (TEBACHERANI, 2004).....	17
Figura 2-3 - Aumento na quantidade de níquel na mudança de microestrutura de um aço inoxidável ferrítico (esquerda) para um duplex (meio) até um austenítico (direita). Adaptado (IMOA, 2009).....	19
Figura 2-4 - Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni (ASM Handbook, 1992) .....	22
Figura 2-5 - Diagrama esquemático mostrando diferentes tipos de precipitados que podem surgir de acordo com tempo temperatura nos AIDs. (LIPPOLD; KOTECKI, 2005) .....	24
Figura 2-6 - Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para uma seção de 70% Fe (POHL et al., 2007).....	27
Figura 2-7 – Diagrama de precipitação de fases secundárias nos aços inoxidável duplex (LIPPOLD; KOTECKI, 2005) .....	28
Figura 2-8 - Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita (PADILHA et al., 2007).....	31
Figura 2-9 - Morfologia da fase sigma em função da temperatura de recozimento (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C (POHL et al., 2013) .....	33
Figura 2-10 - Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_5$ . (SEDRIKS, 1996).....	37
Figura 2-11 - Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado. (WOLYNEC, 2003) .....	42
Figura 2-12 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potencio cinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite Epite. (WOLYNEC, 2003) .....	43
Figura 3-1 - Gráfico Dureza (HV) das amostras tratadas termicamente a 1300°C + Tratamento de Recozimento(TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005). .....	46
Figura 3-2 - Amostra embutida para ensaios de corrosão.....	47
Figura 3-3 - Delimitação da área das amostras.....	47



Figura 3-4 - Equipamentos utilizados para o ensaio de corrosão. ....	48
Figura 3-5 - Desenho esquemático de um ensaio eletroquímico enfatizando a célula eletroquímica. (ZANETIC; ALONSO-FALEIROS, 2001) .....	49
Figura 3-6 - Esquema da ligação célula eletroquímica. ....	49
Figura 3-7 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) UFES.....	52
Figura 4-1 - Micrografia da amostra A1 atacada com oxálico 10% 3V 180s .....	54
Figura 4-2 - Micrografia da amostra O1 atacada com oxálico 10% 3V 180s .....	55
Figura 4-3 - Micrografia da amostra AR1 atacada com oxálico 10% 3V 180s.....	56
Figura 4-4 - Micrografia da amostra FAR1 atacada com oxálico 10% 3V 180s.....	57
Figura 4-5 - Micrografia da amostra F1 atacada com oxálico 10% 3V 180s.....	58
Figura 4-6 - Micrografia da amostra A2 atacada com oxálico 10% 3V 180s .....	59
Figura 4-7 - Micrografia da amostra A2 atacada com oxálico 10% 3V 180s .....	60
Figura 4-8 - Micrografia da amostra O2 atacada com oxálico 10% 3V 180s .....	61
Figura 4-9 - Micrografia da amostra AR2 atacada com oxálico 10% 3V 180s.....	62
Figura 4-10 - Micrografia da amostra FAR2 atacada com oxálico 10% 3V 180s.....	63
Figura 4-11 - Micrografia da amostra F2 atacada com oxálico 10% 3V 180s.....	63
Figura 4-12 Micrografia da amostra A1 com ataque KOH 12% presença de fase sigma na interface autenita-ferrita. ....	64
Figura 4-13 Micrografia da amostra O1 com ataque KOH 12% formada na interface austenita-ferrita .....	65
Figura 4-14 Micrografia da amostra FA1 com ataque KOH 12% onde não ocorreu formação de fase sigma. ....	66
Figura 4-15 Micrografia da amostra A2 com ataque KOH 12% maior presença de fase sigma. ....	67
Figura 4-16 Micrografia da amostra O2 com ataque KOH 12% maior presença de fase sigma. ....	67
Figura 4-17 Micrografia da amostra O2 com ataque KOH 12% .....	68
Figura 4-18 - Amostra A1 ensaiada com solução apresentado correntes de $I_a$ e $I_r$ ..	69
Figura 4-19 - Comparativo entre as amostras série 1 DL-EPR .....	71
Figura 4-20 - Gráficos Curvas Ensaio DL-EPR amostras A2 (a) O2 (b) .....	72
Figura 4-21 - Comparativo entre as amostras série 2 DL-EPR .....	73
Figura 4-22 - Comparativos Grau de Sensitização ( $I_r/I_a$ ) Amostras Série 1 e Série 2.....	74
Figura 4-23 – Micrografia amostra A1 após o ensaio DL-EPR MEV 1000x SE.....	75

Figura 4-24 – Micrografia amostra A1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV RE com destaque para os nitretos de cromo. ....	75
Figura 4-25 - Micrografia amostra A1 após o ensaio DL-EPR 1000X MEV SE .....	76
Figura 4-26 - Micrografia amostra AR1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV (a) RE e (b)SE .....	76
Figura 4-27 - Micrografia amostra FAR1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV (a) RE e (b)SE .....	77
Figura 4-28 - Micrografia amostra F1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV (a) RE e (b)SE .....	77
Figura 4-29 - Micrografia amostra A2 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV SE .....	78
Figura 4-30 - Micrografia amostra O2 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV SE.....	78
Figura 4-31 - Micrografia após o ensaio DL-EPR 2000X MEV SE amostra AR (a), FAR2 (b) e F2(c).....	80
Figura 4-32 - Curva de polarização potenciodinâmica amostras A1 .....	81
Figura 4-33 - Potencial de Pite medido amostras Série 1.....	82
Figura 4-34 - Relação entre Potencial de Pite e a Fração Volumétrica de Austenita (%).....	83
Figura 4-35 - Potencial de Pite comparativo entre Séries 1 e 2 de cada amostra ...	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -Temperaturas mínimas de recozimento para AID e AISD .....	25
Tabela 3.2 - Principais características cristalográficas das fases presentes em AID e AISD (PADILHA et al., 2007) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 3.1 - Composição química (em percentual de peso) do aço UNS S31803..	44
Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas UNS S31803 em estudo.....	44
Tabela 3.3 - Tratamentos térmicos e identificação das amostras. (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Tabela 3.4 - Quantidade de austenita em cada amostra. (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005) .....	45
Tabela 4.1 - Dados coletados nos ensaios de DL-EPR - Amostras da série 1 .....	69
Tabela 4.2 - Relação Ir/Ia das amostras série 1 ensaiadas por DL-EPR.....	70
Tabela 4.3 - Dados coletados nos ensaios de DL-EPR das amostras da série 2....	71
Tabela 4.4 - Relação Ir/Ia das amostras série 2 ensaiadas por DL-EPR.....	72
Tabela 5Apendice - Dados coletados Ensaios DL-EPR .....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
AIF	Aço Inoxidável Ferrítico
AISD	Aço Inoxidável Super Duplex
AIM	Aço Inoxidável Martensítico
C	Carbono
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DL-EPR	Double-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
OCP	Open Circuit Potencial
P	Fósforo
PRE	Resistência à Corrosão por pite
S	Enxofre
Si	Silício
SL-EPR	Single-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation
Ti	Titânio
UNS	Unified Numbering System
ZAC	Zona afetada pelo calor
$\alpha$	Ferrita
$\gamma$	Austenita
$\gamma_2$	Austenita Secundária
$\sigma$	Fase Sigma

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>1 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	15
2.1.1 Elementos de Liga .....	17
2.1.2 Microestrutura Aço Inoxidável Duplex .....	19
2.1.3 Aço Inoxidável Duplex .....	20
2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AID .....	23
2.2.1 Tratamento térmico de recozimento .....	24
2.3 PRECIPITAÇÃO DE AUSTENITA .....	25
2.4 PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM AID .....	26
2.4.1 Fenômenos de fragilização com a temperatura .....	27
2.4.2 Fases Secundárias .....	29
2.5 CORROSÃO .....	35
2.5.1 Corrosão Intergranular .....	36
2.5.2 Corrosão por Pites .....	38
2.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE CORROSÃO .....	39
2.6.1 Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR) .....	39
2.6.2 Polarização Potenciodinâmica .....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS DE CORROSÃO .....	46
3.2 ENSAIOS DE CORROSÃO .....	48
3.2.1 Ensaio DL-EPR .....	50
3.2.2 Polarização Potenciodinâmica .....	51
3.3 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	51
3.3.1 Microscopia Óptica .....	51
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	52

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
4.1 METALOGRAFIA ATAQUE OXÁLICO.....	53
4.1.1 Amostras da Série 1 .....	53
4.1.2 Amostras da Série 2.....	58
4.2 METALOGRAFIA ATAQUE KOH.....	64
4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO.....	68
4.3.1 DL-EPR .....	68
4.3.2 Corrosão por Pite .....	80
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>
<b>6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>86</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>87</b>
<b>APENDICE A .....</b>	<b>94</b>
<b>APENDICE B .....</b>	<b>95</b>
<b>APENDICE C .....</b>	<b>97</b>

## INTRODUÇÃO

O uso de aços inoxidáveis desde o início da década de 20 proporcionou o advento e melhorias em diversas cadeias produtivas dos mais variados produtos mundialmente. A utilização desses e outros materiais que possuem elevada resistência à corrosão é cada vez mais frequente em diversas indústrias devido à necessidade de otimização, segurança e desenvolvimento de novos processos. (GUNN, 1997)

Desde seu desenvolvimento nas décadas 30 e 40, eles vem ganhando grande utilização, sendo empregados a partir da década de 70 com grande frequência no ramo offshore e em indústrias petroquímica, alimentícia e dentre outras. (ASM, 1994)

Os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem microestrutura contendo frações volumétricas aproximadamente a mesmas de ferrita e austenita, tendo suas propriedades dependentes das relações entre as fases, apresentando excelente resistência mecânica e à corrosão principalmente em meios agressivos,. (POHL et al., 2007; COBB, 2010) Entretanto apesar dessa classe de aço possuir excelentes propriedades, eles apresentam problemas quando submetidos a ciclos de aquecimento e resfriamento. Durante as operações de soldagem os AID são submetidos a elevadas temperaturas na zona afetada pelo calor (ZAC). Na região superaquecida onde temperaturas mais elevadas que 1.300°C são atingidas, o aço torna-se completamente ferrítico e a austenita começa a aparecer durante o resfriamento até a temperatura ambiente. O problema da soldagem em AID é que taxas de resfriamento elevadas podem promover na ZAC quantidades de austenita inferior do que a desejada (~ 50%), podendo causar perda de tenacidade e resistência à corrosão. (KORDATOS et al., 1999).

Estudos estão sendo realizados para verificar o comportamento destas ligas quando submetidas a diversas taxas de resfriamento, pois as suas propriedades originais podem ser alteradas devido à precipitação de fases terciárias, as quais podem ser benéficas ou deletérias para elas. Na temperatura de 1300°C, o problema pode ser evitado com a diminuição da taxa de resfriamento controlando o calor aportado e um

devido pré-aquecimento do AID soldado. Porém a taxa de resfriamento deve ser alta o suficiente para evitar o surgimento de fases sigma, carbonetos de cromo e precipitação de  $\alpha'$  em temperaturas entre 350-1000 °C. (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005; GHOSH; MONDAL, 2008)

Neste trabalho foram realizados os ensaios de corrosão por meio das técnicas eletroquímicas de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR) e de polarização potenciodinâmica para análise das propriedades de corrosão do aço inoxidável UNS S31803 tratado a 1300 °C e resfriado em diversas condições a fim de se obter diferentes proporções de fase nas amostras, além disso, foi feito tratamento térmico de recozimento à 1000 °C em cada amostra com o objetivo de igualar as proporções de fase novamente. Eles objetivam, respectivamente, analisar susceptibilidade a corrosão intergranular das diferentes microestruturas obtidas devido aos diferentes tratamentos térmicos nas amostras e as características ligadas à corrosão por pite de cada uma. Além disso foram realizados microscopia ótica nas amostras para verificar as fases que foram formadas durante as diferentes velocidades de resfriamento bem como sua interação com os tipos de corrosão localizada estudados.



## 1 OBJETIVOS

Estudar o comportamento da resistência à corrosão localizada no Aço Inoxidável Duplex UNS S31803, após tratamento térmico em elevada temperatura e diferentes velocidades de resfriamento, e verificar se a quantidade de austenita presente em cada amostra tem influência na susceptibilidade à corrosão.

Verificar a resistência à corrosão após o tratamento térmico de recozimento em amostras do UNS S31803 para promover equilíbrio das frações volumétricas de ferrita e austenita e a influência das fases presentes.

.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão presentes todos os conceitos necessários para a compreensão deste trabalho.

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são uma importante classe de materiais de engenharia que tem sido usados em diversas aplicações industriais e em vários meios. Essa classe de aço faz parte do grupo de aços alta-liga com sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Para ser considerado inoxidável o aço deve conter no mínimo 11% em peso de cromo, quantidade de carbono controlado e um teor considerável de níquel. Ao longo do tempo observa-se que esse teor varia na literatura entre valores de 10,5% e 12%. (SEDRICKS, 1996; CALLISTER et al., 2009)

Os aços inoxidáveis que vem sendo comercializados desde 1913 e são uma das classes de aços mais utilizadas devido a sua grande gama de propriedades que podem ser obtidas devido aos seus elementos constituintes e suas diferentes concentrações. (LIPPOLD; KOTECKI, 2005)

A Figura 2-1 mostra o diagrama de fases do sistema Fe-Cr que é a base dos aços inoxidáveis modernos, além do Cr, também contêm uma série de outros elementos de liga, os quais a presença melhora propriedades específicas. (LO et al., 2009)

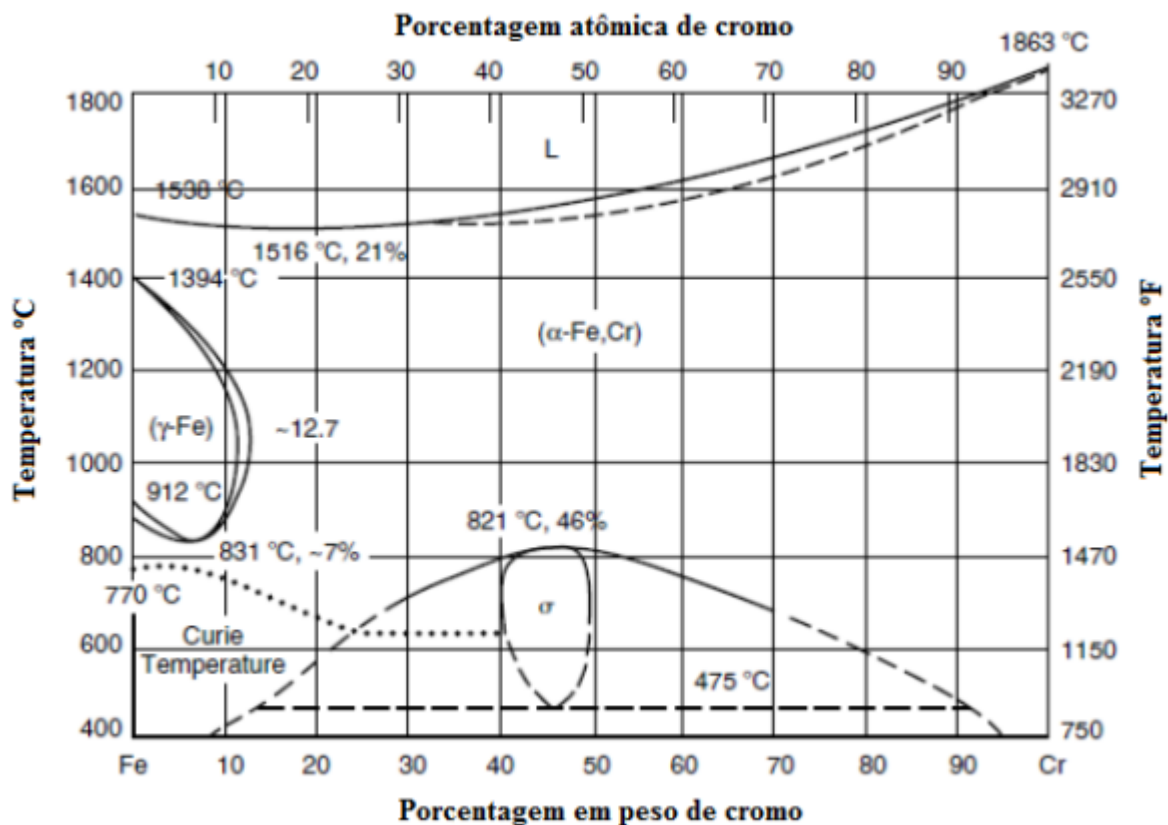


Figura 2-1 - Diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr (LO et al., 2009)

Segundo Metals Handbook (2001) aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias distintas. Quatro são definidas pela estrutura cristalográfica e a outra pela presença de precipitados endurecedores. Em cada família, há uma variedade de graus que se difere em composição, resistência à corrosão e custo. São elas:

- Aços inoxidáveis martensítico (AIM)
- Aços inoxidáveis ferríticos (AIF)
- Aço inoxidável austenítico (AIF)
- Aço inoxidável duplex (AID)
- Aço inoxidável endurecíveis por precipitação

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é atribuída à formação de um filme de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na superfície do metal, pelo processo de passivação. A faixa de condições sobre a qual a passividade pode ser mantida depende do meio, do tipo e da composição dos aços inoxidáveis. A passivação é caracterizada devido à presença de uma película passiva, superficial, fina, com espessura típica entre 3 e 5 nm, aderente, invisível e estável de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, que se forma instantaneamente na presença de oxigênio. (MODENESI, 2001)

Como está indicado na Figura 2-2, um mínimo de 10,5% de cromo é necessário para que as ligas ferro-cromo sejam resistentes à corrosão atmosférica.

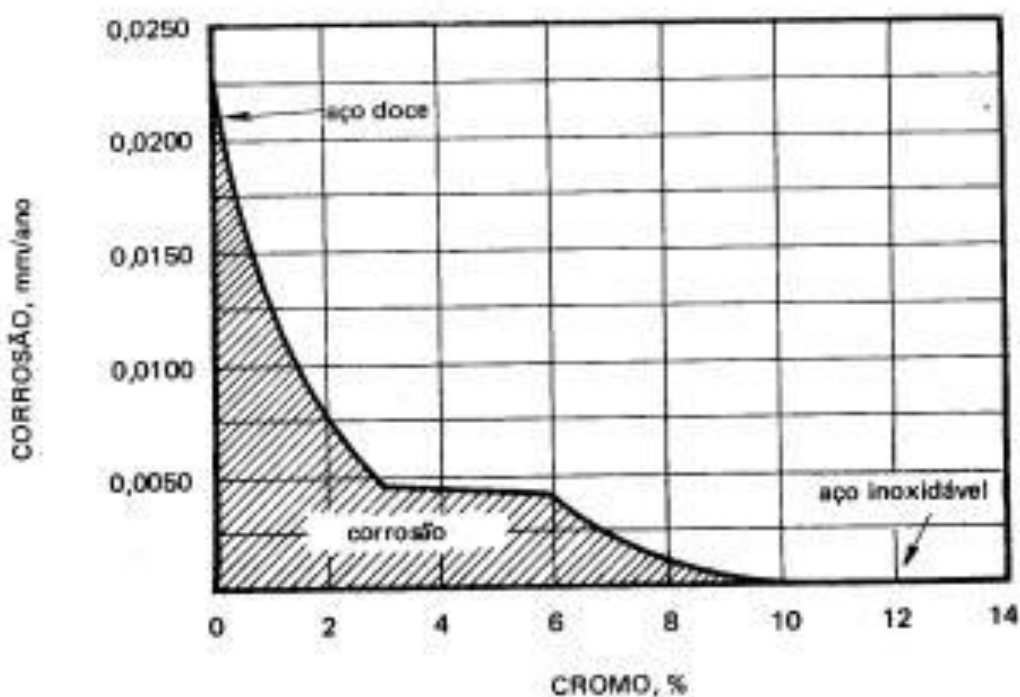


Figura 2-2: Efeito Crescente de Cr na resistência a corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr (TEBACHERANI, 2004)

### 2.1.1 Elementos de Liga

Cromo (Cr) - É o principal responsável pela resistência à corrosão destes aços. A formação de uma fina camada de óxido de cromo em sua superfície confere a estes

materiais uma elevada resistência a vários tipos de corrosão principalmente a por pite. Contudo, o cromo é um elemento estabilizador de ferrita, o que faz com que sua adição forme uma estrutura semelhante a do ferro de cubico de corpo centrado (CCC), sendo necessária uma maior adição de níquel para a formação austenita ou uma estrutura duplex (ferrita + austenita). Elevados teores de cromo pode formar fases intermetálicas. Geralmente nos aços inoxidáveis duplex está presente em quantidade de pelo menos de 20%. (ASM HANDBOOK, 1992a; GUNN, 1997; MODENESI, 2001; CALLISTER et al., 2009)

Molibdênio (Mo) – Assim como o cromo ajuda a promover resistência a corrosão por pites nos aços inoxidáveis. Quando o teor de cromo é de pelo menos 18%, a adição de molibdênio pode ser três vezes mais eficiente do que a adição de maior quantidade de cromo na resistência a corrosão por pite e por fresta em meios contendo cloretos. Assim como o cromo é um elemento estabilizador da ferrita afetando a microestrutura do material, tornando o aço susceptível à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase de Laves ( $Fe_2Mo$ ), fase chi ( $\chi$ ) e fase sigma ( $\sigma$ ). Entretanto, o Mo está presente em no máximo até 4% nos aços inoxidáveis duplex. (ASM HANDBOOK, 1992a; MODENESI, 2001; CALLISTER et al., 2009; IMO, 2009)

Nitrogênio (N) – Além de atuar como importante elemento na resistência a corrosão por pite e por frestas, aumenta de forma significativa a dureza do metal, na verdade ele é o elemento de liga mais eficiente na formação de solução sólida além de ser um elemento de baixo custo. O nitrogênio não evita a formação de fases intermetálicas, mas faz com que a formação dessas seja retardada, permitindo o processo e fabricação de uma estrutura duplex. Sendo um elemento austenitizante, nos aços inoxidáveis duplex ele é adicionado e o níquel é adicionado somente para ajustar as frações das fases presentes. Onde os elementos estabilizadores de ferrita, cromo e molibdênio são, são balanceados pelos estabilizadores de austenita, níquel e nitrogênio, para formação de uma estrutura duplex. (ASM HANDBOOK, 1992a; MODENESI, 2001; CALLISTER et al., 2009; IMO, 2009)

Níquel (Ni) - É um estabilizador da austenita, que promove a mudança da estrutura cristalina do aço inoxidável de cubico de corpo centrado (ferrítica) para cúbico de

face centrada (austenítica). Com o aumento da concentração de níquel, a cinética de precipitação de fase sigma é acelerada, uma vez que há diminuição da fração volumétrica de ferrita na microestrutura antes do tratamento térmico. (ASM HANDBOOK, 1992a; MODENESI, 2001; IMO, 2009)

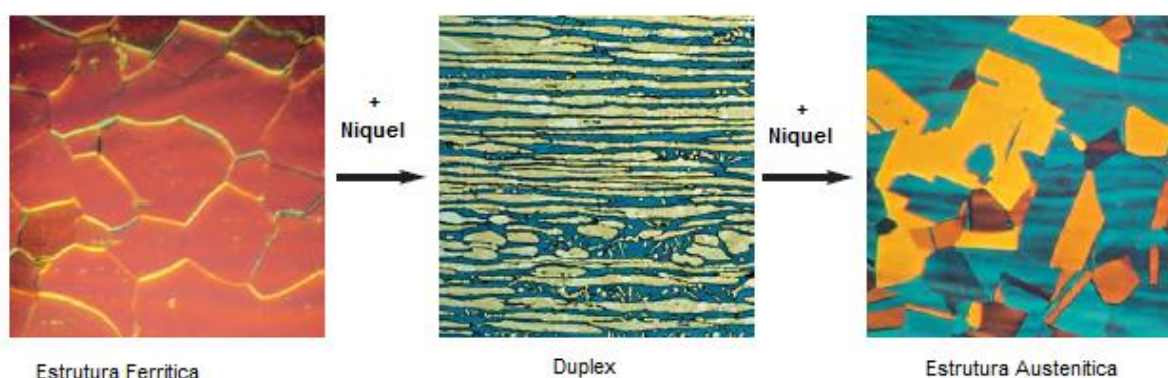


Figura 2-3 - Aumento na quantidade de níquel na mudança de microestrutura de um aço inoxidável ferrítico (esquerda) para um duplex (meio) até um austenítico (direita). Adaptado (IMO, 2009)

### 2.1.2 Microestrutura Aço Inoxidável Duplex

Com relação à microestrutura, a concentração volumétrica de ferrita deve aproximar-se de 50% para um material corretamente balanceado do ponto de vista microestrutural.

