

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

CHRISTIANO HONORATO PEREIRA E SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO
DE TRATAMENTO TÉRMICO NA CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803**

VITÓRIA - ES

2014

CHRISTIANO HONORATO PEREIRA E SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO
DE TRATAMENTO TÉRMICO NA CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803**

Dissertação apresentada 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. Sérgio Souto Maior Tavares

VITÓRIA - ES

2014

SILVA, Christiano Honorato Pereira e

Estudo do efeito da temperatura de tratamento térmico na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803/ Christiano Honorato Pereira e Silva – 2014.

99 f.: il

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares

Dissertação Mestrado Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Aço Inoxidável Duplex UNS S31803. 2. Fases Deletérias. 3. Tratamento térmico em diferentes temperaturas. 4. DL-EPR. 5. Polarização Potenciodinâmica. I. SILVA, Christiano Honorato Pereira e. II. Universidade Federal Do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica. III. Estudo do efeito da temperatura de tratamento térmico na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803.

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

**ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO
DE TRATAMENTO TÉRMICO NA CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803**

Christiano Honorato Pereira e Silva

**Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares – Orientador
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Juan Manuel Pardal – Co-orientador
UFF - Universidade Federal Fluminense**

**Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo - Examinador Interno
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio - Examinador Externo
UFF - Universidade Federal Fluminense**

Vitória-ES, 28 de Novembro de 2014.

Aos meus pais e heróis,
Olimpio Honorato Pereira
e Sandra Lucia da Silva Honorato

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, quem nunca me abandonou e desamparou. A Ele toda honra, glória e louvor.

Aos meus Pais que com muito amor, me apoiaram e auxiliaram em todos os momentos.

Aos meus irmãos e demais familiares.

A Larissa pela compreensão, amor e paciência.

Aos amigos, colegas de classe, professores que de forma direta ou indireta muito me ajudaram. Em especial Bruno, Pablo, Marcelo, Lionel, Camila, Warlen e tantos outros.

Ao meu orientador professor Dr. SÉRGIO SOUTO MAIOR TAVARES.

Ao professor Dr. MARCELO CAMARGO SEVERO DE MACEDO pela orientação, oportunidade oferecida e amizade. Obrigado pelos conselhos e por tanto conhecimento passado, os quais sem dúvidas fizeram a diferença na minha vida.

Aos professores Dr. JUAN MANUEL PARDAL e Dr. EDUARDO ARIEL PONZIO.

Ao professor Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.

A equipe do Laboratório TRICORRMAT.

E ao CNPQ pelo apoio financeiro dado ao projeto.

RESUMO

Este trabalho visa avaliar a influência do tempo de exposição em determinadas temperaturas na dureza e na resistência a corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803. As amostras ensaiadas foram obtidas a partir de fitas de aço inoxidável, sendo tratadas nas temperaturas de 475°C, 570°C, 645°C, 820°C, 914°C e 960°C. Para cada temperatura, amostras foram tratadas termicamente em tempos distintos, de 4, 8 e 12 horas respectivamente. Amostras na condição “como recebida” também foram avaliadas.

Foram realizados ensaios de duplo ciclo de reativação eletroquímica potenciodinâmica (DL-EPR) e de dureza e análise metalográfica quantitativa, esta última técnica auxiliou na avaliação da evolução da proporção de microconstituintes ao longo do tempo e de acordo com a temperatura de tratamento. Além disso, apenas as mostras expostas por 12 horas nas diferentes temperaturas, foram avaliadas por difração de raios-X.

Os resultados experimentais obtidos demonstraram que fases secundárias surgem em diferentes temperaturas de tratamento e apresentam influência direta no aumento de dureza do aço. Quanto à resistência à corrosão localizada, apenas as amostras submetidas a tratamento nas temperaturas de 645, 820 e 914 °C apresentaram algum pico de reativação.