A ferrita, considerada como sendo a matriz para um aço inoxidável duplex e super duplex, consiste de uma fase cristalina composta por uma célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC) e a austenita, a fase que precipita normalmente no estado sólido, apresenta uma célula unitária cúbica de face centrada (CFC). (CALLISTER et al., 2009)

É evidente que num aço inoxidável duplex ou super duplex, formam-se soluções sólidas substitucionais tanto na ferrita quanto na austenita, devido às concentrações de cromo, níquel e molibdênio principalmente, bem como soluções sólidas

intersticiais, devido às concentrações de carbono e nitrogênio. (MARTINS; CASTELETTI, 2007; CALLISTER et al., 2009)

Essas duas fases ferrita (CCC) e austenita (CFC), formando soluções sólidas substitucionais e intersticiais coexistem em equilíbrio meta-estável na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex e super duplex, evidentemente após tratamento térmico de recozimento e resfriamento em água. (CHEN et al., 2002)

### **2.1.3 Aço Inoxidável Duplex**

Aços inoxidáveis duplex estão cada vez mais sendo usados no lugar dos aços inoxidáveis austeníticos comuns. A razão é uma série de benefícios que aliados a maior disponibilidade desse tipo de aço no mercado, possibilitando que tenha uma boa razão custo/benefício. (BERGLUND; WILHELMSSON, 1989)

Os primeiros aços duplex foram fabricados na década de 30. Podemos citar os aços 453-E e 453-S produzidos pela *Avesta Steelworks* em 1930 na Suécia, que em 1947 passou a fazer parte da norma sueca como SIS 2324 e mais tarde registrado nos Estados Unidos como AISI 329. Podemos citar, ainda, o AID Uranus 50 (UNS S32404), patenteado na França em 1936 pela *Creusot Loire Industrie*. (OLSSON; LILJAS, 1994)

Existem duas gerações do AID:

- A primeira geração, onde podemos citar o aço AISI 329 que já existe há muitos anos, apresenta o inconveniente de perder parte da resistência a corrosão quando soldados, porém esta perda pode ser restaurada com tratamento térmico. (OLSSON; LILJAS, 1994)
- A segunda geração, na qual um exemplo é o aço em estudo neste trabalho SAF2205, apresenta uma proporção de austenita e ferrita em torno de 1:1 e foi desenvolvido pela adição de 0,15% a 0,25% de nitrogênio, o que confere a austenita uma resistência a corrosão por pites comparável a da ferrita. O

nitrogênio melhora a distribuição de cromo entre as fases e melhora a soldabilidade. (OLSSON; LILJAS, 1994)

Aços inoxidáveis duplex combinam boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e facilidade de fabricação. Tem propriedades ficam entre os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e aço carbono. Sua resistência a corrosão por pite e frestas em meios contendo cloretos é devido a sua composição química que contém cromo, molibdênio, nitrogênio e níquel. Possuem tenacidade maior que os aços inoxidáveis austeníticos, tendo ainda uma boa ductilidade e dureza. (BERGLUND; WILHELMSSON, 1989; IMO, 2009)

Basicamente a composição química dos aços inoxidáveis duplex é caracterizada por um baixo teor de níquel e de cromo mais elevado do que os aços inoxidáveis austeníticos convencionais AISI 304L e AISI 316L. Isto resulta numa microestrutura de duas fases que consiste tanto de ferrita e austenita (duplex), cerca de 50 % de cada, combinando assim a boa resistência à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis ferríticos com a boa ductilidade dos aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, a estrutura duplex corresponde a uma tenacidade cerca de duas vezes maior que os aços austeníticos. (EVANGELISTA et al., 2013)

Eles são produzidos através do sistema AOD (Argon Oxygen Decarburization) ou por VOD (Vacuum Oxygen Decarburization), o que garante uma baixa concentração de carbono no aço. A redução do teor de carbono é importante, visto que uma concentração superior a 0,03% de C pode gerar sensitização no aço, o que ocorre quando à redução local de cromo devido à formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, deixando a peça mais vulnerável à corrosão. (DAVISON; REDMOND, 1991)

A composição deles é baseada, principalmente, no diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Para escolha correta da composição e da temperatura de recozimento, deve-se, primeiramente, calcular a quantidade de cromo e níquel equivalentes ( $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$ ), dadas pelas equações 3.1 e 3.2 abaixo para determinar a quantidade de elementos de ligas austenitizantes e ferritizantes. (EVANGELISTA et al., 2013):



$$C_{req} = \%Cr + \%Mo + 1,5.\%Si \quad \text{Equação 2.1}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \%Mn + 30 (\%C + \%N) \quad \text{Equação 2.2}$$

Em seguida, utiliza-se no diagrama que tem a seção isotérmica do ternário, Figura 2-4, e a composição escolhida deve estar dentro da seção que apresentam equilíbrio da ferrita e austenita.

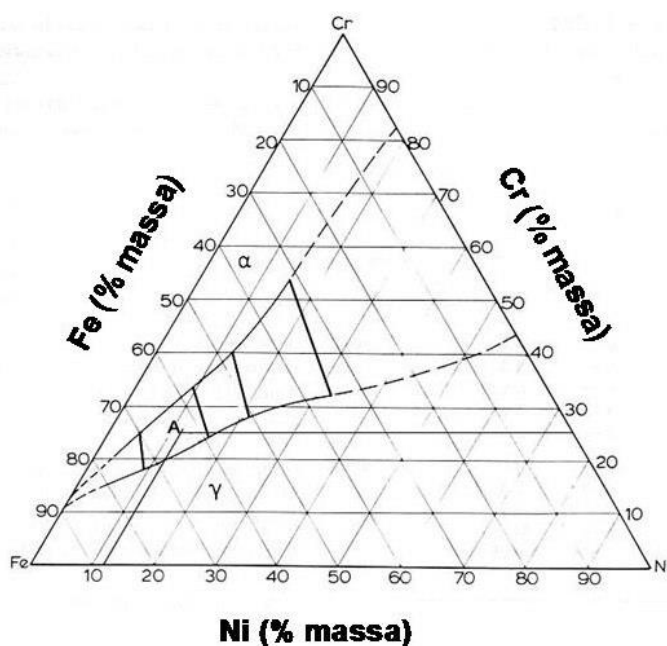


Figura 2-4 - Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni (ASM Handbook, 1992)

Uma microestrutura completamente ferrítica é formada durante a solidificação. A transformação parcial para austenita ocorre durante o resfriamento, com a precipitação de austenita na matriz ferrítica. Durante a laminação a quente e recozimento, a microestrutura conserva-se dentro do campo bifásico do diagrama de fases Fe-Cr-Ni, constituindo-se de lamelas alternadas de ferrita e austenita. (BASILIO; GILBERTO, 2002)

Uma maneira de quantificar empiricamente essa propriedade química é através da resistência equivalente à corrosão por pite, ou PRE (Pitting Resistance Equivalent). De acordo com a norma ASTM A890/A890M (ASTM A370, 2014), essa grandeza

pode ser calculada de acordo com  $PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + 1.65\%W + 16\%N$

Equação 2.3 (CHEN et al., 2002):

$$PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + 1.65\%W + 16\%N$$

Equação 2.3

Assim, os aços inoxidáveis bifásicos (ferrítico/austenítico) cujos valores do PRE forem da ordem de 35 a 40, constituem a família dos aços inoxidáveis duplex e aqueles cujos PREN forem superiores a 40, constituem a família dos inoxidáveis super duplex.

Esse tipo aço está sujeito a sofrer precipitações de algumas fases devido a processos no qual o aporte térmico é necessário, como tratamentos térmicos e processo de soldagem, o que gera alterações na sua estrutura, assim como das suas características. (DAVISON et al., 1986)

## 2.2 Tratamentos Térmicos em AID

Numerosas mudanças estruturais podem acontecer em AID durante tratamentos isotérmicos. A maioria dessas transformações está relacionada à ferrita ( $\alpha$ ), pois a taxa de difusão nesta fase é aproximadamente 100 vezes mais rápida do que na austenita ( $\gamma$ ), o que se deve, principalmente, ao menor parâmetro de rede da estrutura cristalina CCC. Além disso, a ferrita é enriquecida em Cr e Mo, que são conhecidos por promover a precipitação de fases intermetálicas. A solubilidade destes elementos diminui na ferrita conforme o decréscimo da temperatura, aumentando a probabilidade de precipitação destes compostos durante o tratamento térmico. (GUNN, 1997)

Os diagramas temperatura-tempo-transformação (TTT), produzidos por tratamentos térmicos isotérmicos seguidos de solubilização, são frequentemente empregados para descrever a susceptibilidade dos diferentes graus de fragilização. Em geral, no intervalo de temperaturas entre 600°C e 1050°C a construção destes diagramas é baseada basicamente em observações por microscopia, ao passo que no intervalo

entre 300°C e 600°C, a construção das curvas é frequentemente feita por medições de dureza. (GUNN, 1997)

A Figura 2-5 apresenta um diagrama TTT esquematizando os domínios de temperatura e tempo na ocorrência dos fenômenos de precipitação, além dos diversos tipos de precipitados existentes em AID devido à variedade e aos altos níveis de elementos de liga nele contidos. Esta figura também mostra como os níveis dos elementos de liga interagem modificando a extensão do domínio da precipitação desses compostos indesejáveis. Muitos desses precipitados fragilizam a liga e deverão ser evitados (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Posteriormente algumas fases que podem ser formadas no AIDs serão abordadas com mais detalhe.

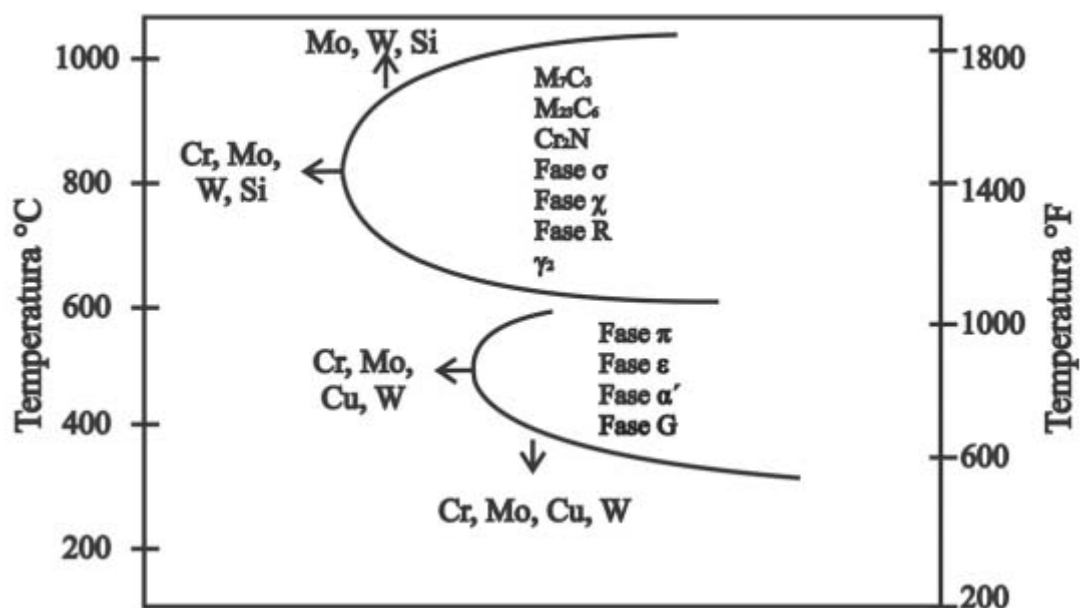


Figura 2-5 - Diagrama esquemático mostrando diferentes tipos de precipitados que podem surgir de acordo com tempo temperatura nos AIDs. (LIPPOLD; KOTECKI, 2005)

### 2.2.1 Tratamento térmico de recozimento

Os dois principais objetivos do tratamento térmico de recozimento são: o ajuste das proporções das fases ferrita e austenita, e solubilizar as fases secundárias formadas durante o resfriamento (RIBEIRO; SANTOS, 2009). O tratamento térmico de recozimento, geralmente é feito entre 1.000°C e 1.200°C (NILSSON, 1992).

Na Tabela 2-1 são apresentados os valores mínimos de temperatura de recozimento para alguns AID e AISD a partir da especificação ASTM A-480, referente aos requerimentos gerais para bobinas de chapas, lâminas e tiras de aços inoxidáveis e resistentes ao calor. Estes valores proporcionam à liga uma adequada partição de elementos de liga nas fases ferrita ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ), assim a resistência à corrosão destas ligas é otimizada (IMOA, 2009)

Tabela 2-1 Temperaturas mínimas de recozimento para AID e AISD

<b>Grau</b>	<b>Temperatura mínima de recozimento °C</b>
Lean Duplex (2304)	980
SAF 2205	1040
25Cr Duplex	1040
Superduplex (Dependendo do grau)	1050 a 1100

A principal influência da temperatura de recozimento é sobre o tempo necessário para a transformação e a morfologia da austenita secundária ( $\gamma_2$ ) formada durante a transformação. Uma temperatura de recozimento maior produz uma ferrita com menor teor de cromo, isso aumenta o tempo necessário para a transformação  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$  e produz uma morfologia de  $\gamma_2$  do tipo agulha intergranular. (LAI et al., 1995)

### 2.3 Precipitação de Austenita

A formação de austenita ocorre entre 650°C e 1.200°C por nucleação e crescimento. A transformação ferrita  $\rightarrow$  austenita em AID é muito semelhante à transformação austenita  $\rightarrow$  ferrita proeutetóide em aços carbono de baixa liga. Inicialmente, a austenita precipita nos contornos de grão ferrita/ferrita e cresce com morfologia

Widmanstätten no interior dos grãos. Mais tarde, a austenita também precipita na forma de ilhas de lamelas intragranulares (PADILHA et al., 2007)

Durante o trabalho a quente (entre 1.050°C e 1.200°C) a microestrutura formada é de lamelas alternadas de ferrita e austenita. O fato da energia de interface  $\alpha/\gamma$  ser menor que as energias dos contornos de grão  $\alpha/\alpha$  e  $\gamma/\gamma$ , induz à formação de uma típica microestrutura lamelar (PADILHA et al., 2007).

Em temperaturas abaixo de 650°C, a ferrita de um aço inoxidável duplex se transforma em austenita por meio de um mecanismo muito semelhante ao da formação da martensita. Assim, durante o resfriamento a austenita precipita isotermicamente e não apresenta diferença em sua composição quando comparada com a matriz ferrítica, indicando que os elementos de liga sofrem uma transformação difusional (MARTINS; FORTI, 2008)

#### **2.4 Precipitação de Fases Intermetálicas em AID**

No diagrama ternário Fe-Cr-Ni para uma faixa de altas temperaturas outras fases além de ferrita e austenita podem ser observadas. Como dito anteriormente, em tratamentos térmicos de altas temperaturas, a estrutura do AID se torna instável e se transforma em outras fases, alterando o balanço de fases ferrita e austenita e formando fases deletérias (SHEK et al., 1997; ESCRIBA et al., 2009). Operações de soldagem e conformação quente, por exemplo, podem produzir transformações microestruturais indesejáveis nos aços duplex. (LIPPOLD; KOTECKI, 2005)

No envelhecimento, tanto a fase ferrita quanto a fase austenita são sujeitos a decomposição em fases secundárias. Vários estudos vêm sendo feitos no processo de precipitação de fases secundárias em temperaturas entre 300 °C e 1000 °C. (LAI et al., 1995; SHEK et al., 1997; LO et al., 2009)

A precipitação de fases intermetálicas é normalmente associada a consequências indesejáveis, como perda de tenacidade e diminuição da resistência à corrosão. (CHEN; YANG, 2001; FARGAS et al., 2009).

A Figura 2-6 - Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para uma seção de 70% Fe (POHL et al., 2007).mostra um diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para uma seção correspondente a 70 % em peso de Fe. Com ele pode-se observar em que faixas de temperatura o aço duplex apresenta fases estáveis de austenita, ferrita ou em que faixa de temperatura precipita fases deletérias (POHL et al., 2007).

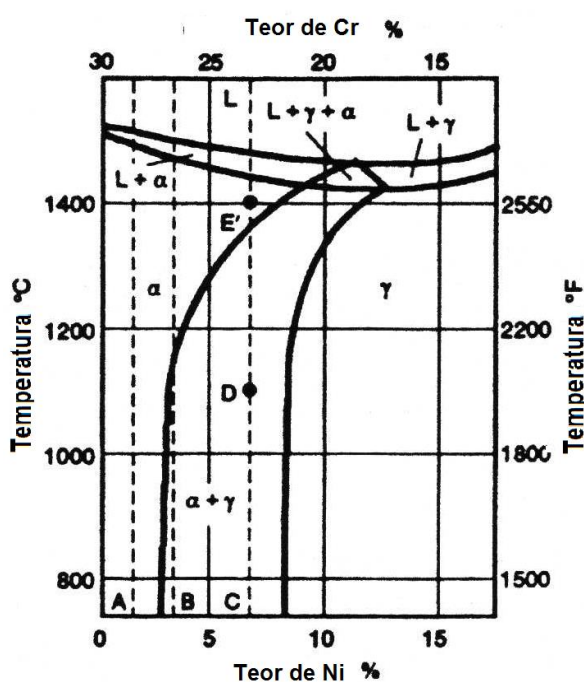


Figura 2-6 - Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para uma seção de 70% Fe (POHL et al., 2007).

#### 2.4.1 Fenômenos de fragilização com a temperatura

No intervalo de temperatura entre 1000°C e 1150°C as únicas fases presentes no AID são  $\alpha$  e  $\gamma$ , em geral, aplicando-se um rápido resfriamento pode-se evitar a formação de outras fases. Em temperaturas abaixo de 1000°C os duplex não são estáveis podendo formar diversas fases como  $\alpha'$ ,  $\chi$  ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ), e  $\sigma$  ( $\text{Fe-Cr-Mo}$ ). Os carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  precipitam nos contornos de grão; o primeiro entre 950°C e 1050°C e o segundo precipita rapidamente abaixo de 950°C, onde as fases  $\alpha'$  e  $\sigma$  conferem fragilidade ao aço. Ainda são conhecidas as fases R ( $\text{FeCr-Mo}$ ),  $\pi$  ( $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$ ), G ( $\text{Ti}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ ) (SMITH, 1981; NILSSON, 1992). Na Figura 2-7

(LIPPOLD; KOTECKI, 2005) encontra-se o diagrama de formação de outras fases e precipitados nos AID.

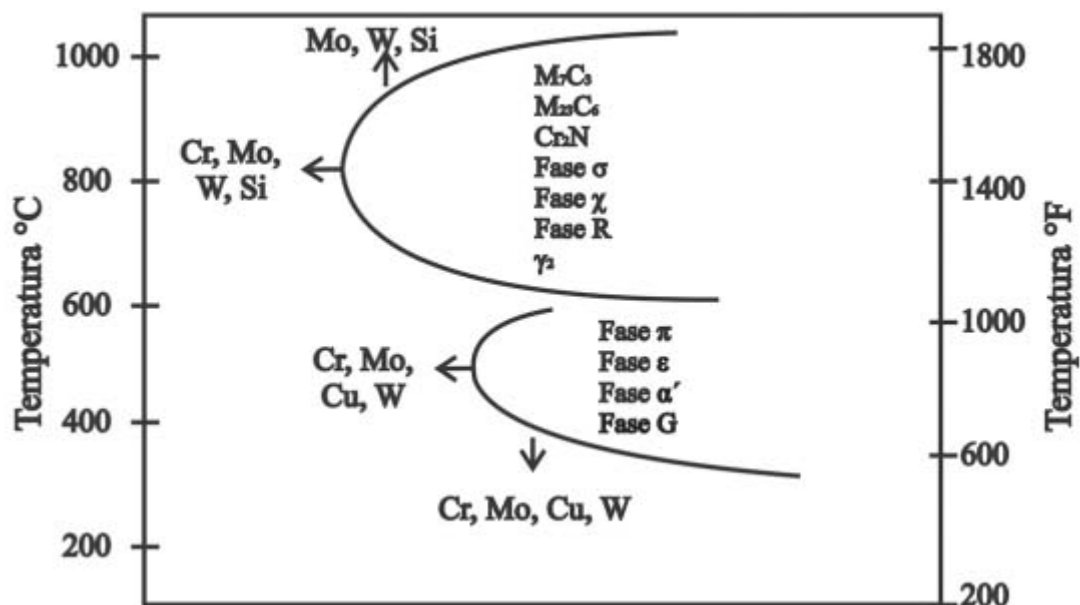


Figura 2-7 – Diagrama de precipitação de fases secundárias nos aços inoxidáveis duplex (LIPPOLD; KOTECKI, 2005)

Os aços inoxidáveis duplex apresentam fenômenos de fragilização em determinadas temperaturas, sendo indicada uma temperatura de serviço ideal abaixo de 300 °C. Além disso, cuidados especiais devem ser tomados nas operações de fabricação que envolva elevação de temperatura. (ASTM A370, 2014)

Verifica-se também que segundo (ASTM A370, 2014):

- Fragilização por fase sigma: ocorre entre 600°C a 1000°C, sendo mais crítica entre 700°C a 900°C.
- Precipitação de carbonetos de cromo: ocorre entre 600°C e 950°C.
- Fragilização a 475 °C: ocorre quando se trabalha com o AID em elevadas temperaturas, sendo mais rápida a 475°C, porém pode ocorrer em temperaturas mais baixas, como 300°C, para longos períodos de exposição. Esse mecanismo ocorre quando a ferrita se decompõe em duas fases, uma rica em cromo ( $\alpha'$ ) e outra pobre ( $\alpha$ ) que se precipitam.

- Precipitação de nitretos de cromo na ferrita: a faixa usual de precipitação ocorre entre 700°C e 900°C.
- Formação de austenita secundária: pode ocorrer acima de 600°C.

#### 2.4.2 Fases Secundárias

Os AID e AISD como dito anteriormente possuem uma fase ferrítica muito instável devido a alta taxa de difusão dos elementos que possui. Portanto, podem surgir várias fases secundárias nestes aços, as quais modificaram as propriedades dos mesmos. A Tabela 2-2 - Principais características cristalográficas das fases presentes em AID e AISD (PADILHA et al., 2007) apresenta as principais fases secundárias dos AID e AISD.

Tabela 2-2 - Principais características cristalográficas das fases presentes em AID e AISD (PADILHA et al., 2007)

Fase	Fórmula química	Estrutura cristalina	Temperatura de precipitação °C
<b>Sigma (<math>\sigma</math>)</b>	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	Tetragonal de Corpo Centrado	600-1000
<b>Nitreto de cromo</b>	$Cr_2N$	Hexagonal	700-1000
<b>Nitreto de cromo</b>	$CrN$	Cúbica	
<b>Chi (<math>\chi</math>)</b>	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	Cúbica de Corpo Centrado	700-900
<b>Carboneto</b>	$M_7C_3$		950-1050
<b>Carboneto</b>	$M_{23}C_6$	Cúbica de Face Centrada	550-950
<b><math>\alpha'</math></b>		Cúbica de Corpo Centrado	350-750



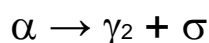
<b>Austenita secundária</b>	$\gamma_2$	Cúbica de Face Centrada	600-1000
-----------------------------	------------	-------------------------	----------

#### 2.4.2.1 Fase Sigma ( $\sigma$ )

A precipitação da fase sigma pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex. A precipitação deste intermetálico Fe-Cr-Mo, de estrutura tetragonal, com 30 átomos por célula unitária, provoca perda de tenacidade e resulta em uma matriz empobrecida de cromo e molibdênio (SEDRIKS, 1996; PADILHA et al., 2007)

Nos aços austeníticos, a precipitação geralmente requer centenas ou mesmo milhares de horas e geralmente a fração volumétrica precipitada é inferior a 5%. A precipitação pode ser representada por uma reação comum de precipitação:  $\gamma \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ , onde  $\gamma_2$  é uma austenita empobrecida de cromo e molibdênio se comparada com a austenita original. A precipitação ocorre predominantemente nos contornos de grãos (PADILHA et al., 2007).

A fase sigma aparece em vários sistemas binário, ternários e quaternários, tais como Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni-Mo. Por ser uma fase rica em cromo e molibdênio provoca o empobrecimento desses elementos nas regiões vizinhas, tornando essas regiões mais susceptíveis à formação de pites. Forma-se por resfriamento contínuo e lento a partir de 1.000°C ou por exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1.000°C sendo mais rápida na faixa de 700°C a 900°C por meio da reação eutetóide (KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999; TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005; ESCRIBA et al., 2009; PARDAL et al., 2013):



Onde a ferrita ( $\alpha$ ) decompõe-se em fase sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ) com disposição lamelar ou então divorciada. A decomposição  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$  ocorre, pois o cromo e o molibdênio, em determinadas temperaturas são mais estáveis na forma

$(Cr,Mo)_x(Ni,Fe)_y$  do que em solução sólida substitucional. A formação da fase  $\sigma$  deixa a matriz ferrítica empobrecida de Cr e Mo e como há Ni dissolvido a fase austenítica torna-se mais estável ocorrendo uma transformação isotrópica da matriz de ferro:  $\alpha \rightarrow \gamma$ . (CHEN et al., 2002; TAVARES et al., 2006; PADILHA et al., 2007; ESCRIBA et al., 2009; POHL et al., 2013)

A formação de fase sigma dá-se inicialmente ao longo das interfaces ferrita/austenita e/ou nos contornos de grãos ferrita/ferrita e cresce para o interior do grão de ferrita até praticamente o consumo total, conforme ilustrado pela Figura 2-8 (PADILHA et al., 1999, 2007; KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999; POHL et al., 2013)

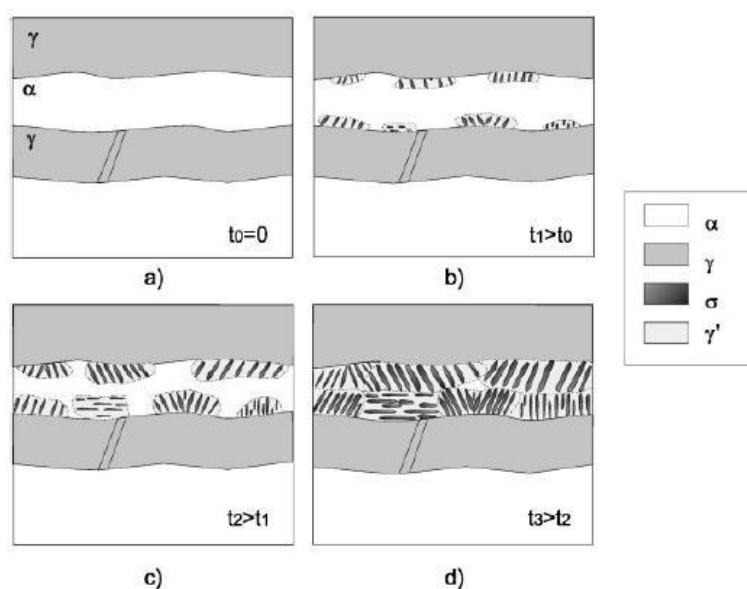


Figura 2-8 - Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita (PADILHA et al., 2007)

A fase sigma se precipita inicialmente como um filme na interface austenita/ferrita. Em temperaturas da ordem de 700°C a 800°C, este filme se torna mais espesso, até a formação da austenita secundária na frente de crescimento, permitindo a cooperação para o crescimento eutetóide lamelar. Para altas temperaturas o movimento para o crescimento cooperativo é mais difícil, porque isso implicaria no consumo do potencial termodinâmico para formar a interface sigma/austenita. Além disso, em altas temperaturas os átomos podem difundir-se por distâncias maiores, o que favorece a formação de partículas maciças e isoladas de fase sigma, ou seja,

uma reação eutetóide divorciada (KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999; MAGNABOSCO, 2009)

A 850°C, a fase sigma pode ser formada por três diferentes mecanismos: nucleação e crescimento a partir da ferrita inicial, decomposição eutetóide da ferrita que também forma a austenita secundária e formação a partir da austenita após o consumo total da ferrita inicial (MAGNABOSCO, 2009).