Palavras chave: Aço Inoxidável Duplex UNS S31803. Fases Deletérias. Tratamento térmico. DL-EPR.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the influence of time of exposure to certain temperatures on the mechanical properties and resistance to localized corrosion of duplex stainless steel UNS S31803. The tested specimens were obtained from ribbons of stainless steel, and treated at temperatures of 475°C, 570°C, 645°C, 820° C, 914°C and 960°C. For each temperature, samples were heat treated at different times of 4, 8 and 12 hours respectively. Samples provided "as received" were also evaluated.

Testing double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) were performed and Testing the hardness and metallographic analysis, which allowed us to evaluate the proportion of microconstituents varied over time and according to the treatment temperature were performed. Furthermore, only the samples exposed for 12 hours at each temperature, were evaluated by X-ray diffraction.

The experimental results showed that secondary phases arise at different treatment temperatures and have direct influence on increasing the hardness of steel. For resistance to localized corrosion, only samples undergoing treatment at temperatures of 645, 820 and 914 °C showed a peak of reactivation.

Keywords: Duplex Stainless Steel UNS S31803. Deleterious phases. Heat treatment. DL-EPR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de equilíbrio de fase binário ferro-cromo (DAVIS, 1994).	20
Figura 2.2: Microestrutura típica na condição comercial do aço duplex (CHEN et al. 2001).	22
Figura 2.3: Diagrama binário de fases com teor de fase ferrita constante na faixa de 10 a 90% de Fe (SHEK et al. 1996).	23
Figura 2.4: Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni (ASM Handbook, 1992).	25
Figura 2.5: Diagrama TTT esquemático, mostrando as fases decorrentes em AIDs (LIPPOLD et al. 2005).	28
Figura 2.6: Curva de transformação isotérmica de precipitação em DIN – W.Nr. 1.4462 (2205 / UNS S31803) após solubilização a 1050°C (COSTA E SILVA, 2010).	28
Figura 2.7: Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento a 650°C (MELO et al. 2013).	29
Figura 2.8: Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita (PADILHA et al. 2009).	32
Figura 2.9: Representação esquemática da precipitação da fase χ em aço inoxidável duplex.	33
Figura 2.10: Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto M ₂₃ C ₆ (SEDRIKS, 1996).	35
Figura 2.11: Variação do grau de sensitização com o tempo de tratamento a 800°C (GONG et al. 2010).	36
Figura 2.12: Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto M ₂₃ C ₆ (SEDRIKS, 1996).	38
Figura 3.1: a) Sucessivos cortes, tamanho final da amostra em destaque. b) Fita como recebida.	39
Figura 3.2: Mufla com capacidade térmica de até 1400°C.	40
Figura 3.3: a) Dispositivo composto de bloco refratário e alça para dar maior mobilidade ao tratamento. b) Amostras sendo resfriadas ao ar.	41
Figura 3.4: a) Corpo de prova embutido. b) Embutidora PRE 30Mi da Arotec.	42
Figura 3.5: Politriz utilizada.	42
Figura 3.6: a) Configuração para ataque de Hidróxido de Potássio (KOH). b) Detalhe da fixação da amostra.	43
Figura 3.7: Microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 conectado ao computador.	44
Figura 3.8: Configuração do microscópio eletrônico de varredura (MEV).	44
Figura 3.9: Microdurômetro Pantec HXD.	45
Figura 3.10: a) Eletrodo de trabalho. b) Área demarcada com esmalte. c) Rasgo na superfície da amostra para encaixe de fio de cobre sob pressão.	46
Figura 3.11: Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N.	46
Figura 3.12: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.	47
Figura 3.13: Esquema da célula eletroquímica.	47
Figura 3.14: Célula eletroquímica.	48
Figura 3.15: Difratorômetro de raios X pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do PPGEM - UFES.	49
Figura 4.1: Micrografia da amostra CR; reagente de Behara.	50

Figura 4.2: Micrografia da amostra A2 (475°C; 8 horas); reagente de Behara.	51
Figura 4.3: Micrografia da amostra B3 (570°C; 12 horas) com aumento de 500x. Ferrita (marrom) e austenita (clara) e sigma (pontos escuros). Ataque: Behara.	53
Figura 4.4: Micrografia da amostra B3 (570°C; 12 horas) com aumento de 1000x. Ferrita (marrom) e austenita (clara) e sigma (pontos escuros). Ataque: Behara.	53
Figura 4.5: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 645°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH....	55
Figura 4.6: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 645°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH....	56
Figura 4.7: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 645°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	57
Figura 4.8: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 820°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH....	59
Figura 4.9: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 820°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH....	60
Figura 4.10: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 820°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	61
Figura 4.11: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 914°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	63
Figura 4.12: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 914°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	64
Figura 4.13: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 914°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	65
Figura 4.14: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 960°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	66
Figura 4.15: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 960°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	67
Figura 4.16: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 960°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque:	

Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.	68
Figura 4.17: Evolução da fração volumétrica de fases intermetálicas para amostras tratadas termicamente.	69
Figura 4.18: Evolução dos valores de dureza com o tempo de tratamento em diferentes temperaturas.....	72
Figura 4.19: Aumento da dureza Vickers e fração volumétrica de fases intermetálicas para diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	73
Figura 4.20: Amostra D1 ensaiada por DL-EPR em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.	74
Figura 4.21: Ir/Ia de todas as amostras ensaiadas.	75
Figura 4.22: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 4 (preto), 8 (azul) e 12 (vermelho) horas de tratamento térmico. a) A (475°C); b) B (570°C), c) C (645°C); d) D (820°C); e) E (914°C); f) F (960°C).	77
Figura 4.23: Amostra C3 (645°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.	80
Figura 4.24: Amostra D1 (820°C; 4 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.	81
Figura 4.25: Amostra D2 (820°C; 8 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.	81
Figura 4.26: Amostra D3 (820°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.	82
Figura 4.27: Amostra E3 (820°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.	83
Figura 4.28: Amostra F3 (820°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.	83
Figura 4.29: Difratogramas obtidos para amostras tratadas termicamente por doze horas nas temperaturas: a) 475°C, b) 570°C, c) 645°C, d) 820°C, e) 914°C e f) 960°C.	85
Figura 4.30: Evolução da razão de intensidades I_{hkl}/I_{111} para as temperaturas de 475, 570 e 645°C.	86
Figura 4.31: Evolução da fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex (PADILHA et al. 2007).	30
Tabela 3.1: Designações padrões do aço inoxidável DUPLEX 2205.	39
Tabela 3.2: Composição do aço inoxidável DUPLEX 2205.	39
Tabela 3.3: Tratamentos térmicos de envelhecimento realizados entre 475 e 960°C. ...	41
Tabela 3.4: Reagentes utilizados para revelar características microestruturais do aço inoxidável duplex 2205.	43
Tabela 4.1: Medidas para proporção volumétrica das fases intermetálicas nas amostras tratadas a 960°C, obtidas através do software Image J.	70
Tabela 4.2: Valores obtidos no ensaio de dureza das amostras tratadas a 570°C.	71
Tabela 4.3: Dados dos ensaios de DL-EPR.	75
Tabela 4.4: Picos obtidos por deconvolução das curvas de ativação e reativação.	79
Tabela 4.5: Fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld.	84
Tabela 4.6: Comparação entre a fração volumétrica de fase sigma obtida através do DRX e metalografia quantitativa.	87

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1: Cromo equivalente	24
Equação 2.2: Níquel equivalente.....	24
Equação 2.3: PRE (<i>Pitting Resistance Equivalent</i>).....	25