A fase sigma é extremamente dura, frágil, não magnética, apresenta uma estrutura tetragonal complexa e causa fragilização quando precipitada na estrutura de um material. Devido à fragilidade da fase sigma, a tenacidade e a ductilidade do material são fortemente reduzidas por pequenos teores desta (PADILHA et al., 1999; KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999; POHL et al., 2013).

Devido à variação da fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de exposição ao tratamento isotérmico do AID, é possível prever que o aumento da dureza se deve à presença de fase sigma. A morfologia da fase sigma precipitada muda conforme a temperatura de envelhecimento, como mostrado na Figura 2-9. Em temperaturas de precipitação menores que 750°C, uma estrutura tipo coral da fase sigma pode ser encontrada (Figura 2-9 c). A quantidade de núcleos de fase sigma, no início da precipitação é bastante elevada, dependendo de curtas distâncias de difusão em baixas temperaturas de precipitação. Sendo assim, uma velocidade menor de difusão causa alta supersaturação local e leva a uma alta densidade de precipitados. Um comportamento diferente de precipitação pode ser observado em temperaturas acima de 950°C (Figura 2-9 a). A fase sigma é maior e mais compacta a estas temperaturas e a ligação entre os cristais da fase sigma fraca, resultante de uma menor força motriz para a nucleação, mas uma alta taxa de difusão em temperaturas elevadas. (POHL et al., 2013)

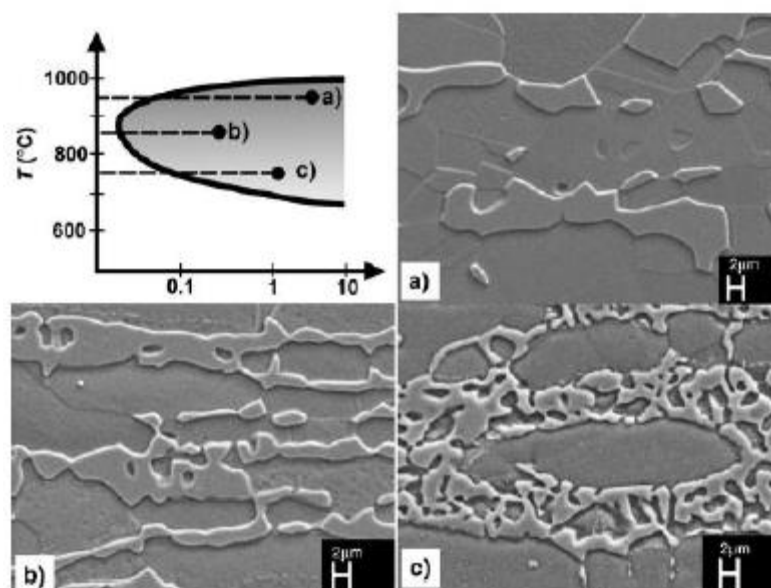


Figura 2-9 - Morfologia da fase sigma em função da temperatura de recozimento (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C (POHL et al., 2013)

#### 2.4.2.2 Fase Chi ( $\chi$ )

A fase Chi ( $\chi$ ) é formada quando exposta a temperaturas entre 700°C e 900°C e apresenta as mesmas características que a fase  $\sigma$ , que são diminuição da tenacidade ao impacto e da resistência à corrosão (POHL et al., 2007; ESCRIBA et al., 2009).

Ela apresenta grande similaridade a fase  $\sigma$ , tanto que surgem simultaneamente, porém em menor fração volumétrica, o que se deve ao fato de possuir uma concentração muito maior de Cr e Mo, quando comparada a fase sigma. A austenita secundária ( $\gamma_2$ ), pobre em Mo e Cr, também, forma-se simultaneamente com esta fase (PADILHA et al., 2007; ESCRIBA et al., 2009).

#### 2.4.2.3 Nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ e $\text{CrN}$ )

Uma forma de aumentar a resistência à corrosão em meios ricos em cloretos nos AID e nos AISD, é adicionando nitrogênio nas ligas. Porém, a adição de nitrogênio

lea a precipitação de Cr<sub>2</sub>N em temperaturas entre 700°C e 900°C. (SHEK et al., 1997; POHL et al., 2007). Nitreto de cromo pode ser formado intergranulamente na ferrita como resultado da supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o processo de resfriamento, ou intergranulamente na interface ferrita-ferrita e ferrita-austenita em tratamentos isotérmicos. (SHEK et al., 1997; LEE et al., 1999; MAGNABOSCO, 2009). Sua formação causa corrosão por pites como resultado do empobrecimento de cromo localizado. Em aços duplex geralmente são encontrados Cr<sub>2</sub>N e raramente a presença de CrN é mencionada (SHEK et al., 1997). A presença de nitretos de cromo pode atuar como um local de nucleação de outras fases durante o tratamento de recozimento. (RAMÍREZ LONDOÑO, 2002)

#### **2.4.2.4 Carbonetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>**

A formação de carbonetos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> ocorre entre temperaturas de 950°C e 1050°C, enquanto que os precipitados de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> surgem entre 650°C e 950°C. Ambos localizam-se, preferencialmente, entre os contornos da austenita e da ferrita. Por possuírem alto teor de Cr, podem gerar corrosão intergranular devido ao empobrecimento de Cr nas zonas vizinhas (EVANGELISTA et al., 2013)

#### **2.4.2.5 Austenita Secundária (Y<sub>2</sub>)**

A austenita secundária formada na reação eutetóide é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita original e isso causa uma queda considerável na resistência à corrosão do aço (RIBEIRO; SANTOS, 2009; MAGNABOSCO, 2009).

Durante a precipitação da fase  $\sigma$ , o cromo é absorvido e o níquel é rejeitado para regiões adjacentes dentro da ferrita, portanto, a formação de Y<sub>2</sub> é possível em regiões adjacentes as regiões empobrecidas de cromo (enriquecidas de níquel) dentro da fase ferrita (SHEK et al., 1997).

O aumento da temperatura da recozimento de 1.050°C a 1.250°C favorece a precipitação de austenita secundária intergranular Y<sub>2</sub> nos estágios iniciais do

envelhecimento e o atraso na formação da fase  $\sigma$  por causa da diluição dos elementos formadores de  $\sigma$  na região da ferrita, e a remoção do número de contornos de grãos que são sítios preferenciais para a precipitação (BADJI et al., 2008)

#### **2.4.2.6 Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )**

A austenita secundária formada na reação eutetóide é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita original e isso causa uma queda considerável na resistência à corrosão do aço (RIBEIRO; SANTOS, 2009; MAGNABOSCO, 2009).

Durante a precipitação da fase  $\sigma$ , o cromo é absorvido e o níquel é rejeitado para regiões adjacentes dentro da ferrita, portanto, a formação de  $\gamma_2$  é possível em regiões adjacentes as regiões empobrecidas de cromo (enriquecidas de níquel) dentro da fase ferrita (SHEK et al., 1997).

O aumento da temperatura de recozimento de 1.050°C a 1.250°C favorece a precipitação de austenita secundária intergranular  $\gamma_2$  nos estágios iniciais do envelhecimento e o atraso na formação da fase  $\sigma$  por causa da diluição dos elementos formadores de  $\sigma$  na região da ferrita, e a remoção do número de contornos de grãos que são sítios preferenciais para a precipitação (BADJI et al., 2008)

### **2.5 Corrosão**

Corrosão é definida como um ataque destrutivo e não intencional de um metal por ação química, eletroquímica ou física do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). Estima-se que aproximadamente 5% do Produto Interno Bruto (PIB) das nações industrializadas são gastos na prevenção, manutenção e substituição de produtos perdidos ou contaminados por reações de corrosão (CALLISTER et al., 2009; GENTIL, 2011).

Falhas causadas por corrosão são relatadas desde a antiguidade, além de gerarem perdas econômicas de forma direta ou indireta, bem como problemas ambientais e riscos a saúde e segurança de pessoas, dependendo da situação e forma que ocorram. No entanto, se entendermos suas interações com o ambiente a que são submetidos, e tomar as devidas precauções, à degradação dos materiais pode ser controlada ou suprimida, tempo suficiente para que atendam suas necessidades. Assim, com o advento de novas tecnologias e materiais novos problemas relacionados à corrosão e seu controle surgem, mas as soluções dependem muitas vezes de aplicação de aspectos da química, eletroquímica, física, metalurgia e que nem sempre estão ao alcance de quem inicialmente enfrenta os problemas. (TALBOT, 1997; GENTIL, 2011)

O uso de ensaios laboratoriais para averiguação da qualidade do produto acabado é de suma importância, pois, muitas vezes simulam as condições que alguns equipamentos estarão submetidos. Condições tais como temperatura de operação e meios agressivos.

### **2.5.1 Corrosão Intergranular**

A corrosão intergranular acontece quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grão. Observando-se que os grãos vão sendo destacados a medida que a corrosão se propaga.

Vários estudos sobre a sensibilização nos aços inoxidáveis apontam a ideia de que o mecanismo do ataque intergranular em ambos os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos derivam de um mesmo fenômeno básico. O empobrecimento em cromo da matriz em regiões adjacentes aos precipitados formados nos contornos de grão como, por exemplo, carbonetos e nitretos. (SEDRIKS, 1996; GENTIL, 2011)

Nos aços inoxidáveis a corrosão intergranular ocorre devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, devido a precipitação neste local de carbonetos de cromo. Os átomos de cromo desta região, que se encontravam presentes na solução sólida no aço, difundem-se para regiões de

maior energia, neste caso os contornos de grão onde são formados os carbonetos, diminuindo a resistência à corrosão nesses locais (WOLYNEC, 2003).

Esse fenômeno descrito anteriormente é chamado de sensitização e depende do teor de carbono do aço inoxidável e do tempo que ele é exposto à determinada temperatura (GENTIL, 2011).

A sensitização nos AID's pode ser entendida pela, que mostra um contorno de grão entre austenita/ferrita. A Figura 2-10 ilustra o teor de cromo ao longo dos grãos. Percebe-se que o teor de cromo entre o carboneto ( $M_{23}C_6$ ) e a ferrita é menos acentuado. Isso ocorre devido à difusão do cromo ser 100 vezes mais rápida na ferrita do que na austenita, e isso faz com que o carboneto cresça mais rápido dentro da ferrita (SEDRIKS, 1996).

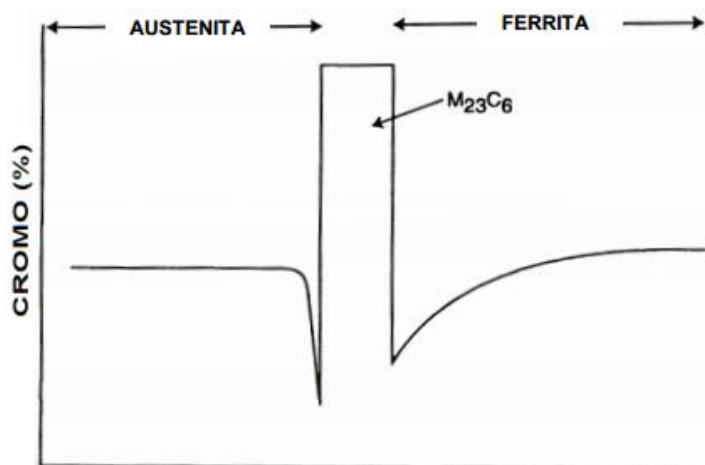


Figura 2-10 - Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto  $M_{23}C_6$ . (SEDRIKS, 1996)

Como dito anteriormente devido aos efeitos térmicos que o material é submetido durante algum tipo de processo de fabricação, ou até mesmo em um processo de soldagem, o material pode sofrer algumas modificações microestruturais locais. No tratamento térmico, o aquecimento resulta na modificação da natureza das fases ou de suas composições, que é o caso da formação das fases deletérias dos aços inoxidáveis.



Um aço inoxidável não sensibilizado terá sua camada passiva protetora eficiente durante certo tempo, caso lhe seja imposto um determinado potencial eletroquímico antes do cotovelo da curva de polarização anódica. Caso o aço esteja sensibilizado as regiões empobrecidas em cromo irão nuclear a ruptura da passividade rapidamente, sendo detectável uma elevada corrente de corrosão. (WOLYNEC, 2003)

Mesmo que no material a alteração na composição química não seja suficiente para eliminar totalmente a capacidade de formação da camada passiva, verifica-se que existe uma corrente de corrosão devido à diferença de potencial ocasionada pelas características diferentes dos materiais.

A determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços austeníticos pode ser feita por meio da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética, mais conhecida como EPR, podendo ser de ciclo simples e ciclo duplo, na seção 2.6 iremos discutir um pouco mais sobre essas técnicas.

### **2.5.2 Corrosão por Pites**

A corrosão em meio aquoso é a principal causa de deterioração de equipamentos e instalações industriais, cerca de 80% dos casos de deterioração por corrosão são de natureza eletroquímica. A criticidade da corrosão é definida pela avaliação da sua forma, intensidade e extensão da área atingida, sendo a forma de corrosão por pite a mais severa (MARIANO et al., 2006).

A corrosão por pites é um tipo de ataque muito localizado, onde a destruição é confinada a pequenas áreas, da ordem de milímetros quadrados ou menos, resultando em pequenos furos que penetram o metal, enquanto que as outras partes de sua superfície permanecem passivas. O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos no meio, na maioria dos casos o íon cloreto é um dos mais agressivos e o mais abundante na natureza. O potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem é definido como potencial de pite e convencionou-se que o seu valor é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial. O potencial de pite é

influenciado pela composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga e do tratamento superficial. O significado físico do potencial de pite é o potencial eletroquímico a partir do qual o filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é quebrado localmente e o aço inoxidável fica exposto ao meio corrosivo. Quanto maior for esse valor, mais difícil será a perfuração local do filme protetor, e conseqüentemente maior a resistência à formação do pite. Os pites no aço inoxidável geralmente são afastados entre si e a maior parte da superfície é passiva. Entretanto a velocidade de propagação do pite é muito rápida (MARIANO et al., 2006; MARTINS; CASTELETTI, 2009)

A corrosão em água do mar profunda é caracterizada por baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , microorganismos e alta concentração de sais dissolvidos. A corrosão por pites é muito comum em água do mar e de difícil controle (MARIANO et al., 2006; PICON et al., 2010).

A ocorrência de formação dos pites é de difícil detecção devido ao pequeno tamanho que eles apresentam, requerendo um tempo razoável para a sua visualização, ocorrendo em locais de defeitos que podem ter sido originados pelo rompimento do filme protetor sobre a superfície do metal, por descontinuidades mecânicas e ainda por heterogeneidades microestruturais. Nesse período de tempo, necessário para a formação e crescimento dos pites, é suposto que várias reações anódicas e catódicas ocorram, ocasionando a dissolução do metal (PICON et al., 2010).

## **2.6 Técnicas Eletroquímicas de Corrosão**

### **2.6.1 Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR)**

As técnicas de Reativação Potenciodinâmica são rápidas, não destrutivas e respondem a efeitos combinados de certo número de fatores que influenciam nas propriedades do material, além de serem suficientemente sensíveis para detectar mudanças na estrutura pós tratamento térmico (ČÍHAL; ŠTEFEC, 2001).

O levantamento de curvas de polarização anódica é um método eletroquímico que tem sido utilizado para distinguir materiais sensibilizados de não sensibilizados assim como para quantificar o grau de sensibilização (ZANETIC; ALONSO-FALEIROS, 2001).

O desenvolvimento desta técnica Single loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (SL-EPR) surgiu por volta de 1974 por Clarke e pesquisadores (ČÍHAL e ŠTEFEC, 2001). O procedimento para realização deste teste é referenciado pela norma ASTM G108, onde se trata de ensaios feitos em aços inoxidáveis austeníticos 304 ou 304L. Esta norma porém tem sido utilizada para ensaios de outros aços inoxidáveis com sucesso (AMORIM, 2013).

Uma de suas inúmeras vantagens é que ela se presta a análise não destrutiva no local do ensaio. Medições EPR tendem a se concentrar nos modos de ciclo duplo (Double loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation DL-EPR) e/ou simples (SL-EPR) como técnica utilizada para estabelecer a resistência dos aços inoxidáveis e ligas a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão. Também é possível estudar a precipitação nos contornos de grãos e outras alterações locais da estrutura e composição da liga. Pelo teste EPR, a amostra e/ou o objeto de campo a ser estudado (eletrodo de trabalho) é testado em soluções ácidas, na maioria das vezes constituídos por uma mistura de ácido sulfúrico (0,01-5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e tiocianato de potássio (0,001-0,1M KSCN) (ČÍHAL; ŠTEFEC, 2001).

Devido à rapidez e aos resultados satisfatórios, estes ensaios tornaram-se comuns em pesquisas. Os ensaios eletroquímicos são realizados com ajuda de um potenciostato, o qual permite impor e/ou medir potencial e corrente no sistema metal/eletrólito de interesse. Tal sistema proporciona uma curva de polarização, cuja relação entre potencial e corrente, é uma representação prática muito usada (AMORIM, 2013).

O ensaio DL-EPR tem a vantagem de ser independente do acabamento superficial. Este teste foi usado pela primeira vez para aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, a melhor vantagem desta técnica é que ela obtém um valor quantitativo do

grau de sensitização ao invés de apenas uma apreciação qualitativa com ataque metalográfico (LOPEZ et al, 1997).

O método DL-EPR também apresenta melhor reprodutividade que o SL e é mais sensível na determinação de baixos graus de sensitização, apresentando boa correlação com as estruturas “mistas” e “degraus”, obtidas após ataque com ácido oxálico (ASTM A262-10 prática A) para o caso dos aços austeníticos.

Neste trabalho será utilizada a técnica DL-EPR, conforme descrito na seção a seguir.

#### **2.6.1.1 DL-EPR**

O emprego da polarização anódica no ensaio dispensa um polimento mais acurado da amostra, sendo suficiente o polimento com lixa até a grana 100, enquanto no ensaio de ciclo simples o polimento requerido é até a pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra e, além disso, ela dissolve as inclusões não metálicas que podem induzir a corrosão por pite.

O ensaio consiste em polarizar anodicamente, a partir do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), a amostra até um potencial onde o material encontra-se passivo com uma taxa de varredura constante  $V.s^{-1}$ . Uma vez atingindo este potencial a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão no sentido reverso. Neste teste, a reativação a partir de um potencial de passivação é precedida por uma polarização anódica. Como resultado, se o material estiver sensitizado, dois picos de densidade de corrente anódica podem ser obtidos: um de ativação,  $I_a$ , e outro de reativação,  $I_r$  como mostrado na Figura 2-11.

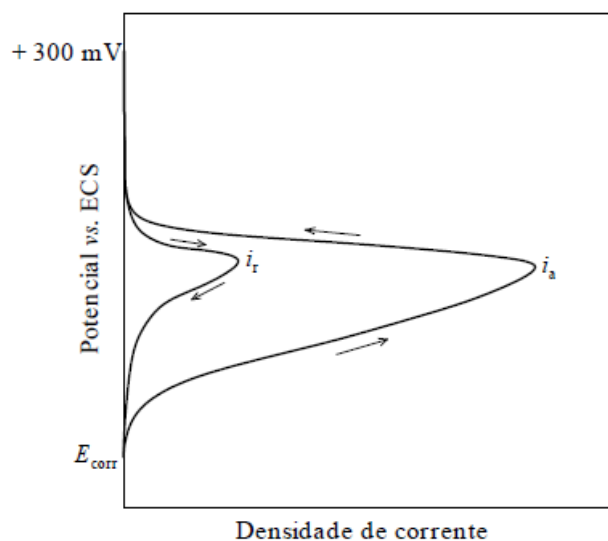


Figura 2-11 - Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado. (WOLYNEC, 2003)

## 2.6.2 Polarização Potenciodinâmica

A nucleação do pite se dá pela ruptura do filme protetor (passivo) na superfície da peça metálica. A corrosão ocorre num dado meio em potencial de eletrodos iguais ou superiores a um determinado potencial conhecido como potencial de pite ( $E_p$ ). Através do valor deste potencial, assim como conhecendo a dependência deste com as diversas variáveis do metal e do meio, torna-se possível estudar a susceptibilidade à corrosão localizada. O potencial de pite pode ser determinado através de técnicas de polarização eletroquímica, sendo as mais comuns as técnicas potenciodinâmica (curva de polarização anódica) e potenciostática. (TUTHILL; AVERY, 1993; WOLYNEC, 2003; GENTIL, 2011)

Na técnica potenciocinética ou potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização a partir de certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão  $E^*$  ou OCP) e com uma velocidade de varrimento padronizada. Por se tratar de metal passivo, como é o caso dos aços inoxidáveis duplex, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena ( $A/cm^2$ ) e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 2-12 (WOLYNEC, 2003)

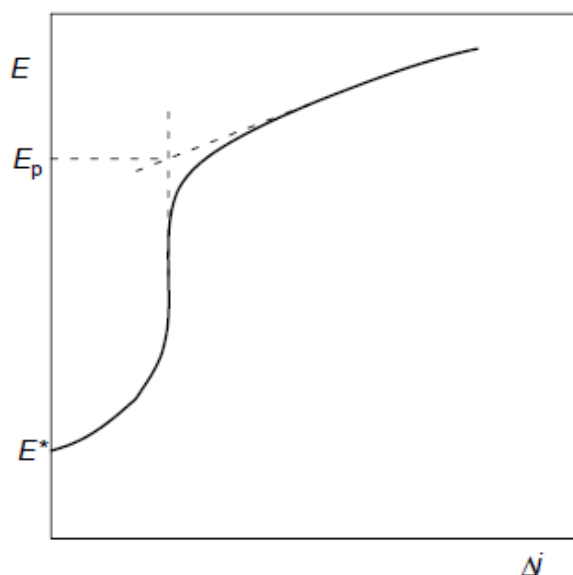


Figura 2-12 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potencio cinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite  $E_p$ . (WOLYNEC, 2003)

O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. (WOLYNEC, 2003)

Devido à sua simplicidade, esta técnica tem sido a preferida na determinação do potencial de pite. Contudo, em alguns casos, mesmo ocorrendo a corrosão por pite, não se observa o aumento brusco da densidade de corrente o que torna a determinação desse potencial extremamente difícil ou mesmo impossível. Nesses casos, tem-se em geral um contínuo e não brusco aumento da densidade de corrente desde o potencial em que se iniciou o levantamento da curva de polarização até o provável potencial de pite. Além disso, tem-se argumento também que, devido à inércia do processo de varrimento de potencial, o potencial de pite medido por esse método é normalmente maior do que o seu valor verdadeiro (WOLYNEC, 2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho o material estudado é designado pela *Unified Numbering System* (UNS) como o aço inoxidável duplex UNS S31803, o qual também possui o nome comercial de SAF2205. A composição química do material estudado fornecido pelo fabricante é mostrada na Tabela 3-1 (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005).

Tabela 3-1 - Composição química (em percentual de peso) do aço UNS S31803

%Cr	%Ni	%Mo	%N	%C (máx.)	%Si (máx.)	%Mn (máx.)
22,5	5,74	3,2	0,16	0,018	0,35	1,42

O PRE calculado de acordo com a composição química do material foi de 34.

Na condição sem tratamento térmico possuía microestrutura composta de 55% de austenita (45% de ferrita) e com as propriedades mecânicas mostradas na Tabela 3-2. (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005)

Tabela 3-2 - Propriedades mecânicas UNS S31803 em estudo.

HV	E <sub>Charpy</sub> (J) <sup>a</sup>	$\sigma_{L.E.}$ (Mpa)	$\sigma_{L.R.}$ (Mpa)
264	25,3	5,44	2,44

<sup>a</sup> Peças em tamanho reduzido (2,5 mm)

As amostras utilizadas neste trabalho são as mesmas estudadas no artigo de (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005) onde as chapas do aço estudado foram cortadas 58 x 13 x 4 (mm) e tratadas termicamente à 1300 °C por 30 minutos e resfriadas em diversas condições como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 3-3 - Tratamentos térmicos e identificação das amostras. (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005)

Amostra	Tratamento Térmico
A1	Tratada a 1300°C e resfriada a água
A2	Mesma que A1 + tratamento de recozimento (1000°C/1h, resfriada a água)
O1	Tratada 1300°C e resfriada ao óleo
O2	Mesma que O1 + tratamento de recozimento (1000°C/1h, resfriada a água)
AR1	Tratada a 1300°C e resfriada ao ar
AR2	Mesma que AR1 + tratamento de recozimento (1000°C/1h, resfriada a água)
FAR1	Tratada a 1300°C e resfriada ao forno até 1000°C e resfriada ao ar depois
FAR2	Mesma que FAR1 + tratamento de recozimento (1000°C/1h, resfriada a água)
F1	Tratada a 1300°C e resfriada ao forno até a temperatura ambiente
F2	Mesma que F1 + tratamento de recozimento (1000°C/1h, resfriada a água)

O objetivo do resfriamento em diferentes temperaturas era a obtenção de amostras com diferentes microestruturas. No trabalho de (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005) foi analisado o percentual de austenita presente após cada tratamento térmico e verificou que as amostras possuíam as porcentagens na Tabela 3-4:

Tabela 3-4 - Quantidade de austenita em cada amostra. (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005)

Amostra	% $\gamma$	Amostra	% $\gamma$
A1	17,1 $\pm$ 4,1	A2	59,8 $\pm$ 3,6
O1	27,6 $\pm$ 3,7	O2	58,6 $\pm$ 4,2
AR1	39,7 $\pm$ 9,6	AR2	58,0 $\pm$ 11,0
FAR1	55,4 $\pm$ 5,0	FAR2	59,8 $\pm$ 12
F1	60,5 $\pm$ 12	F2	56,3 $\pm$ 7,8



(TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005) fizeram a medição de dureza nas 5 condições analisadas antes e após o tratamento térmico de recozimento. O resultado é mostrado na Figura 3-1.