LISTA DE ABREVIATURAS

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	Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de Ciclo Duplo
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
OCP	<i>Open Circuit Potencial</i>
P	Fósforo
PRE	Resistência à Corrosão por pite
S	Enxofre
Si	Silício
SL-EPR	Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de Ciclo Simples
Ti	Titânio
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
α	Ferrita
α'	Fase Alfa linha
γ	Austenita
γ_2	Austenita Secundária
σ	Fase Sigma
χ	Fase Chi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	19
2.2	AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	21
2.2.1	Histórico	21
2.2.2	Microestrutura do aço inoxidável duplex	22
2.2.3	Características do aço inoxidável duplex	24
2.2.4	Elementos de liga	26
2.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	27
2.4	PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS	29
2.4.1	Fase Sigma (σ).....	30
2.4.2	Fase Chi (χ).....	32
2.4.3	Fase Alfa Linha (α')	33
2.5	EFEITO DAS FASES PRECIPITADAS SOBRE A CORROSÃO.....	34
2.6	CORROSÃO INTERGRANULAR.....	34
2.7	REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA (EPR)	37
2.8	DL-EPR	38
3	METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO	39
3.1	MATERIAL ESTUDADO	39
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO	40
3.3	ENSAIOS METALOGRAFICOS	42
3.3.1	Preparação das Amostras.....	42
3.3.2	Microscopia Ótica.....	44
3.3.3	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	44
3.4	ENSAIO DE DUREZA	45
3.5	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	45
3.5.1	Preparação das amostras	45
3.5.2	Ensaio de DL-EPR	46
3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	MICROSCOPIA ÓTICA.....	50

4.2	QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS FASES INTERMETÁLICAS.....	69
4.3	MICRODUREZA	71
4.4	CORROSÃO.....	74
4.4.1	Ensaio DL-EPR.....	74
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	80
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	84
5	CONCLUSÃO	88
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1 INTRODUÇÃO

A corrosão de materiais metálicos tem sido objeto de estudo durante muito tempo. Isto porque a degradação causada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional representa alterações indesejáveis como desgaste, modificações estruturais, variações químicas, deixando a durabilidade e o desempenho do material insuficientes para os fins a que se destinam além de provocar perdas econômicas diretas e indiretas.

Com a necessidade de materiais cada vez mais resistentes à corrosão e com boa soldabilidade, o interesse pelos aços inoxidáveis que buscam atender estes quesitos tem aumentado. Neste cenário de desenvolvimento tecnológico em diversas áreas industriais como a de petróleo, papel e celulose e outras que já fazem uso dos aços inoxidáveis, o surgimento dos aços inoxidáveis duplex (AID's) foi de grande relevância por apresentarem melhor resistência à corrosão, associado a boas propriedades mecânicas após soldagem, capazes de suportar as cargas existentes nestas novas condições de serviço.

ROSSI (2014) ressalta a importância dos aços inoxidáveis duplex sob a vista da sustentabilidade e durabilidade. Estruturas metálicas que antes precisavam ser substituídas com maior frequência ou demandavam maiores recursos para sua manutenção, hoje, podem ser simplesmente trocadas por àquelas feitas de AID's e representar uma real economia de recursos naturais e econômicos.

Nos aços inoxidáveis duplex os elementos de liga devem estar devidamente balanceados para garantir a formação de uma estrutura bifásica com proporções volumétricas das duas fases, ferrita (α) e austenita (γ), aproximadamente idênticas. Os seus principais elementos de liga não estão uniformemente distribuídos em suas respectivas fases. Assim, o Cr e o Mo enriquecem a fase α , enquanto o Ni e o N se concentram na fase γ (CHAVES, 2002).

Em determinadas circunstâncias, por exemplo, tratamentos térmicos sob variadas temperaturas, estes aços podem sofrer algumas transformações, que são responsáveis pela precipitação de novas fases como a fase sigma (σ), a fase chi (χ) e a fase alfa linha (α'). A precipitação de algumas destas fases torna estes aços susceptíveis à corrosão seletiva (GUNN, 2003; GENTIL, 2011).

A fase σ possui elevados teores de cromo e molibdênio se comparada com a matriz adjacente. Assim, a precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis duplex os torna altamente susceptíveis à corrosão localizada (KOBAYASHI et al., 1999), sendo que o

ataque ocorre na matriz da liga, imediatamente nas proximidades da fase sigma formada, ou seja, nas zonas empobrecidas em cromo (SEDRIKS, 1996).