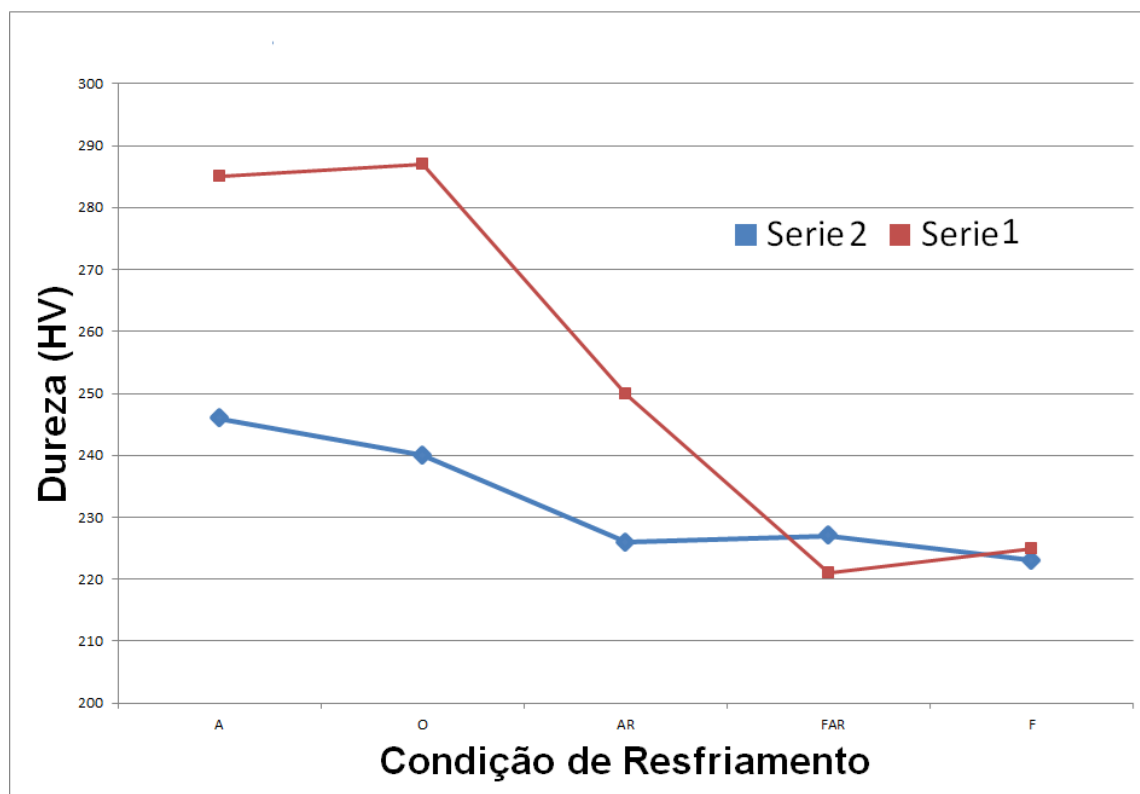


Figura 3-1 - Gráfico Dureza (HV) das amostras tratadas termicamente a 1300°C + Tratamento de Recozimento(TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005).

### 3.1 Preparação dos Corpos de Prova para Ensaios de Corrosão

Para a realização dos ensaios de corrosão as amostras recebidas foram divididas ao meio para obter um maior número de corpos de prova (CP's), ficando com as dimensões de 29 x 13 x 4 mm. Após a realização do corte das amostras elas foram embutidas com resina acrílica e ligadas a um fio para fechar circuito com o potenciostato para que os ensaios fossem realizados como mostra a Figura 3-2.



Figura 3-2 - Amostra embutida para ensaios de corrosão

Após este processo, as amostras eram lixadas de acordo com cada ensaio e tiveram sua área delimitada com diâmetro de 6 mm como mostra a Figura 3-3.

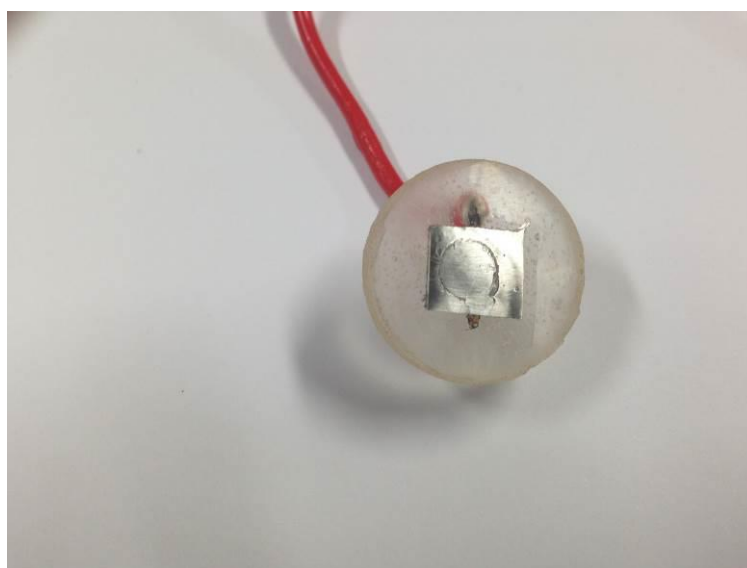


Figura 3-3 - Delimitação da área das amostras

### 3.2 Ensaio de Corrosão

Foram realizados dois tipos de ensaios de corrosão, a técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR) para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular e a polarização potenciodinâmica para avaliar a corrosão por pite. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), que possui um potenciostato digital Autolab do modelo PGSTAT 302N empregado nesse trabalho, com auxílio de uma célula eletroquímica para posicionamento dos eletrodos e retenção da solução, um computador para aquisição de dados e utilização do software NOVA.18 conforme pode ser observado na Figura 3-4.

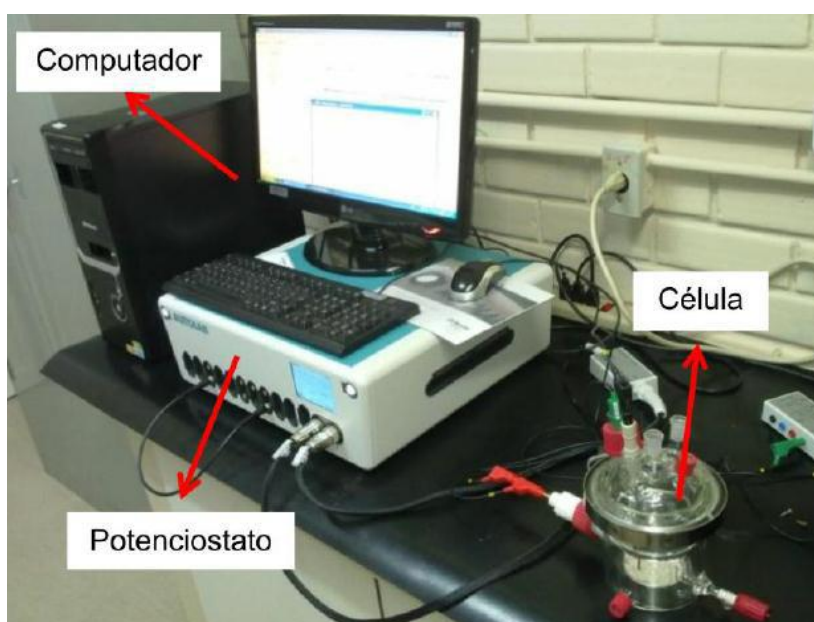


Figura 3-4 - Equipamentos utilizados para o ensaio de corrosão.

O potenciostato funciona acoplado a 3 eletrodos que são imersos dentro da célula eletroquímica junto com a solução de eletrólito como mostrado na Figura 3-5 : o eletrodo de trabalho (amostra de AID estudada), o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado – SCE) e o contra-eletrodo de platina conforme Figura 3-6. O eletrodo de referência fica contido no capilar de Luggin, que funciona como uma ponte salina, e deve ficar o mais próximo possível do eletrodo de trabalho (entre 1 e 2 mm), pois há um gradiente de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-

eletrodo, o que afeta o potencial do mesmo. A corrente imposta pelo potenciostato circula entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina através do eletrólito. (WOLYNEC, 2003) .

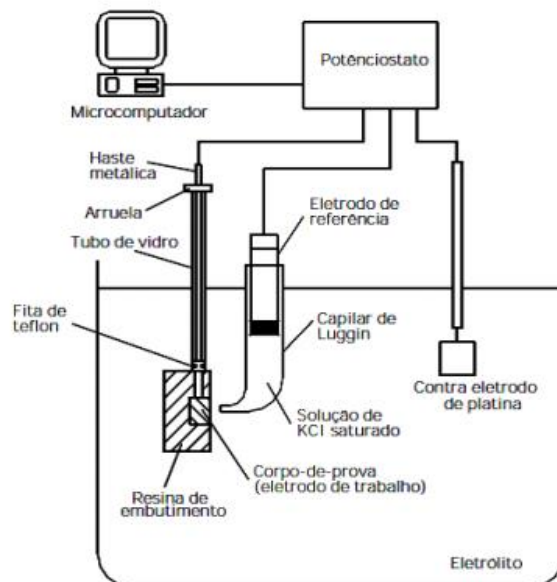


Figura 3-5 - Desenho esquemático de um ensaio eletroquímico enfatizando a célula eletroquímica. (ZANETIC; ALONSO-FALEIROS, 2001)

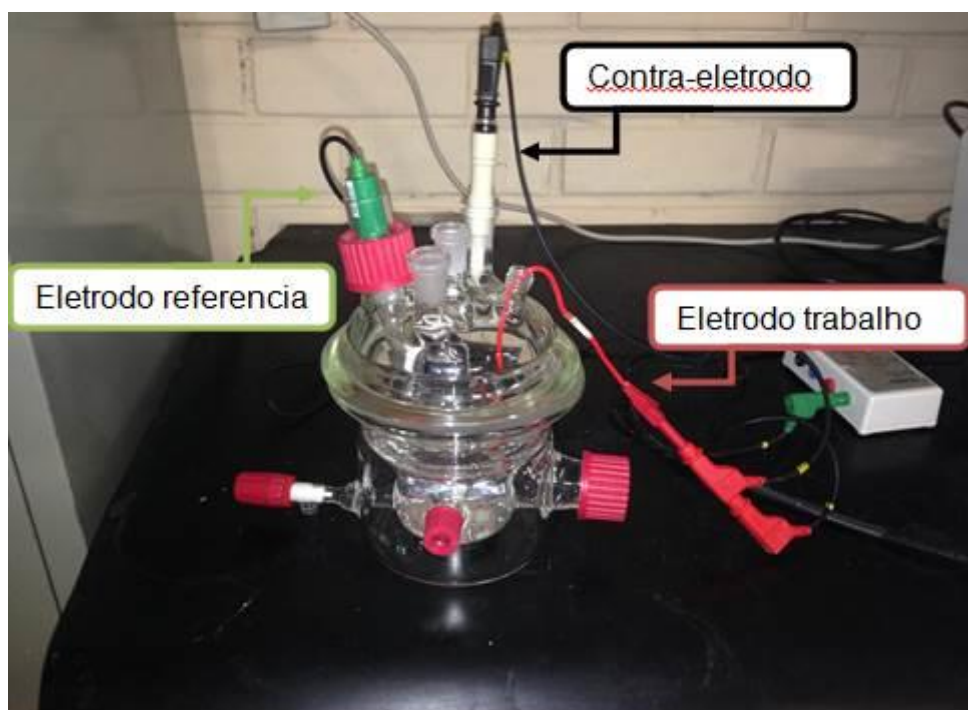


Figura 3-6 - Esquema da ligação célula eletroquímica.

### 3.2.1 Ensaios DL-EPR

Para a avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular foi feito o ensaio de DL-EPR no potenciostato AUTOLAB PGSTAT. As amostras foram lixadas até #500. A área ensaiada manteve-se próximo de 0,28 cm<sup>2</sup>, a qual foi limitada com esmalte incolor para evitar a corrosão por frestas.

Os ensaios de corrosão foram repetidos por três vezes em cada amostra. Após a célula eletroquímica estar preparada e devidamente conectada ao computador, o experimento tem início. A amostra fica imersa na solução por 30 minutos, tempo necessário para que o potencial de corrosão se estabilize. O último valor de potencial é adotado como sendo o potencial de corrosão ou OCP (Open Circuit Potential – Potencial de circuito aberto).

Após a determinação do OCP da amostra, o potenciostato começa a induzir uma polarização anódica na amostra com uma taxa de 1,67mV/s, até atingir um potencial de 750 mV maior que o OCP medido. Após atingi-lo, é feita a polarização reversa na direção catódica até o OCP novamente.

Estudos anteriores indicaram que o KSCN é o responsável pela destruição da camada passivadora do aço inoxidável, o que gera a reativação do mesmo quando a polaridade é invertida no processo (WU et al., 2001).

A solução utilizada foi a mesma que (TAVARES; TERRA; NETO; et al., 2005) utilizaram em seu trabalho para a avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular, sendo composta de:



Os ensaios foram realizados de forma aerada numa temperatura de 24°C com variação de 1°C para mais ou menos. Após os ensaios DL-EPR as amostras foram levadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais (LCSM) da Universidade Federal do

Espírito Santo (UFES), para analisar a superfície ensaiada.

### **3.2.2 Polarização Potenciodinâmica**

Para os ensaios de avaliação à corrosão por pite, a norma ASTM G61-83 foi consultada. O ensaio de polarização potenciodinâmica realizados foram feitos nas amostras que tinham suas áreas delimitadas em  $0,28 \text{ cm}^2$ , a taxa de varredura utilizada foi de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . Após a imersão de uma 1h e medição do OCP, a varredura foi realizada somente no sentido anódico e prosseguiram até que a corrente de  $5 \text{ mA/cm}^2$  fosse atingida sendo os dados plotados em um gráfico em escala logarítmica. A solução empregada nesse ensaio de 3,5%NaCl aerada. As amostras foram lixadas até #800 e o experimento foi realizado à  $24^\circ\text{C}$ , como é previsto pela norma (ASTM G61-83, 2003)

### **3.3 Avaliação Microestrutural**

#### **3.3.1 Microscopia Óptica**

As amostras foram cortadas e embutidas em baquelite seguidas de lixamento até grana 1200 e polidas com pasta de alumina com granulometria média das partículas de  $1 \mu\text{m}$ . Ataques eletrolíticos foram realizados em solução a 10% de ácido oxálico e KOH 12%. Para se executar os ensaios, as amostras foram ligadas em uma fonte de tensão e imersa na solução, no ataque feito com ácido oxálico durante 180 s sob um potencial de 3V, e no ataque feito com KOH com potencial de 3V durante 15 s ambos em temperatura ambiente. As fotos obtidas no microscópio óptico (MO) foram utilizadas para se fazer a uma análise dos precipitados e das fases presentes em cada amostra.

Para tais observações foi utilizado o microscópio óptico Nikon Eclipse MA200 do Laboratório TRICORRMAT da UFES com auxílio do software NIS-Elements D3.2

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV marca ZEISS, modelo EVO 40- UFES, Figura 3-7), operando em uma tensão de 20 kV para a observação das superfícies de cada corpo-de-prova.



Figura 3-7 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) UFES

Imagens foram geradas por elétrons secundários e retroespalhados que são utilizados para fazer análises de superfícies. Todas as amostras foram vistas após ensaios de corrosão DL-EPR.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Metalografia ataque Oxálico

#### 4.1.1 Amostras da Série 1

Quando os AIDs são submetidos a temperaturas superiores a 1100 °C, a austenita presente nele começa a se dissolver, e sua fração passa a ser mínima ou zero, próximo da sua temperatura de solidificação dependendo de sua composição (PADILHA et al., 1999). Quando aquecido a elevadas temperaturas e submetido a resfriamento rápido, a transformação da austenita em ferrita é limitada. (RAMIREZ et al., 2003).

Durante o resfriamento, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitretos de cromo. Quando recozidos, os AID retém quase todo o nitrogênio em solução sólida na austenita devido a maior solubilidade do N nessa fase do que na ferrita. (LIPPOLD; KOTECKI, 2005; BETTINI et al., 2013)

A austenita começa a se precipitar nucleando no contorno de grão ferrítico. A quantidade de austenita formada é função do tempo e temperatura, produzindo-se uma maior fração volumétrica de austenita nas velocidades de resfriamento menores. (SEDRICKS, 1996). Têmpera em água até a temperatura ambiente retém a fase ferrita ( $\delta$ ) supersaturada e torna a liga susceptível à precipitação de fases deletérias ao ser envelhecido pelo reaquecimento na região de interface  $\delta + \gamma$  (SOLOMON, 1983).

O ataque eletrolítico utilizado para revelar a microestrutura foi ácido oxálico 10%, com voltagem imposta de 3,0 V por 180 s, figura 5.1. Com o ataque, a ferrita ( $\alpha$ ) foi mais atacada e austenita se apresenta um pouco mais clara.

- Amostra A1 (1300°C e resfriada a água)



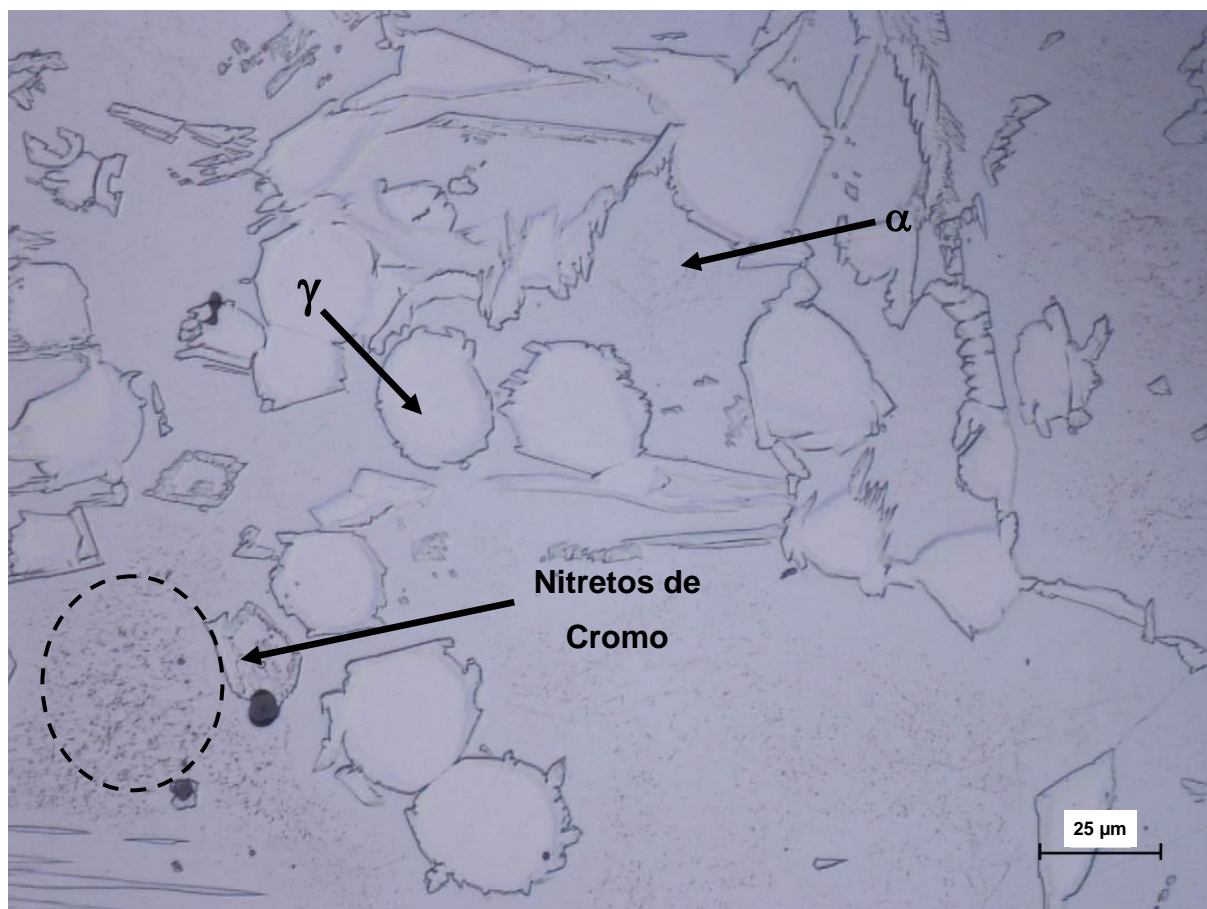


Figura 4-1 - Micrografia da amostra A1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

Como a quantidade de austenita formada está distante do valor de equilíbrio devido ao aquecimento em temperaturas superiores a 1100 °C e rápido resfriamento, praticamente todo o nitrogênio aparece em forma de precipitados na ferrita, devido ao baixo limite de solubilidade deste elemento na mesma. (MARTINS; CASTELETTI, 2009)

(GHOSH; MONDAL, 2008) fizeram tratamento térmico semelhante no mesmo aço e a quantidade de austenita presente nas amostras fosse menor (~3%) fazendo com que a ferrita ficasse com muitos elementos de ligas solubilizados, foi observado também a presença de nitretos. Esta ferrita presente nas amostras é altamente supersaturada em solutos como Cr e Mo. Os 3 % restantes de austenita retida estão presentes como pequenas ilhas ao longo dos contornos de grão da ferrita. A presença de ilhas arredondadas de austenita no contorno de grão produzida pela têmpera em água é relatada na literatura por (SOLOMON, 1983).

A microestrutura da amostra A1 apresentada na Figura 4-1 apresenta grãos equiaxiais de austenita em toda a amostra que se precipitou de diversas formas ao longo dos contornos de grão. A quantidade de austenita medida na amostra acima é a menor dentre as estudadas, porém continua superior à medida por (GHOSH; MONDAL, 2008) isso ocorreu devido a menor espessura da amostra estudada. Com o ataque ficou clara a presença de nitretos de cromo que foram formados devido a rápida velocidade de resfriamento que a amostra foi submetida. (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005)

- Amostra O1 (Tratada até 1300 °C e resfriada a óleo)

Com o resfriamento mais lento a quantidade de austenita formada é maior. Porém a microestrutura da amostra permaneceu parecida como a observada na amostra A1, onde a fase de austenita se formou de forma equiaxial ao longo dos contornos de grãos.

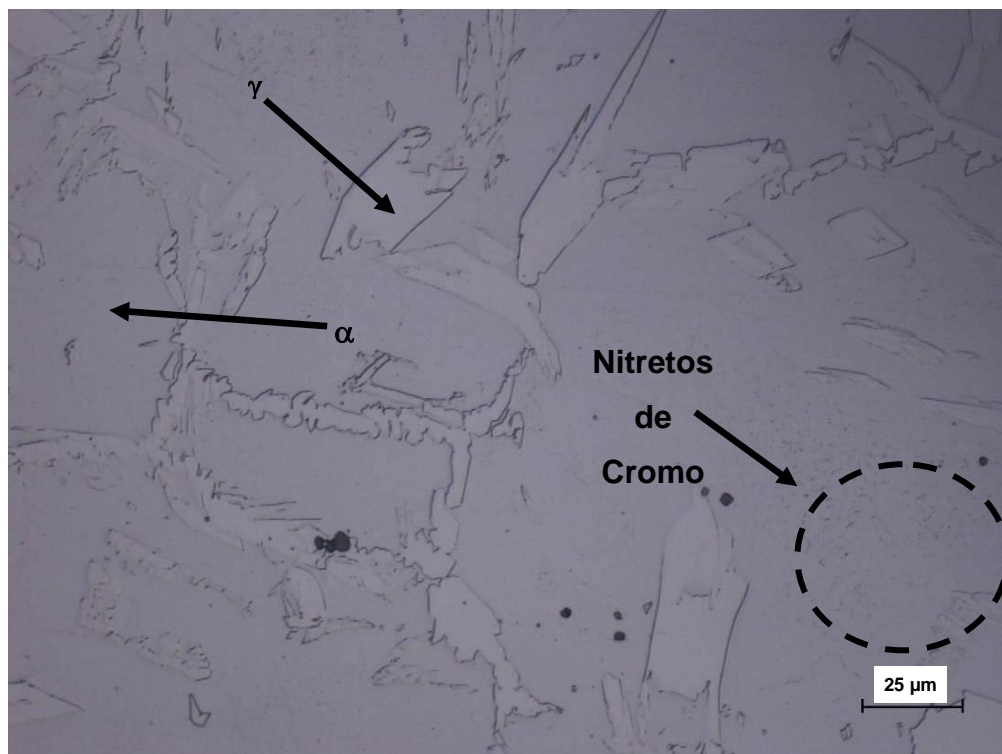


Figura 4-2 - Micrografia da amostra O1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

Com o aumento da quantidade de austenita presente na amostra  $27.6 \pm 3.7\%$ , a formação dessa fase ocorreu preferencialmente entre os contornos de grão, além disso, a quantidade de nitretos de cromo precipitados observados foi menor nessa amostra devido a menor taxa de resfriamento que ela foi submetida, tendo assim tempo maior para a dissolução parcial dos mesmos. A tendência era que a amostra possuísse uma susceptibilidade a corrosão intergranular inferior que a amostra A1

- Amostra AR1 (Tratada até  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e resfriada ao ar)

A amostra AR1 apresentou microestrutura semelhante às demais, porém com a formação de austenita com morfologia de Widmanstätten. Isso pode ser explicado porque em grãos da fase ferrita maiores existem relativamente poucos núcleos de austenita formados a elevadas temperaturas, fazendo com que durante o resfriamento em baixas temperaturas, estas regiões ficam supersaturadas, onde a austenita irá nuclear e crescer na forma de Widmanstätten no interior dos grãos ferríticos. (NUNES et al., 2011). Isso pode ser observado na Figura 4-3. Com a menor taxa de resfriamento a formação da austenita é mais pronunciada ficando em torno de  $39,7 \pm 9,6\%$ . Nessa amostra os nitretos encontram-se mais diluídos e quase não são notados na micrografia.

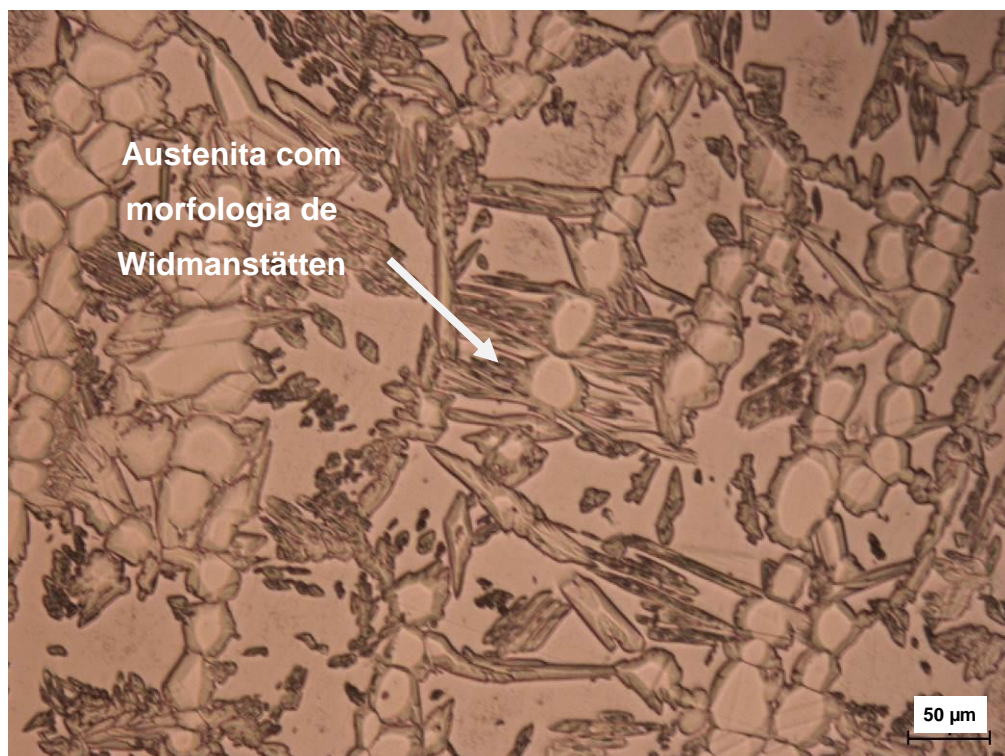


Figura 4-3 - Micrografia da amostra AR1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

- Amostras FAR1 (Tratada a 1300°C e resfriada ao forno até 1000°C e resfriada ao ar depois) e F1 (Tratada a 1300°C e resfriada ao forno).

Para essas amostras como o tempo de resfriamento é bem mais lento, a formação da austenita foi mais acentuada já que houve tempo suficiente para a dissolução da ferrita ocorrer e formar a austenita de forma equiaxial com grãos bem definidos como mostrado nas Figura 4-4 e Figura 4-5 abaixo. A quantidade de austenita formada nessa amostra foi de  $55.4 \pm 5.0$  % na amostra FAR1 e de  $60.5 \pm 12$  % na amostra F1, mostrando que quanto maior o tempo de resfriamento maior será a tendência de formação de austenita.

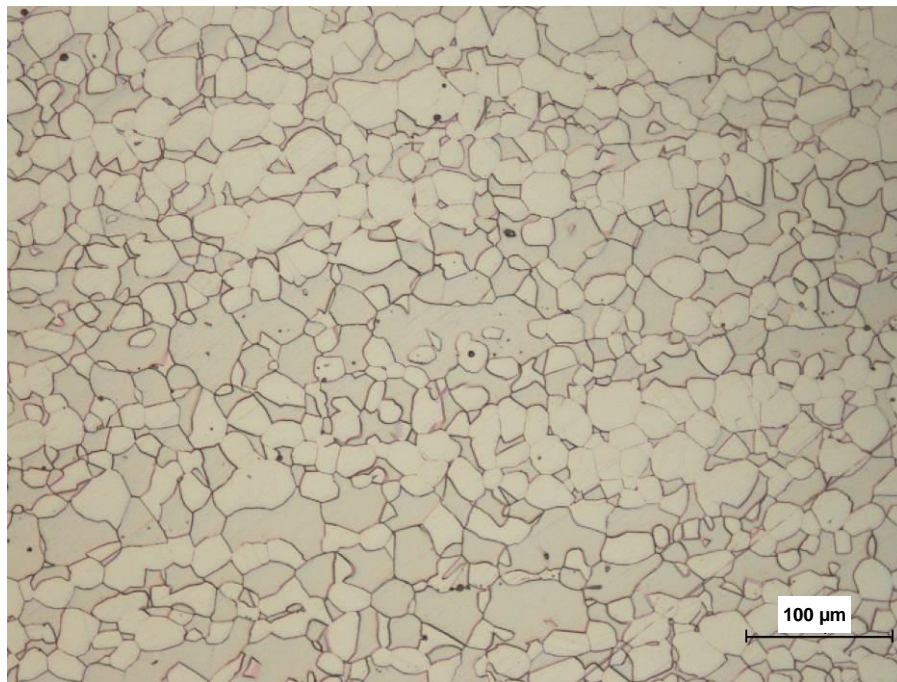


Figura 4-4 - Micrografia da amostra FAR1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

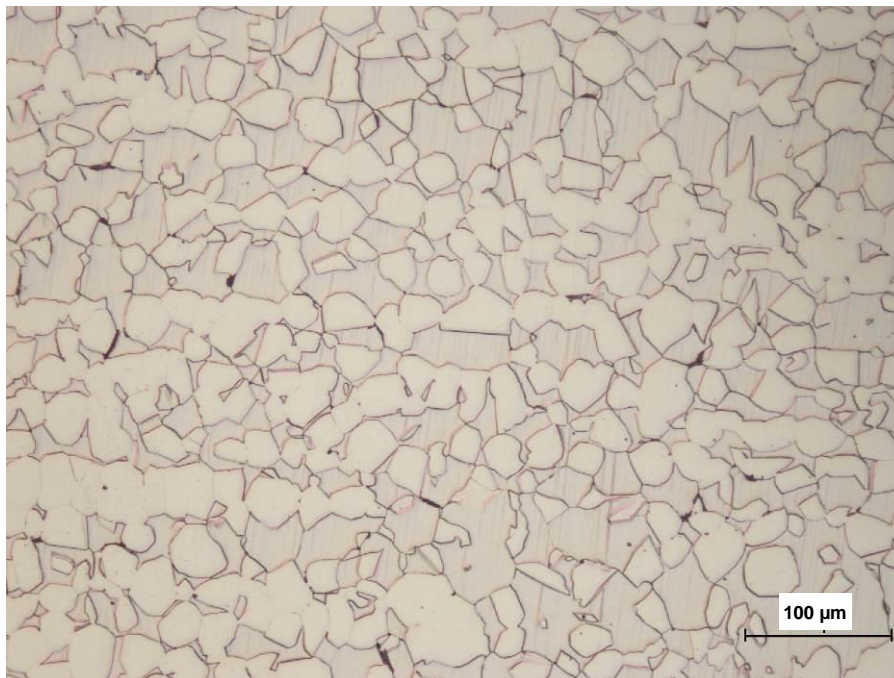


Figura 4-5 - Micrografia da amostra F1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

Além disso, como mostrado na medição de dureza feita por (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005), as amostras que apresentaram maior teor de austenita tiveram valores inferiores de dureza, o maior teor de austenita faz com que a ferrita apresente grãos menores.

#### 4.1.2 Amostras da Série 2

As amostras da série 2 foram primeiramente tratadas como as da série 1 e depois expostas a 1000 °C durante 1 hora sendo todas resfriadas em água. Esta condição favorece à formação de austenita. Com essa condição favorece a formação de austenita que em temperaturas inferiores a 1100 °C começa a surgir através da dissolução da ferrita. Esse tratamento de recozimento visa a equalização das fases presentes e a dissolução das fases intermetálicas como os nitretos de cromo  $Cr_2N$  e  $CrN$  (RIBEIRO; SANTOS, 2009).

As amostras que possuíam porcentagem de austenita inferior a 50% tiveram seus valores aumentados como mostrado na Tabela 3-4. As amostras com valores superiores a tiveram um decréscimo.

- Amostra A2 (Tratada a 1300°C e resfriada a água + tratamento de recozimento (1000°C/1h, resfriada a água)

A amostra A2 apresenta uma estrutura bem distinta da sua predecessora (A1), a quantidade de austenita aumentou  $59.8 \pm 3.6 \%$  e, além disso, os precipitados presentes foram parcialmente dissolvidos. A austenita foi formada na forma de lamelas no interior dos grãos de ferrita e em formas de ilha no contorno de grão de forma mais alongada, fazendo com que o tamanho de grão sofresse diminuição como mostrado na Figura 4-6



Figura 4-6 - Micrografia da amostra A2 atacada com oxálico 10% 3V 180s

Na Figura 4-7 pode ser observado que nos grãos maiores de austenita é ocorre a presença de uma fase distinta que durante a dissolução  $\alpha \rightarrow \gamma$ , pode ter sido formada  $\gamma_2$ , isso por que como a amostra anterior ao tratamento térmico de recozimento apresentava nitretos de cromo e o mecanismo de formação da ferrita é diferente na presença desses precipitados. (RAMIREZ et al., 2003)

Segundo (RAMIREZ et al., 2003) quando uma amostra sofre tratamento térmico posterior como o que as amostras da série 2 foram submetidas, existe um

mecanismo de precipitação de  $\gamma_2$  em que os nitretos agem promovendo o nitrogênio necessário para a transformação da ferrita em austenita e ao mesmo tempo como região de nucleação de  $\gamma_2$ . Isso explica a formação de  $\gamma_2$  em regiões que antes possuíam colônias de nitretos como mostrado em A1 durante o tratamento de recozimento.

(RAMIREZ et al., 2003) em seu trabalho diz que em condições de temperatura entre 1000 °C e 1100 °C são favoráveis para a dissolução de nitretos menores que fornecem o nitrogênio necessário para a formação de austenita, e ao mesmo tempo os maiores continuam sendo regiões de nucleação de  $\gamma_2$ .

Na Figura 4-7 pode ser observado que nos contornos de grão onde existiam colônias de nitretos foi formado austenita em torno deste, porém com o ataque de oxálico não foi possível distinguir a presença de austenita secundária.

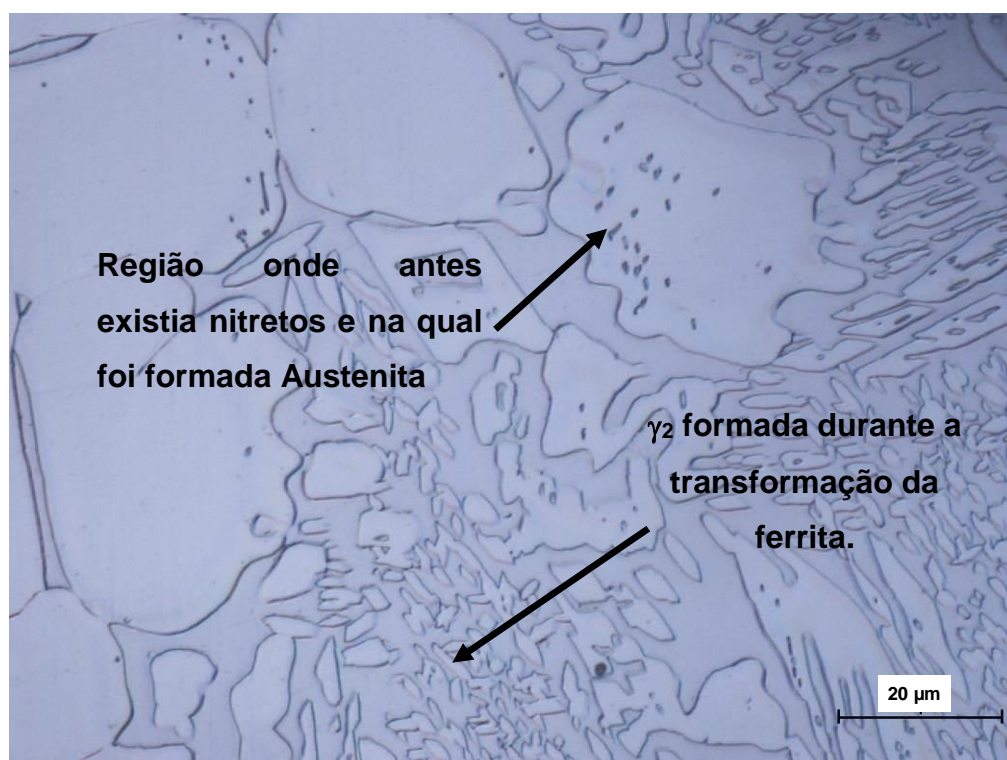


Figura 4-7 - Micrografia da amostra A2 atacada com oxálico 10% 3V 180s

- Amostra O2 (Tratada a 1300°C e resfriada a óleo + tratamento de recozimento (1000°C/1h, resfriada a água)

No trabalho de (GHOSH; MONDAL, 2008), durante o crescimento da austenita em tratamentos de envelhecimento a 900 °C houve um aumento de austenita secundária precipitada, isso porque os elementos de liga que estavam solubilizados na ferrita devem ser transferidos durante a formação da austenita, fazendo com que esses grãos fossem mais alongados quando precipitados no interior dos grãos ferríticos com estrutura de Widmanstätten nos contornos de grão.

Na amostra O2 foi observada a mesma microestrutura que a amostra A2, porém a quantidade de nitretos presentes na austenita aparece em menor forma e a austenita formadas em forma de ilhas no interior de ferrita são mais alongadas. A fração de ferrita ficou próxima da apresentada na amostra A2 bem como a sua morfologia.

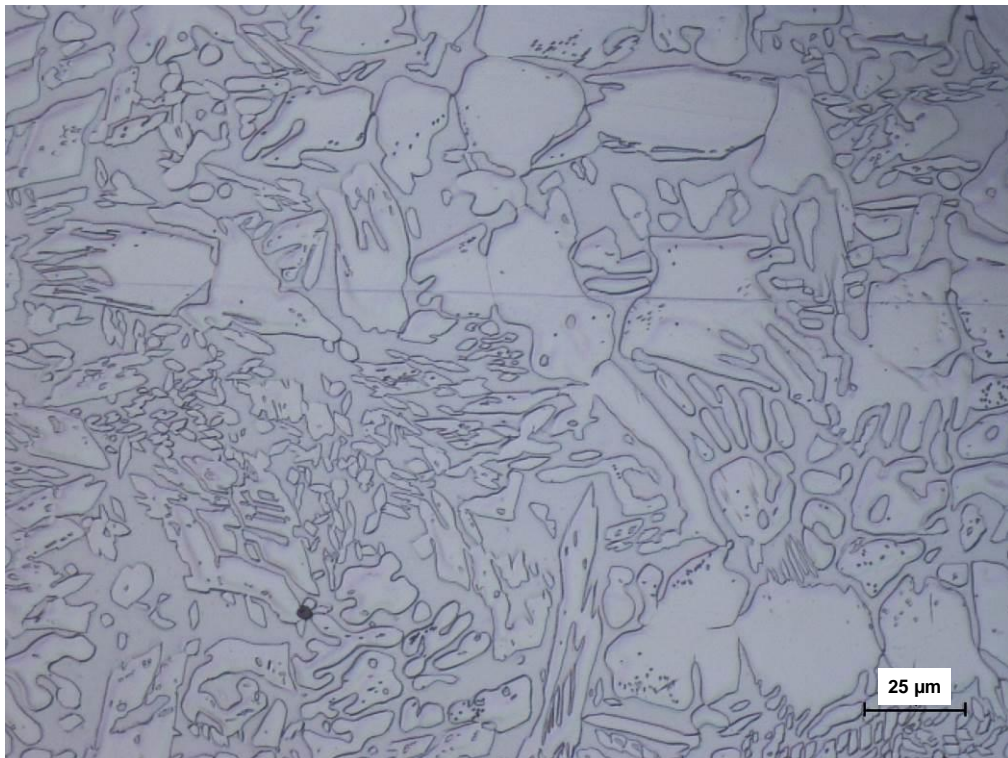


Figura 4-8 - Micrografia da amostra O2 atacada com oxálico 10% 3V 180s



- Amostra AR2

A amostra AR2 já possui uma estrutura mais definida onde os grãos de austenita são formados em sua maioria em forma de ilhas, não há a ocorrência de formação de precipitados dentro da austenita como nas amostras anteriores. O seu teor de austenita também aumentou para um percentual de  $58,0 \pm 11,0$ .



Figura 4-9 - Micrografia da amostra AR2 atacada com oxálico 10% 3V 180s

- Amostras FAR2 e F2

Na amostra FAR2 a porcentagem de austenita cresceu levemente em relação a FAR1, já na amostra F2 ocorreu uma leve redução nesse valor. As microestruturas continuaram bem parecidas como é mostrado nas Figura 4-10 e Figura 4-11.

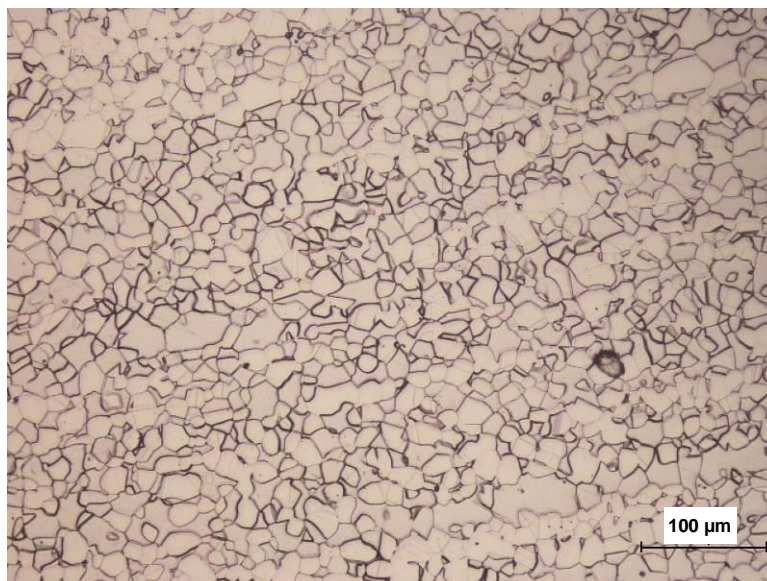


Figura 4-10 - Micrografia da amostra FAR2 atacada com oxálico 10% 3V 180s

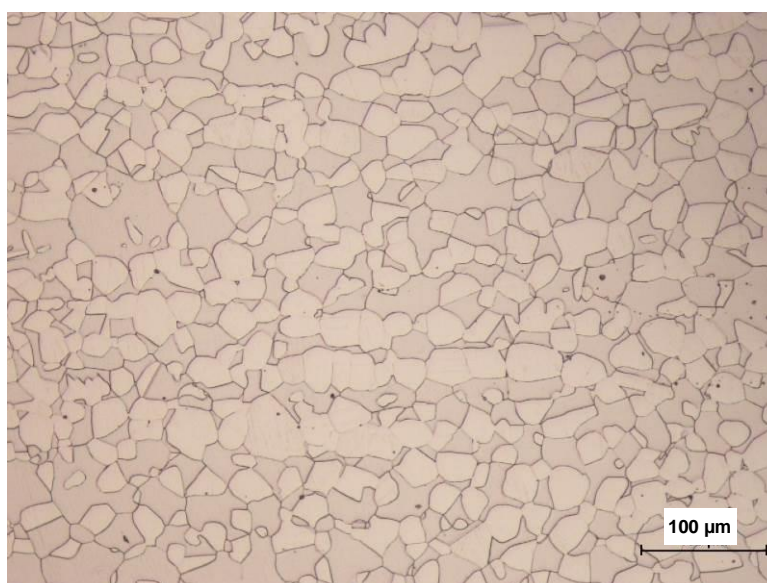


Figura 4-11 - Micrografia da amostra F2 atacada com oxálico 10% 3V 180s

No trabalho de (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005), pelo comparativo entre as durezas do material de cada série, foi constatado que o menor valor de dureza foi no da amostra FAR1, com o aumento da porcentagem de austenita nas amostras A2, O2 e AR2 gerou um menor valor de dureza devido à dissolução da maioria dos nitretos, e diminuição dos grãos de ferrita.

## 4.2 Metalografia ataque KOH

Além do ataque oxálico foi feito também KOH 12% para verificar a presença de fase sigma nas amostras estudadas.

Através do ataque eletrolítico com KOH foi observada na mostra A1 a presença de fase sigma que precipitou inicialmente como um filme na interface austenita/ferrita na Figura 4-11. Essa fase foi formada devido ao baixo tempo para difusão do cromo na ferrita.(PADILHA et al., 2007) O crescimento não foi tão acentuado pois em altas temperaturas o movimento para o crescimento cooperativo de formação de sigma/austenita se torna mais difícil , além disso, em altas temperaturas os átomos podem difundir-se por distâncias maiores, o que favorece a formação de partículas maciças e isoladas de fase sigma (KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999; MAGNABOSCO, 2009).



Figura 4-12 Micrografia da amostra A1 com ataque KOH 12% presença de fase sigma na interface austenita-ferrita.

Apesar do maior tempo de resfriamento devido a condição imposta na amostra O1, ao ser atacada eletroliticamente por KOH 12% apresentou também a formação de sítios de fase sigma na interface da austenita e ferrita como pode ser observado na Figura 4-13. A presença da fase sigma esta fortemente associada a quantidade de ferrita presente nessas duas condições o que favorece a sua formação.(VITEK; DAVID, 1986)



Figura 4-13 Micrografia da amostra O1 com ataque KOH 12% formada na interface austenita-ferrita

Nas demais condições não foi identificado a presença de fase sigma com o ataque realizado. A ausência dessa fase deve-se ao fato de que devido ao maior tempo de resfriamento imposto nas amostras O1, AR1 e FAR1 houve condição de tempo e resfriamento suficientes para a difusão do cromo na matriz de ferrita de forma a possibilitar a transformação sem a presença de fase sigma como mostrado na Figura 4-14



Figura 4-14 Micrografia da amostra FA1 com ataque KOH 12% onde não ocorreu formação de fase sigma.

O que foi observado foi diferente do exposto acima. Como os corpos de prova da série 2 já haviam passado por um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. Dessa maneira no primeiro ciclo térmico de resfriamento e aquecimento os primeiros núcleos de fase sigma foram formados, no segundo ciclo além de formar novos sítios os já existentes só tendem a crescer. (RAMÍREZ LONDOÑO, 2002) A Figura 4-15 e a Figura 4-16 mostram a maior quantidade de fase sigma presente nas amostras que já haviam a presença da mesma anteriormente porém de maneira mais dispersa. As amostras que não possuíam fase sigma após o tratamento térmico a elevada temperatura não apresentaram o surgimento de fase sigma após o tratamento de recozimento como já era esperado.



Figura 4-15 Micrografia da amostra A2 com ataque KOH 12% maior presença de fase sigma.

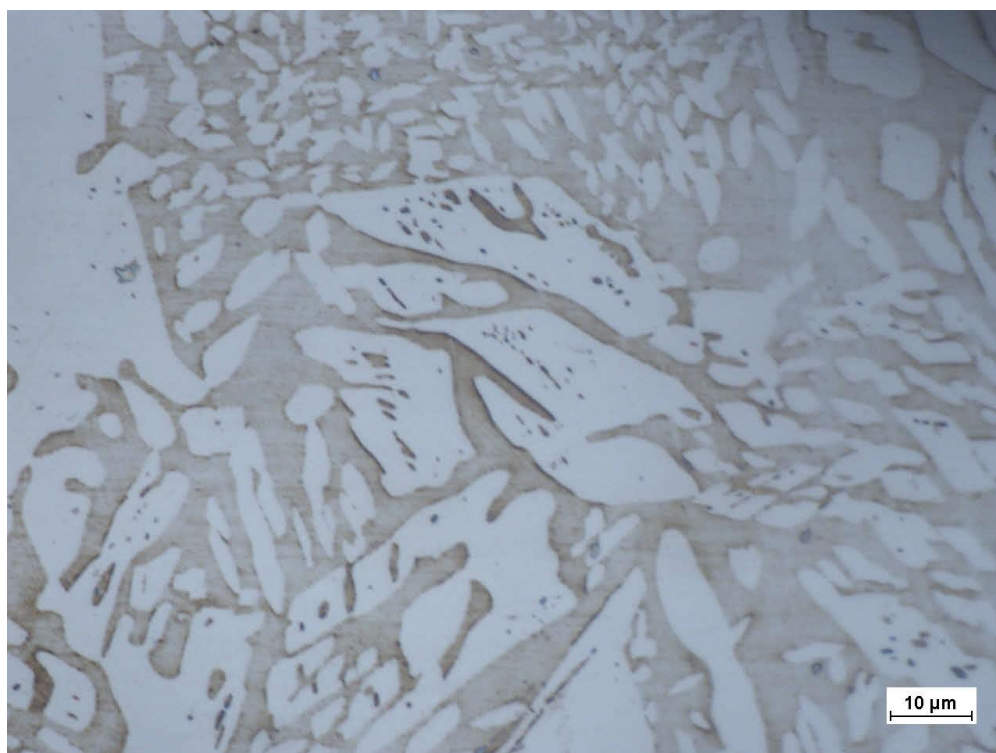


Figura 4-16 Micrografia da amostra O2 com ataque KOH 12% maior presença de fase sigma.

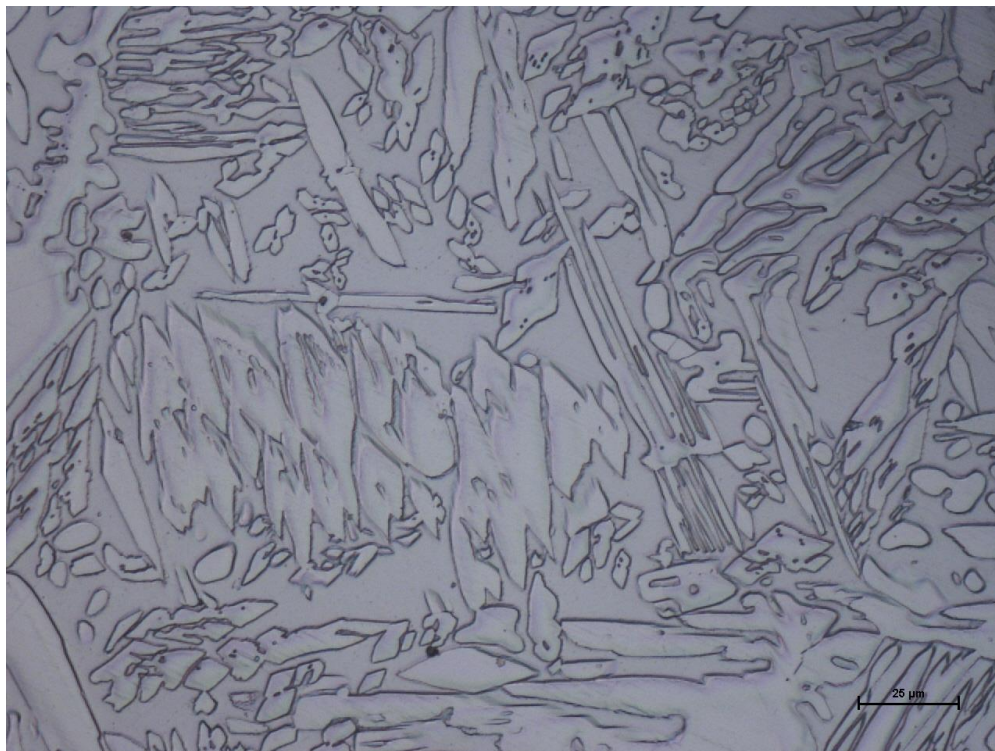


Figura 4-17 Micrografia da amostra O2 com ataque KOH 12%

### 4.3 Ensaios de Corrosão

A perspectiva era que as amostras com menor teor de austenita possuíssem uma menor resistência à corrosão intergranular que as demais, devido a sua menor fração volumétrica de austenita e a uma elevada concentração de precipitados de nitretos de cromo oriundos das elevadas taxas de resfriamento e a presença de fase sigma.

#### 4.3.1 DL-EPR

- Amostras Série 1

A Tabela 4-1 a seguir mostra os dados coletados nos ensaios realizados nas amostras da série 1. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições, com uma solução de 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl em temperatura de 25 °C.

Tabela 4-1 - Dados coletados nos ensaios de DL-EPR - Amostras da série 1

Amostra	OCP Médio	Desvio Padrão	Ia Médio	Desvio Padrão	Ir Médio	Desvio Padrão
A1	-0,424	0,0018	7,19E-03	7,12E-04	3,68E-04	7,02E-05
O1	-0,422	0,0003	7,89E-03	2,18E-04	1,19E-04	1,60E-05
AR1	-0,425	0,0009	6,61E-03	8,57E-04	5,06E-05	1,39E-05
FAR1	-0,423	0,0021	9,46E-03	1,49E-03	9,25E-05	4,07E-05
F1	-0,426	0,0031	8,66E-03	5,64E-04	1,11E-04	6,68E-06

A Figura 4-18 ilustra o ensaio de ciclo duplo da amostra A1. Todos os ensaios realizados apresentaram um declive em potencial próximo de  $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  indicado pela seta vermelha devido o fato da presença de duas fases ferrita e austenita. Apenas a amostra A1 apresentou um pico de corrente de reativação ( $I_r$ ) significativo que esteve entre um potencial de  $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ , indicando assim que as demais amostras não ficaram susceptíveis à corrosão intergranular. As setas em preto indicam o sentido da varredura.

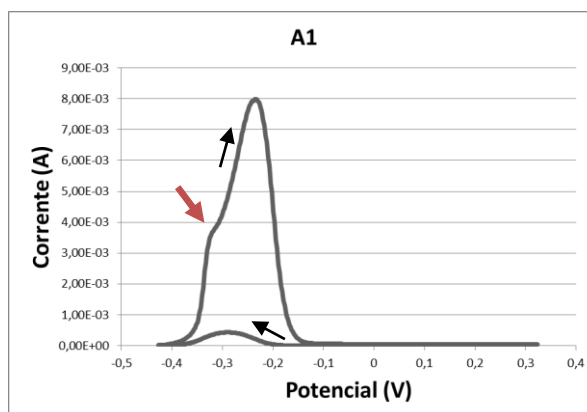


Figura 4-18 - Amostra A1 ensaiada com solução apresentado correntes de Ia e Ir

Como a técnica eletroquímica de DL-EPR baseia-se no fato de que ao diminuir o potencial aplicado ao material, a partir de uma condição onde este se apresenta completamente passivado, haverá a quebra da película passiva preferencialmente as zonas empobrecidas em Cr. Os resultados do ensaio DL-EPR são avaliados através da relação entre a corrente de reativação ( $I_r$ ) e a corrente de ativação ( $I_a$ ).



(LOPEZ et al., 1997; apudi PARDAL et al., 2013) citam em seu trabalho que utilizando a técnica de DL-EPR no aço inoxidável duplex UNS S31803, é considerado que este é susceptível a corrosão intergranular quando possui uma relação ( $I_r/I_a$ ) é maior que  $5,00E-02$ . Essa relação foi observada apenas nas amostras A1 como é mostrado na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 - Relação  $I_r/I_a$  das amostras série 1 ensaiadas por DL-EPR

Amostra	$I_r/I_a$	Desvio Padrão
A1	5,13E-02	8,76E-03
O1	1,50E-02	1,92E-03
AR1	7,66E-03	1,79E-03
FAR1	9,56E-03	3,11E-03
F1	1,29E-02	8,16E-04

A amostra A1 apresentou a menor fração volumétrica de austenita, além de nitretos de cromo terem precipitado. A presença de nitretos de cromo inibe a formação da austenita de quantidade satisfatória já que esse elemento é austenitizante. Além disso, a retirada de cromo diminui a chance de formação de um filme passivo resistente à corrosão (KANG; LEE, 2013). A mesma observação foi feita por (RAMIREZ et al., 2003), que citam que a presença de nitretos de cromo e a baixa quantidade de austenita devido a elevada taxa de resfriamento podem causar a baixa resistência a corrosão do aço inoxidável duplex.

Nas demais amostras não foi observado uma mudança significativa na resistência à corrosão de acordo com a quantidade de austenita presente, já que as amostras O1, AR1, FAR1 e F1 não tiveram ( $I_r/I_a$ ) superiores a  $5,00E-2$ . Esses resultados sugerem que não houve o rompimento do filme passivo que protege o material em nenhuma das fases presentes. Sendo assim a porcentagem de austenita formada em cada amostra de acordo com a taxa de resfriamento não foi determinante para a resistência a corrosão intergranular do AID estudado.

A amostra O1, que ao ser resfriada também apresentou a formação de nitretos no interior da ferrita como constatado em MO, obteve uma relação média de ( $I_r/I_a$ ) de

1,5E-02 respectivamente. Porém, foi observado uma quantidade de nitretos menor e uma quantidade de austenita superior que A1, o que parece ser suficiente para que o material não sofresse corrosão intergranular nas condições estudadas. Ou seja além da presença de nitretos de cromo, a quantidade destes é importante para a resistência à corrosão.

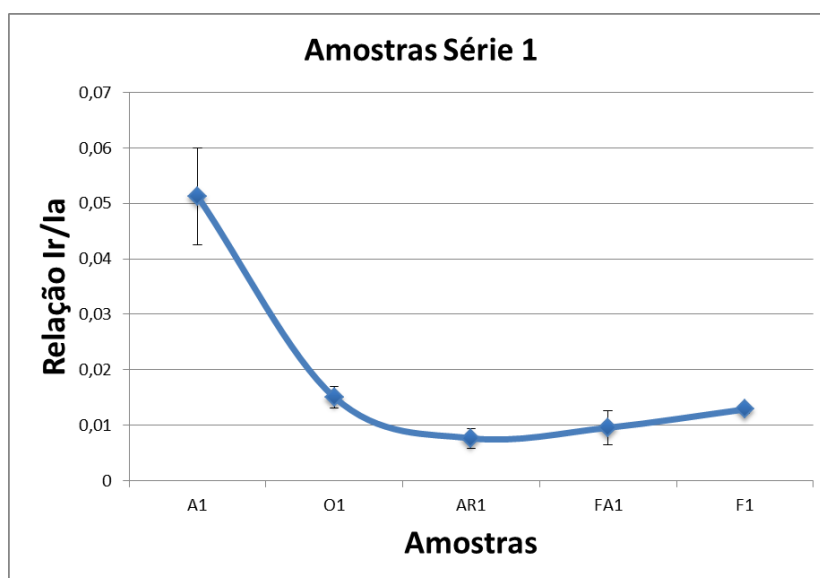


Figura 4-19 - Comparativo entre as amostras série 1 DL-EPR

- Amostras Série 2

Para as amostras da série 2 que além do tratamento térmico em alta temperatura sofreram tratamento de recozimento posterior, os ensaios de DL-EPR foram feitos utilizando os mesmos parâmetros da série 1 e também as mesmas condições de temperatura e composição do eletrólito. Os dados coletados são apresentados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 - Dados coletados nos ensaios de DL-EPR das amostras da série 2

Amostra	OCP Médio	Desvio Padrão	Ia Médio	Desvio Padrão	Ir Médio	Desvio Padrão
A2	-0,409	0,0033	9,77E-03	7,82E-04	9,79E-04	7,19E-05
O2	-0,387	0,0158	9,72E-03	1,36E-03	5,04E-04	2,24E-04
AR2	-0,421	0,0013	1,00E-02	5,47E-04	8,48E-05	5,14E-05
FAR2	-0,420	0,0042	7,83E-03	1,61E-03	4,28E-05	2,26E-05
F2	-0,420	0,0066	8,14E-03	3,11E-04	4,43E-05	2,17E-06

Tabela 4-4 - Relação  $I_r/I_a$  das amostras série 2 ensaiadas por DL-EPR

Amostra	$I_r/I_a$	Desvio Padrão
A2	1,01E-01	1,44E-02
O2	5,05E-02	1,60E-02
AR2	8,29E-03	4,68E-03
FAR2	5,27E-03	1,73E-03
F2	5,45E-03	2,55E-04

A tendência era que com o tratamento térmico de recozimento os nitretos presentes nas amostras fossem dissolvidos. Segundo (RAMIREZ et al., 2003), com o tratamento térmico de recozimento em amostras que apresentavam nitretos anteriormente na fase ferrita os mesmos tendem a dissolver e ocorre a precipitação de austenita secundária que é uma fase que pode ser nucleada em inclusões presentes no material. A presença da austenita secundária aumenta a dureza do material, como foi constado por (TAVARES; TERRA; PARDAL; et al., 2005) em seu trabalho, porém a sua composição química prejudica a resistência à corrosão.

A amostra O2 Figura 4-20 (b), e a amostra A2 Figura 4-20 (a) devido à presença de nitretos e a elevada quantidade de ferrita que essas amostras possuíam anteriormente ao tratamento térmico causaram a precipitação de uma fase que não estava presente nas amostras. Essa fase foi a responsável pela maior susceptibilidade a corrosão intergranular em relação às demais.

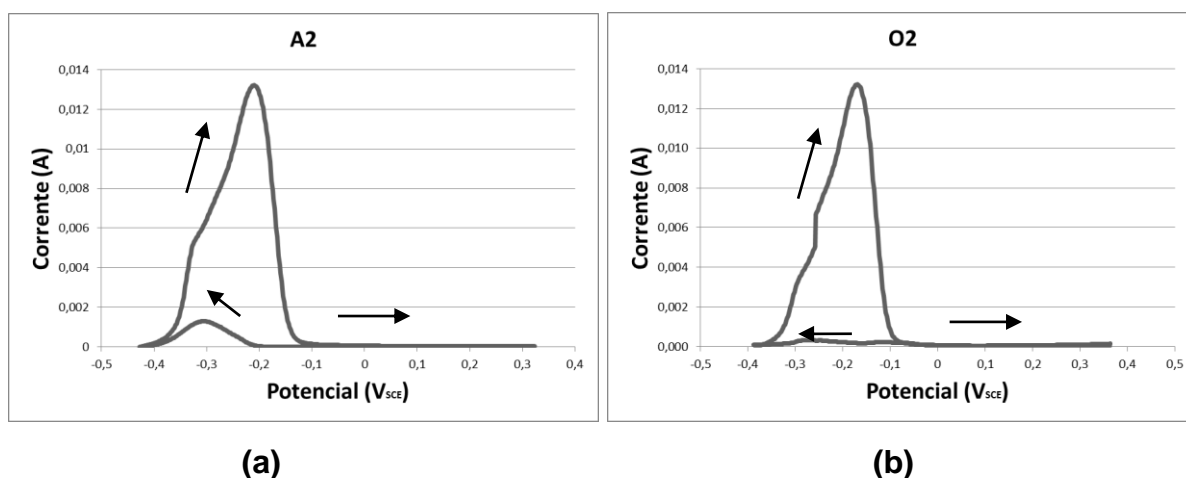


Figura 4-20 - Gráficos Curvas Ensaio DL-EPR amostras A2 (a) O2 (b)

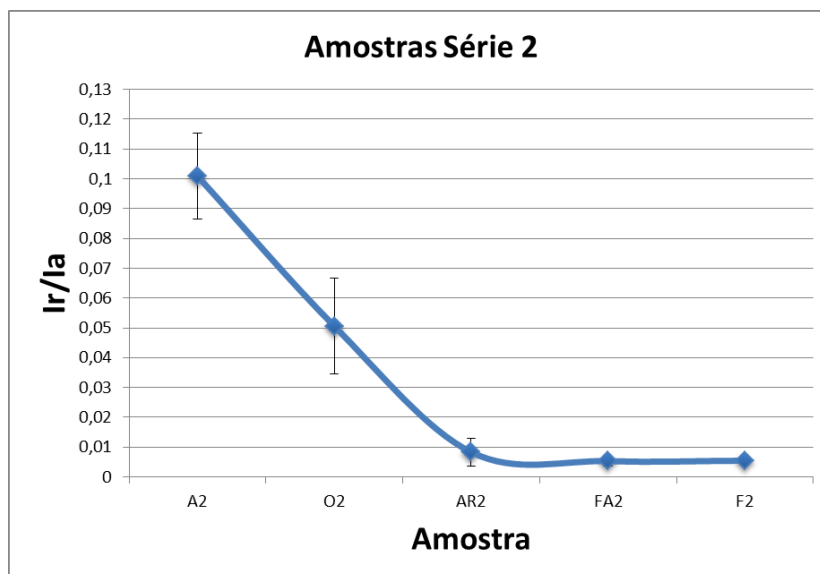


Figura 4-21 - Comparativo entre as amostras série 2 DL-EPR

A presença da austenita secundária pode ser verificada pela microscopia ótica. A transformação da austenita ocorreu no interior dos grãos em forma de lamelas e o tempo do tratamento térmico não foi suficiente para que ocorresse a dissolução total dos nitretos presentes o que fez que existisse uma região onde a austenita secundária pudesse ser nucleada. A amostra A1 que possuía mais nitretos teve uma maior quantidade de austenita secundária observada o que fez com que a amostra tivesse maior susceptibilidade a corrosão intergranular.

Segundo (GHOSH; MONDAL, 2008), formação de austenita secundária também esta relacionada ao fato que a ferrita que preexistia na amostra estava carregada de elementos de liga (ferrita  $\delta$ ) devido a pouca quantidade de austenita presente. Ao passar pelo tratamento térmico de recozimento, esses elementos devem ser rejeitados da ferrita  $\delta$  para formar a austenita. O que ocorre é que o mecanismo de dissolução desses elementos durante a transformação da ferrita  $\alpha$ , faz com que seja formada a austenita secundária.

- Comparativo entre Séries

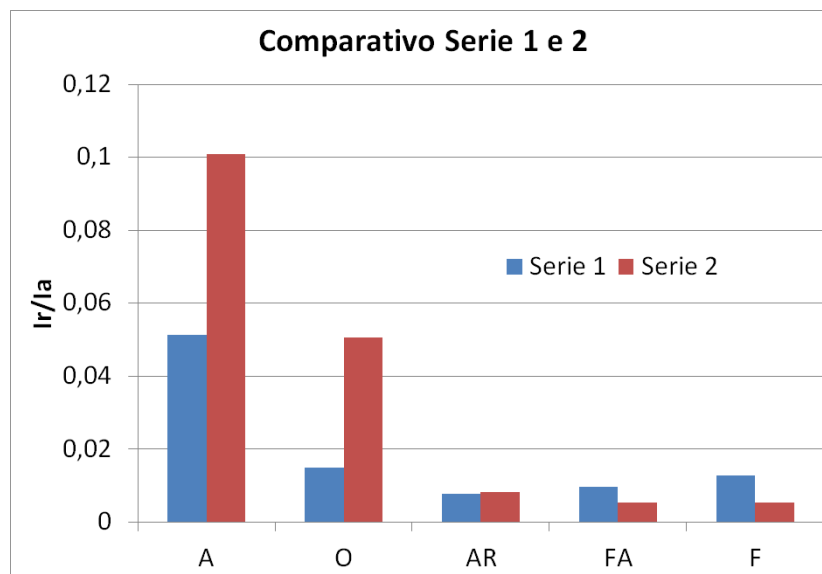


Figura 4-22 - Comparativos Grau de Sensitização (Ir/Ia) Amostras Série 1 e Série 2

Quando comparadas as amostras antes e após o tratamento térmico de recozimento, as amostras A (resfriada a água) e a O (resfriada a óleo) ao passarem pelo tratamento de recozimento tiveram maior grau de sensitização, isso principalmente pelo fato que durante a transformação  $\alpha \rightarrow \gamma$ , os nitretos que existiam nas amostras serviram como regiões para a nucleação de  $\gamma_2$ . (RAMÍREZ LONDOÑO, 2002). Na amostra AR permaneceu com o mesmo grau de sensitização, já as amostras FA e F tendem a ter menor valor devido ao tempo maior para formação de austenita de forma adequada, já que essas amostras não possuíam em sua microestrutura uma fase ferrítica supersaturada em elementos de liga.

#### 4.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após os ensaios de corrosão pelo método DL-EPR, as amostras foram levadas ao MEV para análise da superfície. Foram utilizadas tanto radiações de elétrons secundários (ES) e retroespalhados (ER).

- Amostras Série 1

A corrosão localizada pode ser vista pela Figura 4-23, que mostra o corpo de prova A1 após ensaio de corrosão pelo método DL-EPR. Verificou-se que houve um

desprendimento dos precipitados (nitretos) que foram formados nos interior do grão de ferrita em forma de colônias o que é evidenciado na Figura 4-24. As regiões mais atacadas na amostra foram os grãos de ferrita.

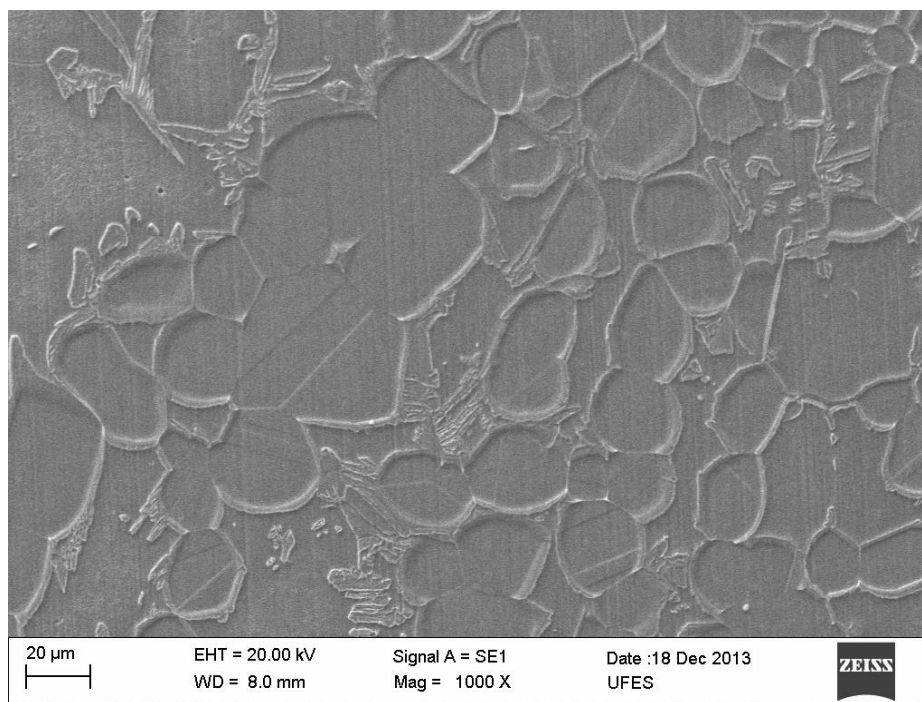


Figura 4-23 – Micrografia amostra A1 após o ensaio DL-EPR MEV 1000x SE.

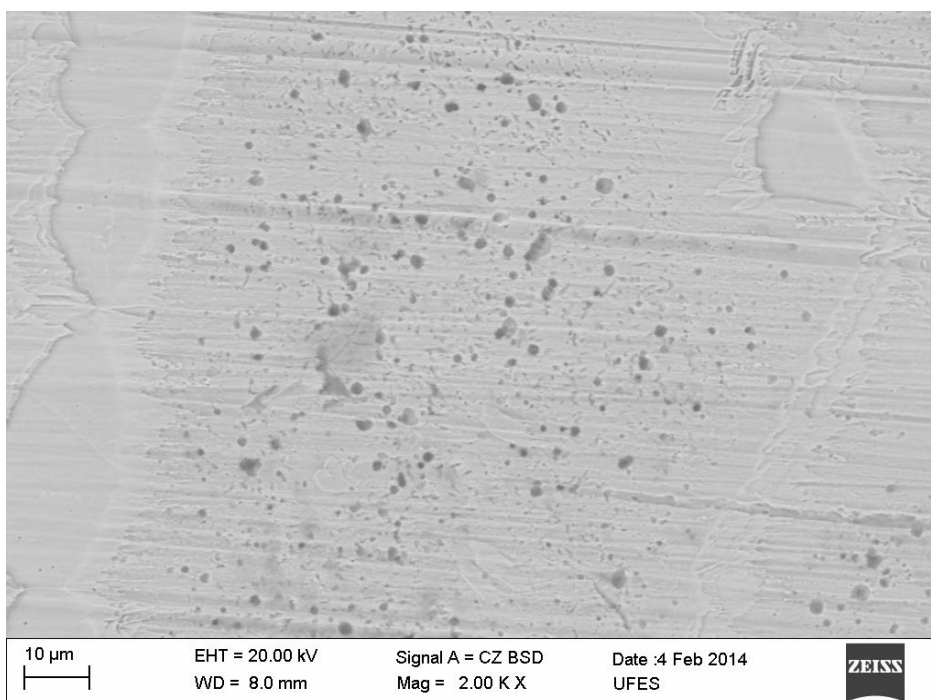


Figura 4-24 – Micrografia amostra A1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV RE com destaque para os nitretos de cromo.

A Figura 4-25 mostra a micrografia da amostra A1 feita em MEV utilizando elétrons secundários, nela pode ser observado que os grãos de ferrita são predominantes e que a austenita foi formada no contorno de grão, a presença de nitretos também foi evidenciada nessa amostra.

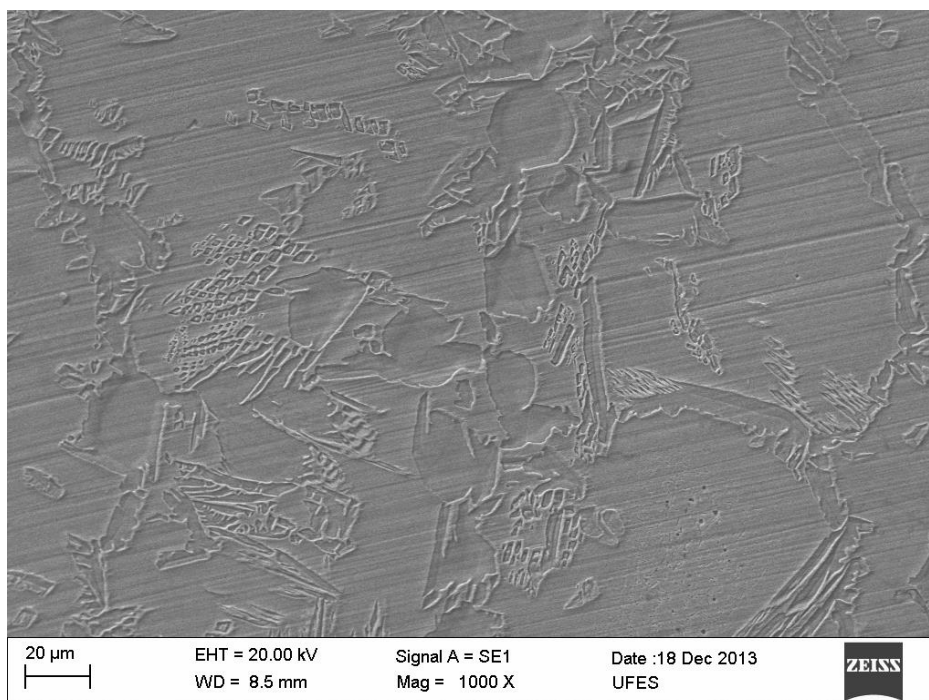


Figura 4-25 - Micrografia amostra A1 após o ensaio DL-EPR 1000X MEV SE

Nas demais amostras da serie 1 não foi evidenciado nenhum outro tipo de precipitado. Como pode ser observado na Figura 4-26, Figura 4-27 e Figura 4-28.

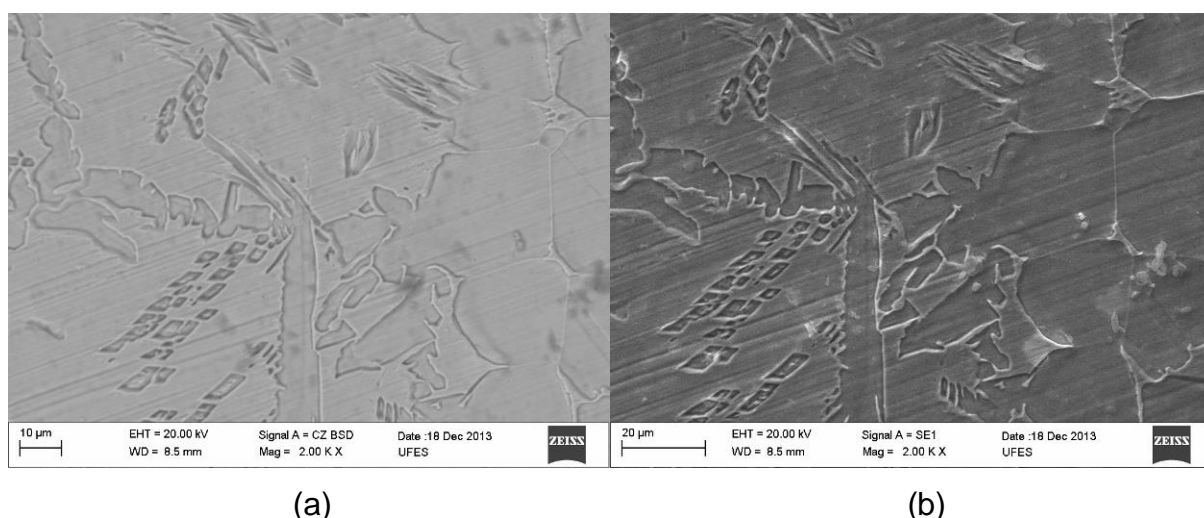
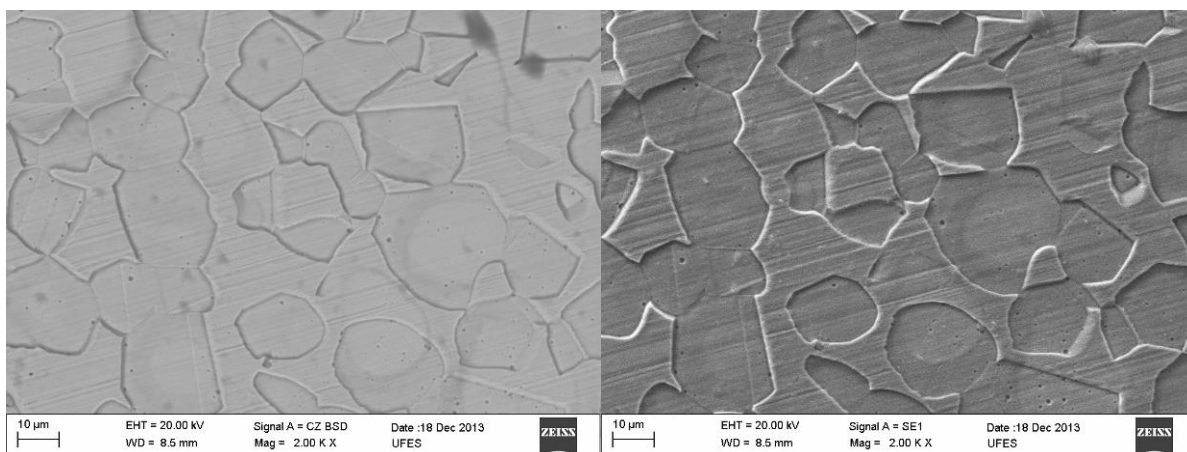


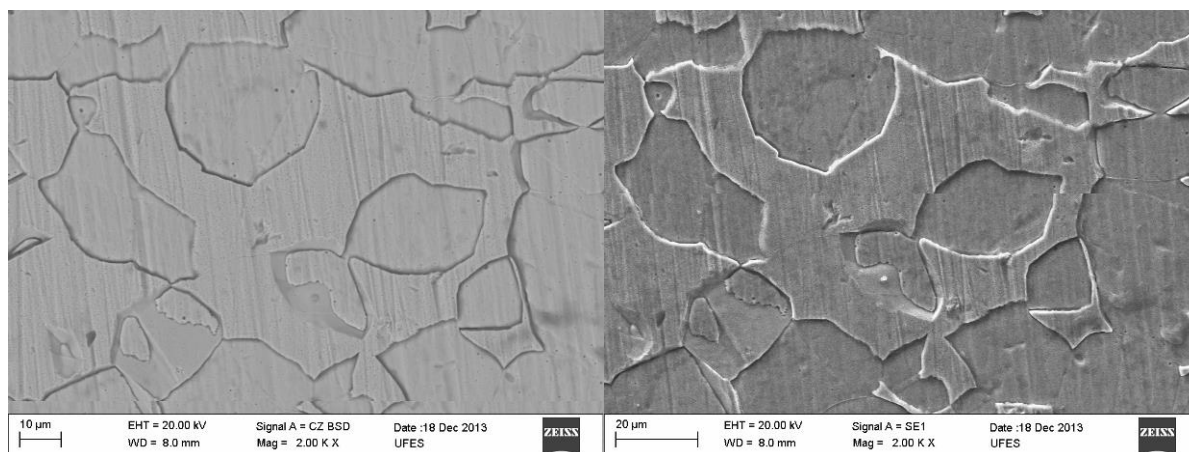
Figura 4-26 - Micrografia amostra AR1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV (a) RE e (b)SE



(a)

(b)

Figura 4-27 - Micrografia amostra FAR1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV (a) RE e (b)SE



(a)

(b)

Figura 4-28 - Micrografia amostra F1 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV (a) RE e (b)SE

- Amostras Série 2

Nas amostras da série 2 que sofreram tratamento térmico de recozimento durante 1h a 1000 °C as amostras que possuíam nitretos precipitados anteriormente A2 e O2, apresentaram em sua estrutura a formação de austenita secundárias e além disso com o ataque ficou claro a formação de morfologias de fase  $\sigma$  no interior de uma estrutura de ferrita  $\delta$  como mostrado na Figura 4-29.



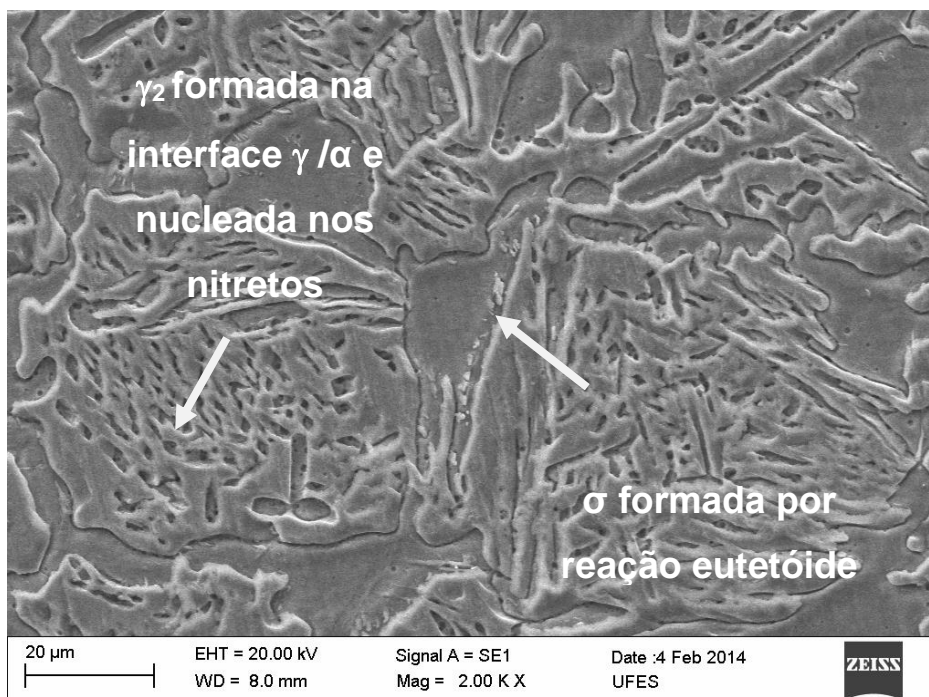


Figura 4-29 - Micrografia amostra A2 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV SE

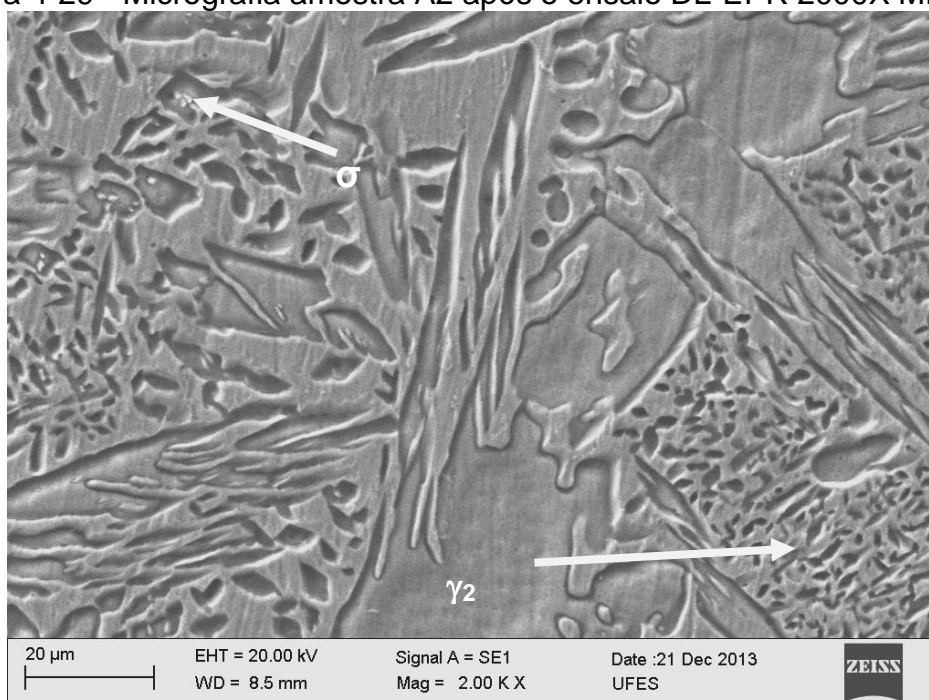
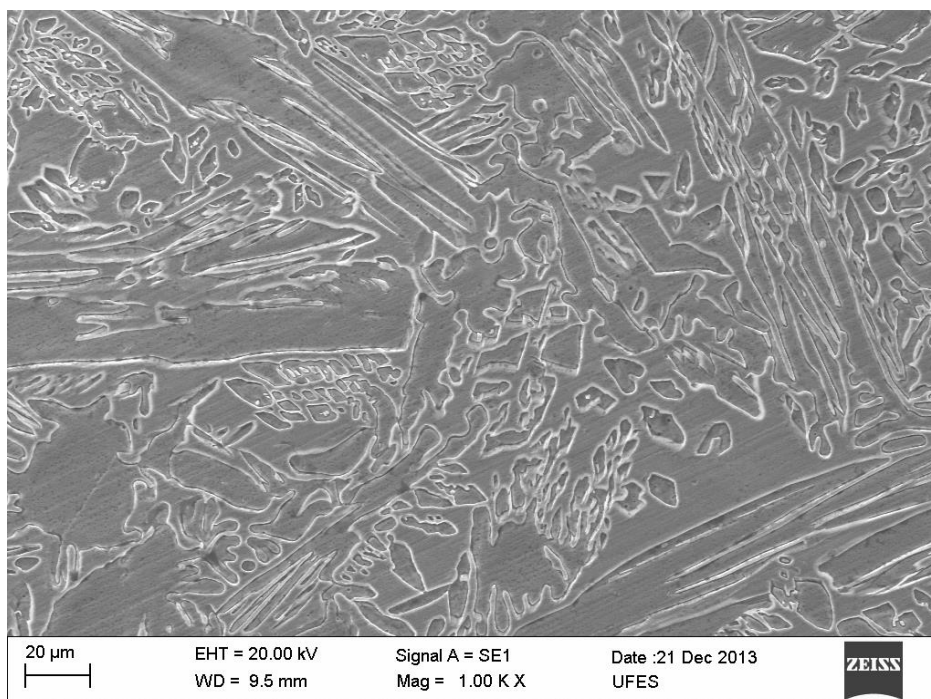
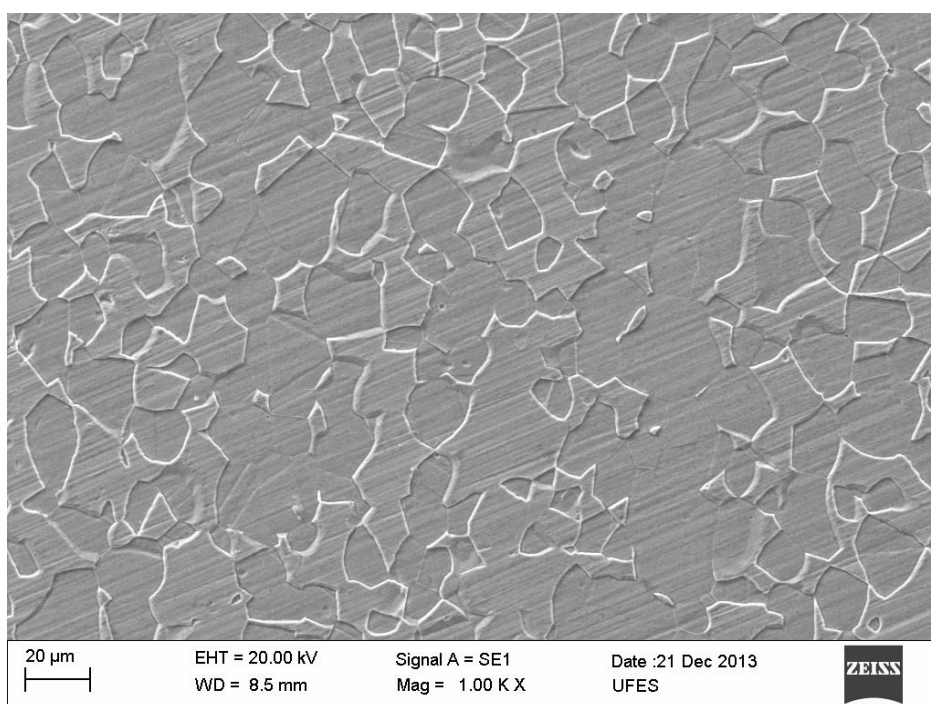


Figura 4-30 - Micrografia amostra O2 após o ensaio DL-EPR 2000X MEV SE

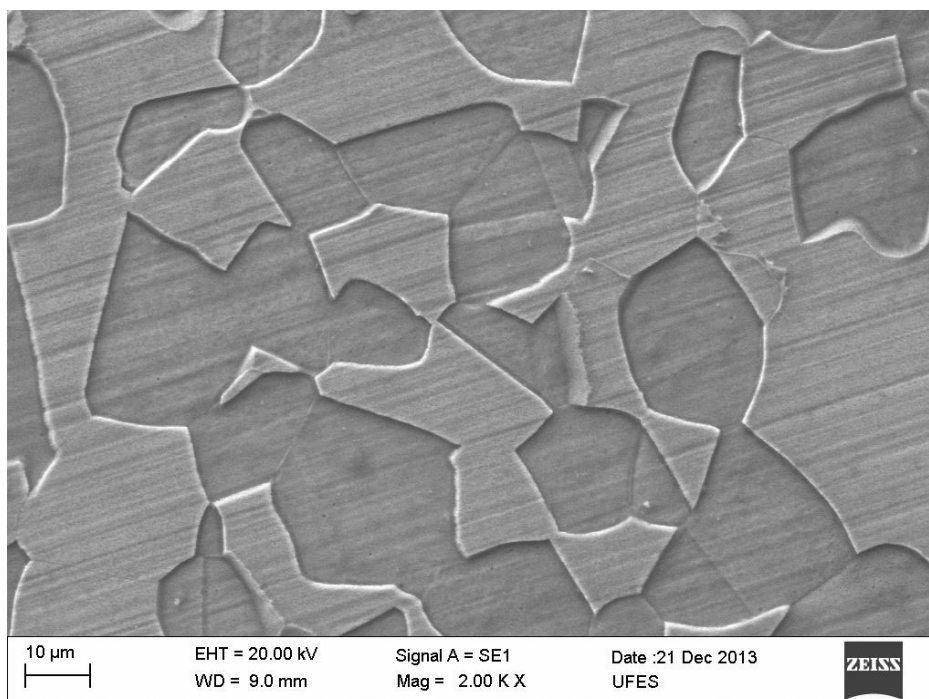
Durante a precipitação da fase  $\sigma$ , o cromo é absorvido e o níquel é rejeitado para regiões adjacentes dentro da ferrita, portanto, a formação de  $\gamma_2$  é possível em regiões adjacentes as regiões empobrecidas de cromo (enriquecidas de níquel) dentro da fase ferrita Figura 4-30.



(a)



(b)



(c)

Figura 4-31 - Micrografia após o ensaio DL-EPR 2000X MEV SE amostra AR (a), FAR2 (b) e F2(c).

Apesar de apresentar uma morfologia diferente de austenita das demais a amostra AR2 assim como as FAR2 e F2 tiveram o ataque mais pronunciado na ferrita, sem apresentar nenhuma fase intermetálica em nenhuma das amostras após os ensaios de DL-EPR como mostrado na Figura 4-31 (a),(b) e (c).

#### 4.3.2 Corrosão por Pite

A Figura 4-32 mostra a curva de polarização da amostra A1 em solução de 3,5% NaCl. O potencial de pite ( $E_p$ ) está indicado pela seta vermelha. Os potenciais de pite foram calculados pelo método das tangentes, que é comumente utilizado neste tipo experimento. As demais curvas das outras amostras encontram-se no Apêndice B.

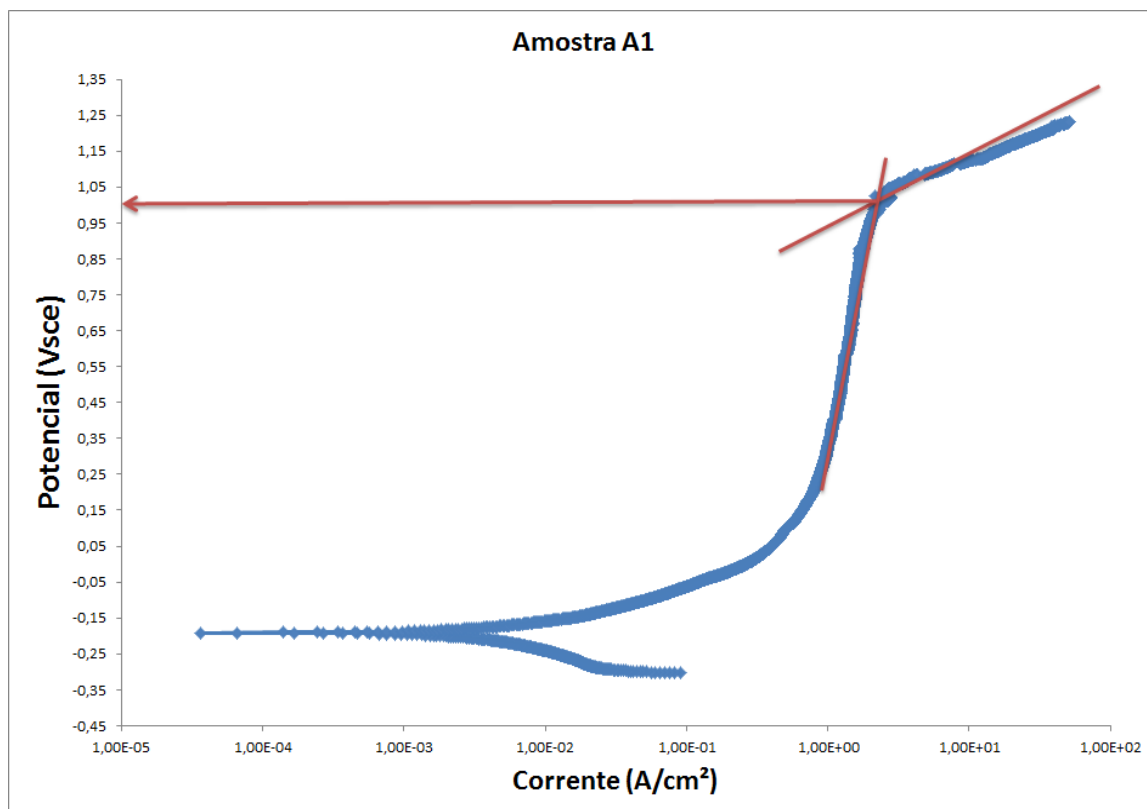


Figura 4-32 - Curva de polarização potenciodinâmica amostras A1

A Figura 4-33 abaixo mostra o potencial de pite medido para cada uma das amostras da condição 1. Pode ser observado que as amostras resfriadas no forno apresentaram os menores potenciais de pite, enquanto as resfriadas em ar e óleo apresentaram os maiores. A amostra resfriada em água possui um valor intermediário.

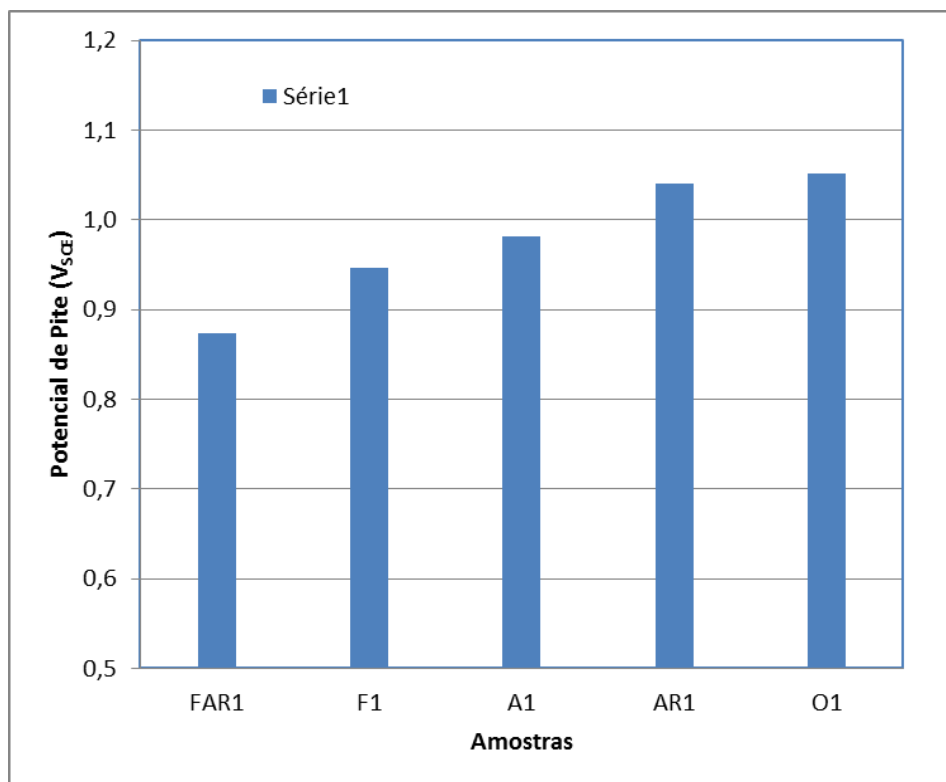


Figura 4-33 - Potencial de Pite medido amostras Série 1

Uma primeira análise pode ser feita através da relação fração volumétrica de austenita e potencial de pite Figura 4-34. Os menores valores de  $E_{pite}$  foram apresentados pelas amostras com maiores frações de austenita (FA e F). Agora, para frações abaixo de 40%, um aumento da quantidade de austenita levou a um aumento ligeiro do potencial de pite. Estes resultados sugerem que a quantidade de austenita por si só não basta para aumentar a resistência á corrosão por pite. O balanço entre a fração desta fase e a presença na mesma de teores razoáveis de elementos como Cr, Mo e N, é mais importante.

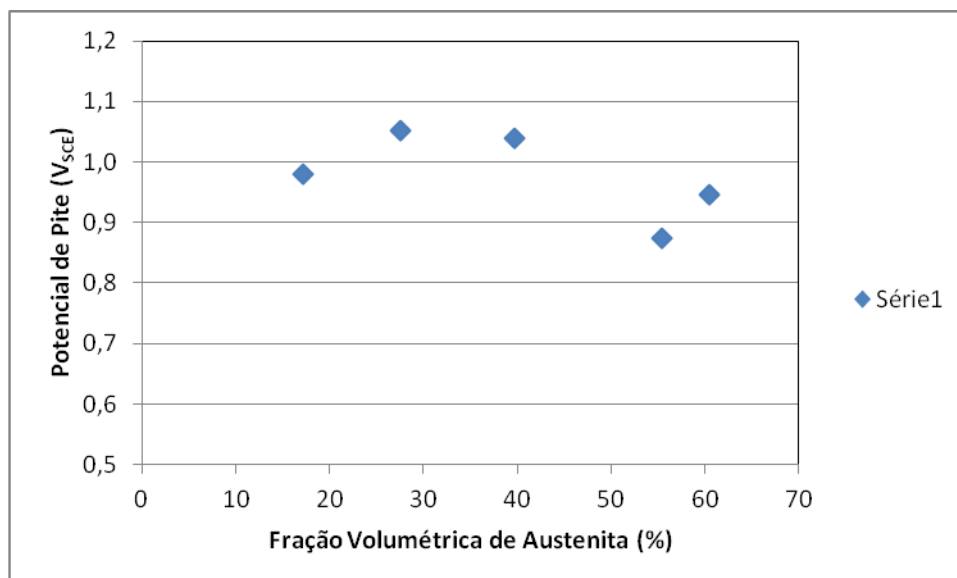


Figura 4-34 - Relação entre Potencial de Pite e a Fração Volumétrica de Austenita (%)

O tratamento de recozimento reduziu o Epite da amostra resfriada em água de tal maneira que a amostra A2 tem o menor potencial de pite (redução de 130 mV), como pode ser visto na Figura 4-35. Os maiores valores foram obtidos novamente pelas amostras resfriadas em ar e óleo. Para a amostra resfriada ao ar, houve um ligeiro aumento do potencial de pite (40 mV) enquanto não ocorreu alteração significativa para a resfriada em óleo (12 mV). O potencial de pite aumentou em média 30 mV após recozimento (envelhecimento) para as amostras resfriada no forno. Como a recozimento produziu quantidades iguais de austenita, a diferença de comportamento depende da precipitação de outras fases e dos teores de elemento de liga dissolvidos na austenita formada. (BETTINI et al., 2013), também observaram que a baixa quantidade de elementos de liga presentes na austenita podem ser a causa da maior susceptibilidade e corrosão por pite nessa fase em relação à ferrita.

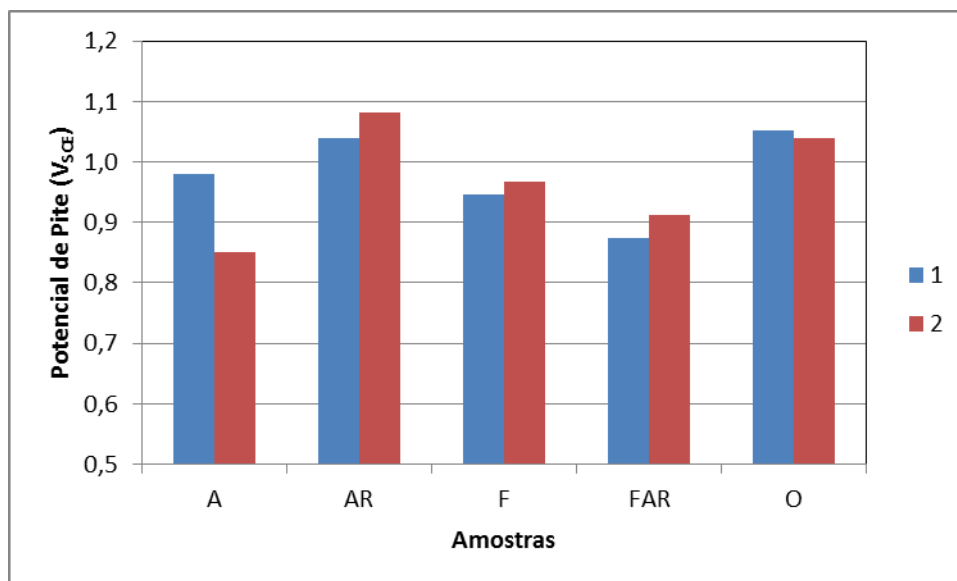


Figura 4-35 - Potencial de Pite comparativo entre Séries 1 e 2 de cada amostra

## 5 CONCLUSÕES

Apesar dos AID UNS S31803 possuírem uma elevada resistência à corrosão em condições inadequadas de processamento térmico podem conduzir ao decréscimo de suas propriedades

Pelas micrografias em MO e MEV, pode ser observado que para o tratamento de elevada temperatura as taxas de resfriamento mais rápidas causaram a formação da precipitados no interior do grãos de ferrita.

Durante o tratamento térmico de recozimento o mecanismo de formação da austenita em regiões que contém elevados teores de elementos de liga pode ocasionar a precipitação de fases deletérias.

No ensaio de DL-EPR foi possível observar que a presença de fases precipitadas durante o tratamento de recozimento ocasionou numa maior susceptibilidade à corrosão intergranular nas amostras resfriadas em óleo e água. O tratamento de recozimento aumentou a sensibilização de amostras resfriadas em óleo e água.

Amostras resfriadas em forno apresentaram menores potenciais de pite antes e após envelhecimento. Já para a condição resfriada em água, houve uma redução acentuada do potencial de pite após envelhecimento. Os maiores potenciais de pite foram obtidos para as amostras resfriadas em óleo e ao ar.



## **6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Utilizar diversas faixas de temperatura de recozimento para verificar o mecanismo de formação de outras fases quando o aço apresentar frações volumétricas distintas de ferrita e austenita.
- Realizar medidas com EDS para verificar a composição química em cada uma das fases que foram precipitadas no material.
- Ensaiar amostras pela técnica de impedância eletroquímica.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, P. **Análise dos efeitos da composição do eletrólito e parâmetros de soldagem GTAW na sensitização do aço inoxidável ferrítico 11%cr**, 2013. Universidade Federal do Espírito Santo.

ASM. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**. ASM International, 1994.

ASM HANDBOOK. **ASM Metals Handbook Volume 13, Corrosion**. 1992a.

ASM HANDBOOK. **ASM METALS HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams**. 1992b.

ASTM. ASTM G61 - 86 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron , Nickel , or Cobalt Based Alloys. ,2003. Disponível em: <<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/G61-86R03.htm>>. Acesso em: 12/2/2014.

ASTM A262-10. ASTM A262 - 10 Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. Disponível em: <<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/A262-10.htm>>. Acesso em: 1/4/2014.

ASTM A370. Standard Specification for Resistant , Duplex ( Austenitic / Ferritic ) for General. , p. 1–5, 2014.

BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; et al. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of  $\sigma$ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering: A**, v. 496, n. 1-2, p. 447–454, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509308007235>>. Acesso em: 19/2/2014.

BASILIO, G.; GILBERTO. **Aço inox duplex e aço maraging**. ,2002.

BERGLUND, G.; WILHELMSSON, P. Fabrication and practical experience of duplex stainless steels. **Materials & Design**, v. 10, n. 1, p. 23–28, 1989. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0261306989900319>>. Acesso em: 20/1/2014.

BETTINI, E.; KIVISÄKK, U.; LEYGRAF, C.; PAN, J. Study of corrosion behavior of a 22% Cr duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 280–289, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613018185>>. Acesso em: 8/2/2014.

CALLISTER, W. D.; JR.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 2009.

CHEN, T. .; WENG, K. .; YANG, J. . The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 338, n. 1, p. 259–270, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150930200093X>>. Acesso em: 22/1/2014.

CHEN, T. H.; YANG, J. R. Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\gamma$  - phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. , v. 311, p. 28–41, 2001.

ČÍHAL, V.; ŠTEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3867–3877, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468601006740>>. Acesso em: 13/2/2014.

COBB, H. M. **The History of Stainless Steel**. 2010.

DAVISON, R. .; REDMOND, J. . A guide to using duplex stainless steels. **Materials & Design**, v. 12, n. 4, p. 187–192, 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026130699190162W>>. Acesso em: 20/1/2014.

DAVISON, R. M.; LAURIN, T. R.; REDMOND, J. D.; WATANABE, H.; SEMCHYSHEN, M. A review of worldwide developments in stainless steels. **Materials & Design**, v. 7, n. 3, p. 111–119, 1986. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0261306986900014>>. Acesso em: 20/1/2014.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1214–1219, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580309001545>>. Acesso em: 28/1/2014.

EVANGELISTA, E.; MCQUEEN, H. J.; NIEWCZAS, M.; CABIBBO, M. HOT WORKABILITY OF 2304 AND 2205 DUPLEX STAINLESS STEELS. ,2013. ManeySuite 1C, Joseph's Well, Hanover Walk, Leeds LS3 1AB, UK. Disponível em: <<http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/cm.2004.43.3.339>>. Acesso em: 22/1/2014.

FARGAS, G.; ANGLADA, M.; MATEO, A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, p. 1770–1782, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092401360800352X>>. Acesso em: 28/1/2014.

GENTIL, V. **Corrosão**. LTC, 2011.

GHOSH, S. K.; MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, n. 12, p. 1776–1783, 2008.

Elsevier Inc. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580308001368>>. Acesso em: 30/1/2014.

GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications**. Woodhead Publishing, 1997.

IMOA. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. 2nd ed. International Molybdenum Association (IMOA), 2009.

KANG, D. H.; LEE, H. W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, v. 74, p. 396–407, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X13001686>>. Acesso em: 8/2/2014.

KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 239–247, 1999. Materials Research. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14391999000400002&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14391999000400002&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>. Acesso em: 20/1/2014.

KORDATOS, J. D.; FOURLARIS, G.; PAPADIMITRIOU, G. The Effect of Hydrogen and Cooling Rate on the Mechanical and Corrosion Properties of SAF 2507 Duplex Stainless Steel Welds. **Materials Science Forum**, v. 318-320, p. 615–620, 1999. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.318-320.615>>. Acesso em: 20/1/2014.

LAI, J. K. L.; WONG, K. W.; LI, D. J. Effect of solution treatment on the transformation behaviour of cold-rolled duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 203, n. 1-2, p. 356–364, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509395098631>>. Acesso em: 2/2/2014.

LEE, K. M.; CHO, H. S.; CHOI, D. C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth of austenite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 285, n. 1, p. 156–161, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838899000146>>. Acesso em: 29/1/2014.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. 2005.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4, p. 39–104, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X09000461>>. Acesso em: 21/1/2014.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; AZKARATE, I.; PELAYO, A. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and

duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 229, n. 1-2, p. 123–128, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509397000087>>. Acesso em: 10/3/2014.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 321–327, 2009. Materials Research. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392009000300012&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392009000300012&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>. Acesso em: 10/2/2014.

MARIANO, N. A.; PIRES, A. DA C.; MUROLO, J. P.; KURI, S. E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 135–139, 2006. Escola de Minas. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0370-44672006000100018&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672006000100018&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 18/2/2014.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPER DUPLEX – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO. **Aranda**, v. 169, 2007.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials Characterization**, v. 60, n. 2, p. 150–155, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580308003410>>. Acesso em: 22/1/2014.

MARTINS, M.; FORTI, L. R. N. Effect of aging on impact properties of ASTM A890 Grade 1C super duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, n. 2, p. 162–166, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580307000873>>. Acesso em: 29/1/2014.

METALS HANDBOOK. **Desk Edition**. 2001.

MODENESI, P. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis.pdf**. 1st ed. Osasco-SP, 2001.

NILSSON, J. O. Superduplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.

NUNES, E. B.; MOTTA, M. F.; GOMES DE ABREU, H. F. Estudo dos Efeitos da Restrição na Microestrutura, Microdureza e Tenacidade em Juntas Soldadas em Aço Inoxidável Duplex. **CONEN 2010**, p. 156–164, 2011.

OLSSON, J.; LILJAS, M. 60 YEARS WITH DUPLEX STEELS, A HISTORIC REVIEW AND PROSPECTS FOR THE FUTURE. **NACE**, , n. 395, 1994. Disponível em: <[http://euro-inox.org/pdf/map/paper/Duplex\\_Steels\\_EN.pdf](http://euro-inox.org/pdf/map/paper/Duplex_Steels_EN.pdf)>. Acesso em: 28/1/2014.

PADILHA, A. F.; RANDLE, V.; MACHADO, I. F. Microstructure and microtexture changes during solution nitriding to produce austenitic case on ferritic–austenitic

duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 15, n. 9, p. 1015–1018, 1999. IOM Communications for the Institute of Materials. Disponível em: <<http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/026708399101506869>>. Acesso em: 21/1/2014.

PADILHA, A.; PLAUT, R.; RIOS, P. Stainless steels heat treatment. In: G. Totten (Ed.); **Steel heat treatment handbook**. 2nd ed., p.695–739, 2007. Boca Raton (FL, USA): CRC Press.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; SCHMITT, V. M. Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex. **Revista Virtual de Química**, 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/417>>. Acesso em: 10/2/2014.

PICON, C. A.; FERNANDES, F. A. P.; TREMILIOSI-FILHO, G.; RODRIGUES, C. A. D.; CASTELETTI, L. C. Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 65–69, 2010. Escola de Minas. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0370-44672010000100011&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672010000100011&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 18/2/2014.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65–71, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580306000994>>. Acesso em: 26/1/2014.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T.  $\sigma$ -phase morphologies and their effect on mechanical properties of duplex stainless steels. ,2013. Carl Hanser Verlag. Disponível em: <<http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/146.101738>>. Acesso em: 10/2/2014.

RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 8, p. 1575–1597, 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11661-003-0304-9>>. Acesso em: 14/2/2014.

RAMÍREZ LONDOÑO, A. J. Intermetallic phases and secondary austenite precipitation at the multipass welding HAZ of duplex stainless steels. , 24. Oct. 2002. Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-02012002-175418/>>. Acesso em: 14/2/2014.

RIBEIRO, F. A.; SANTOS, H. Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 1-2, p. 68–83, 2009. Sociedade Portuguesa de Materiais. Disponível em: <[http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0870-83122009000100008&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-83122009000100008&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 2/2/2014.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2nd ed. 1996.

SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 19, n. 5-6, p. 153–200, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X97000016>>. Acesso em: 10/2/2014.

SMITH, W. F. **Structure and properties of engineering alloys**. 1981.

SOLOMON, H. D. Age hardening in a duplex stainless steel. **Journal of Heat Treating**, v. 3, n. 1, p. 3–15, 1983. Springer-Verlag. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF02833149>>. Acesso em: 19/2/2014.

TALBOT, D. E. J.; TALBOT, J. D. R. **Corrosion Science and Technology (Google eBook)**. CRC Press, 1997.

TAVARES, S. S. M.; CASTRO, J. L. G. DE; CORTE, R. R. A.; SOUZA, V. M.; PARDAL, J. M. DETECÇÃO DE PEQUENOS TEORES DE FASE SIGMA E AVALIAÇÃO DOS SEUS EFEITOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803. **Engevista (UFF)**, v. 8, p. 77–82, 2006. Disponível em: <<http://www.uff.br/engevista/seer/index.php/engevista/article/viewFile/194/97>>. Acesso em: 10/2/2014.

TAVARES, S. S. M.; TERRA, V. F.; NETO, P. DE; MATOS, D. E. Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DLEPR tests. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 15, p. 4025–4028, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-1993-9>>. Acesso em: 12/2/2014.

TAVARES, S. S. M.; TERRA, V. F.; PARDAL, J. M.; FONSECA, M. P. C. Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 1, p. 145–154, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-5700-7>>. .

TEBACHERANI, C. DE T. P. Aços Inoxidáveis. Disponível em: <[http://www.pipesystem.com.br/Artigos\\_Tecnicos/Aco\\_Inox/aco\\_inox.html](http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/aco_inox.html)>. .

TUTHILL, A. H.; AVERY, E. Corrosion Behavior of Stainless Steel and High-Alloy Weldments in Aggressive Oxidizing Environments. **WELDING RESEARCH**, p. 41–49, 1993. Ohio. Disponível em: <[http://aws.org/wj/supplement/WJ\\_1993\\_02\\_s41.pdf](http://aws.org/wj/supplement/WJ_1993_02_s41.pdf)>. Acesso em: 13/2/2014.

VITEK, J. M.; DAVID, S. A. The Sigma Phase Transformation in Austenitic Stainless Steels. Disponível em: <[http://www.aws.org/wj/supplement/WJ\\_1986\\_04\\_s106.pdf](http://www.aws.org/wj/supplement/WJ_1986_04_s106.pdf)>. Acesso em: 17/7/2014.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. 2003.

WU, T.-F.; CHENG, T.-P.; TSAI, W.-T. Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of Alloy 600. **Journal of Nuclear Materials**, v. 295, n. 2-3, p. 233–243, 2001. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2001JNuM..295..233W>>. Acesso em: 12/2/2014.

ZANETIC, S. T.; ALONSO-FALEIROS, N. A. Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, p. 107–114, 2001. São Paulo - SP.



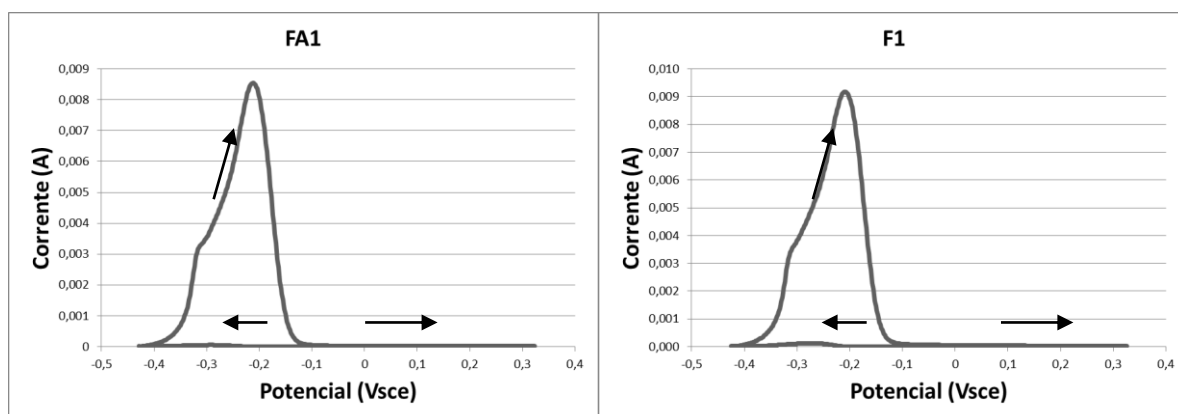
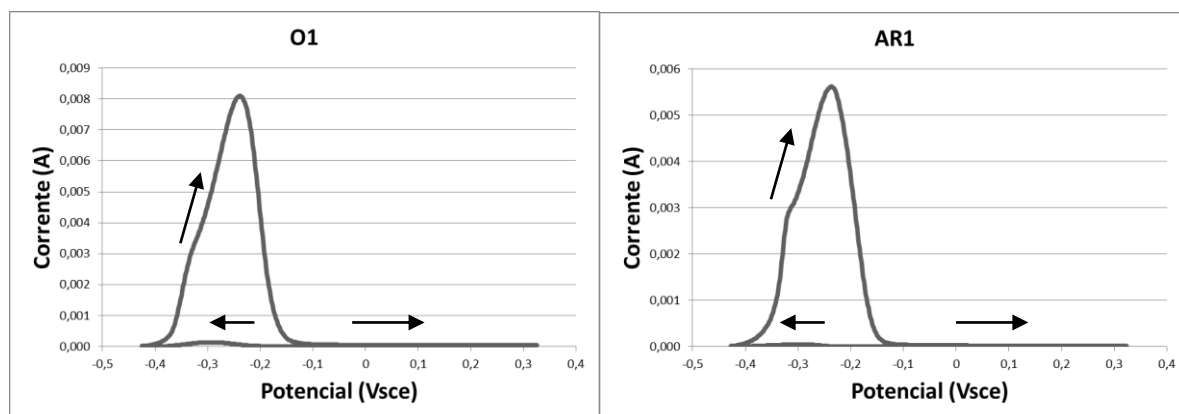
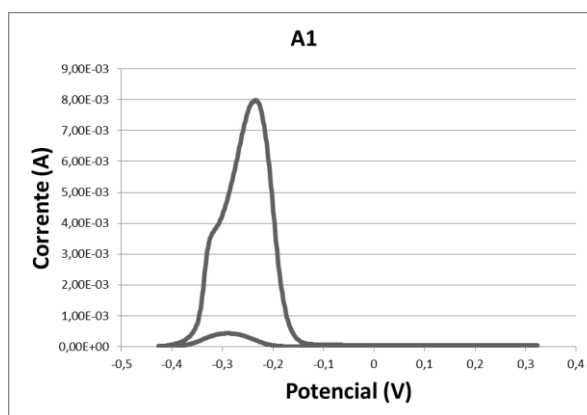
## APENDICE A

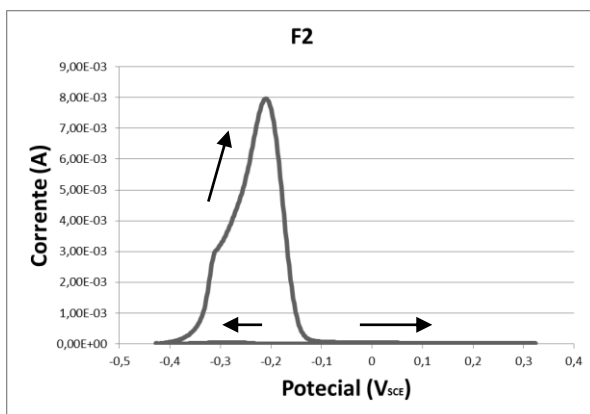
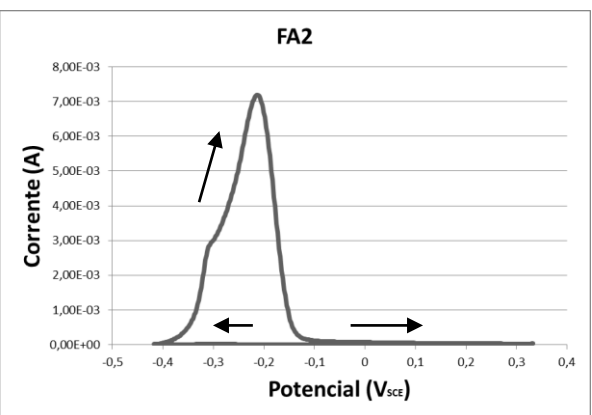
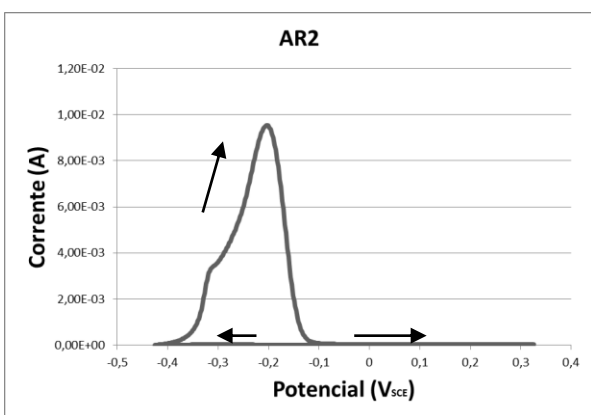
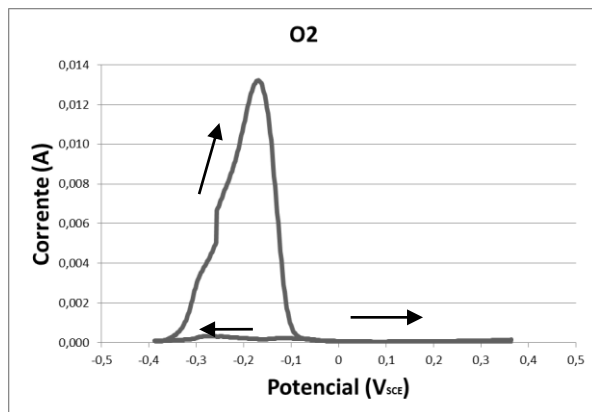
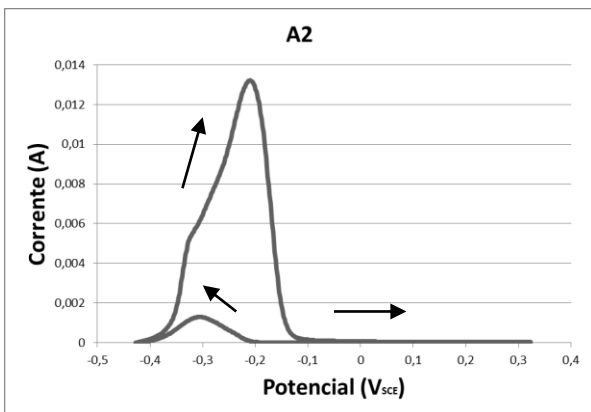
Tabela 0-1Apendice - Dados coletados Ensaios DL-EPR

ENSAIO 1									
Amostra	OCP (V)	IA	IR	IR/IA	Amostra	OCP (V)	IA	IR	IR/IA
A2	-0,4071	0,009656	0,000924	0,095702	A1	- 0,42145	0,006589	0,000386	0,058541
O2	-0,3717	0,009964	0,000444	0,044606	O1	- 0,42191	0,007916	0,000102	0,012857
AR2	- 0,42007	0,010617	0,000136	0,012771	AR1	- 0,42358	0,007016	6,66E-05	0,009495
FAR2	- 0,42282	0,006635	3,35E-05	0,005055	FAR1	- 0,42206	0,008652	9,29E-05	0,010741
F2	-0,4216	0,00795	4,18E-05	0,005257	F1	- 0,42709	0,008063	0,00011	0,013668
ENSAIO 2									
Amostra	OCP (V)	IA	IR	IR/IA	Amostra	OCP (V)	IA	IR	IR/IA
A2	-0,4071	0,010605	0,000952	0,089755	A1	- 0,42419	0,007977	0,000428	0,053684
O2	- 0,40314	0,010947	0,000752	0,068665	O1	- 0,42236	0,008099	0,000133	0,016481
AR2	- 0,42084	0,009915	8,59E-05	0,008667	AR1	- 0,42526	0,007181	4,25E-05	0,005924
FAR2	- 0,42191	0,009659	6,85E-05	0,007096	FAR1	- 0,42221	0,011179	0,000133	0,011903
F2	-0,4248	0,007965	4,57E-05	0,005736	F1	- 0,42221	0,009183	0,000118	0,012891
ENSAIO 3									
Amostra	OCP (V)	IA	IR	IR/IA	Amostra	OCP (V)	IA	IR	IR/IA
A2	-0,4129	0,009055	0,00106	0,117088	A1	- 0,42496	0,00701	0,000291	0,041537
O2	- 0,38467	0,008261	0,000317	0,038315	O1	- 0,42252	0,007666	0,000121	0,015776
AR2	- 0,42267	0,00954	3,28E-05	0,003438	AR1	- 0,42496	0,005621	4,25E-05	0,007565
FAR2	- 0,41519	0,00719	2,62E-05	0,003646	FAR1	- 0,42572	0,008548	5,16E-05	0,006034
F2	- 0,41214	0,008496	4,54E-05	0,005344	F1	- 0,42786	0,008734	0,000105	0,012037

## APENDICE B

Nas figuras abaixo são apresentados os gráficos das curvas do Ensaios de DL-EPR feita em cada uma das condições ensaiadas





## APENDICE C

Aqui são apresentados os gráficos do ensaio de Polarização Potenciodinâmica para cada um das amostras nas figuras abaixo conforme apresentado no tópico 5.2.3.