O emprego da técnica eletroquímica tem sido feito com sucesso nos últimos anos realizando uma análise quantitativa da corrosão intergranular nos aços inoxidáveis e ligas de níquel. Este método foi denominado de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR) e possui duas principais versões: o Single Loop (SL: ciclo simples) e o Double Loop (DL: ciclo duplo).

Este trabalho visa avaliar a influência do tempo e da temperatura de exposição nas propriedades mecânicas e na resistência a corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803. Também buscou-se correlacionar a precipitação de fases intermetálicas com a dureza e a suscetibilidade à sensitização.

Para atingir tais objetivos as amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 475°C, 570°C, 645°C, 820°C, 914°C e 960°C durante 4, 8 e 12 horas. Foram realizados ensaios de duplo loop de reativação eletroquímica potenciodinâmica (DL-EPR), a fim de quantificar o grau de sensitização após os tratamentos térmicos, e de dureza e análise metalográfica, para avaliar se a proporção de microconstituintes variou ao longo do tempo e de acordo com a temperatura de tratamento. Além disso, apenas as mostras expostas por 12 horas nas diferentes temperaturas, foram avaliadas por difração de raios-X.

Foi demonstrado que fases secundárias surgem em diferentes temperaturas de tratamento e apresentam influência direta no aumento de dureza do aço. Quanto à resistência à corrosão localizada, apenas as amostras submetidas a tratamento nas temperaturas de 645, 820 e 914 °C apresentaram algum pico de reativação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são aços de alta liga, cujas bases são os sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni e altamente resistentes à corrosão (oxidação superficial) em uma variedade de ambientes (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos). Estes aços devem possuir teores de cromo livre na matriz superiores a 11% e tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa, chamada de película passiva. Tal película, protege o aço da ação de agentes corrosivos e confere grande resistência a corrosão. Há autores que dizem que o teor mínimo de cromo pode variar entre valores de 10,5% e 12% (SEDRIKS, 1996; CALLISTER et al. 2009).

Os aços inoxidáveis são basicamente classificados de acordo com suas microestruturas em: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecido por precipitação e duplex, sendo que eles começaram a ser desenvolvidos nas primeiras décadas do século XX no Reino Unido e Alemanha. Posteriormente surgiram também os aços inoxidáveis super-austeníticos ou super-duplex (PADILHA, et al. 2007; GUNN et al. 2003; WASHKO et al. 2009; KARLSSON, 2005).

O aço inoxidável ferrítico (AIF) tem propriedades similares ao aço comum, mas com uma resistência à corrosão melhor, devido à adição de normalmente 11-17% de cromo. Por sua vez os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) têm um teor de níquel de no mínimo 7%, o que faz o aço ser austenítico, e oferece ductilidade, uma grande escala de temperatura de serviço, propriedades não-magnéticas e boa soldabilidade. Este é o grupo de aços inoxidáveis mais amplamente usado e indicado para inúmeras aplicações (KARLSSON, 2005).

As composições martensíticas podem ser endurecidas por têmpera e revenimento como os aços carbono comuns. Eles têm uma resistência à corrosão moderada e contem normalmente, 11-13% de cromo com um teor de carbono mais alto do que as composições ferríticas. Os aços endurecidos por precipitação podem ser enrijecidos através de tratamento térmico. Tanto estruturas com matriz austeníticas como martensíticas podem ser produzidas (KARLSSON, 2005).

Os aços inoxidáveis duplex (AID) têm uma estrutura composta de austenita e ferrita, daí o termo duplex. As designações modernas são ligas com uma combinação de níquel e nitrogênio para produzir uma configuração da estrutura parcialmente austenítica e melhorar a resistência à corrosão. Estes aços oferecem uma combinação atraente de tenacidade e resistência a corrosão (KARLSSON, 2005).

As graduações super-austeníticas ou super-duplex aumentaram a resistência à corrosão localizada e intersticial comparado com os tipos duplex e austeníticos comuns, devido ao aumento de cromo, molibdênio e nitrogênio (KARLSSON, 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 existe uma série de outros elementos de liga, os quais a presença melhora propriedades específicas nos AIDs. (LO et al. 2009).

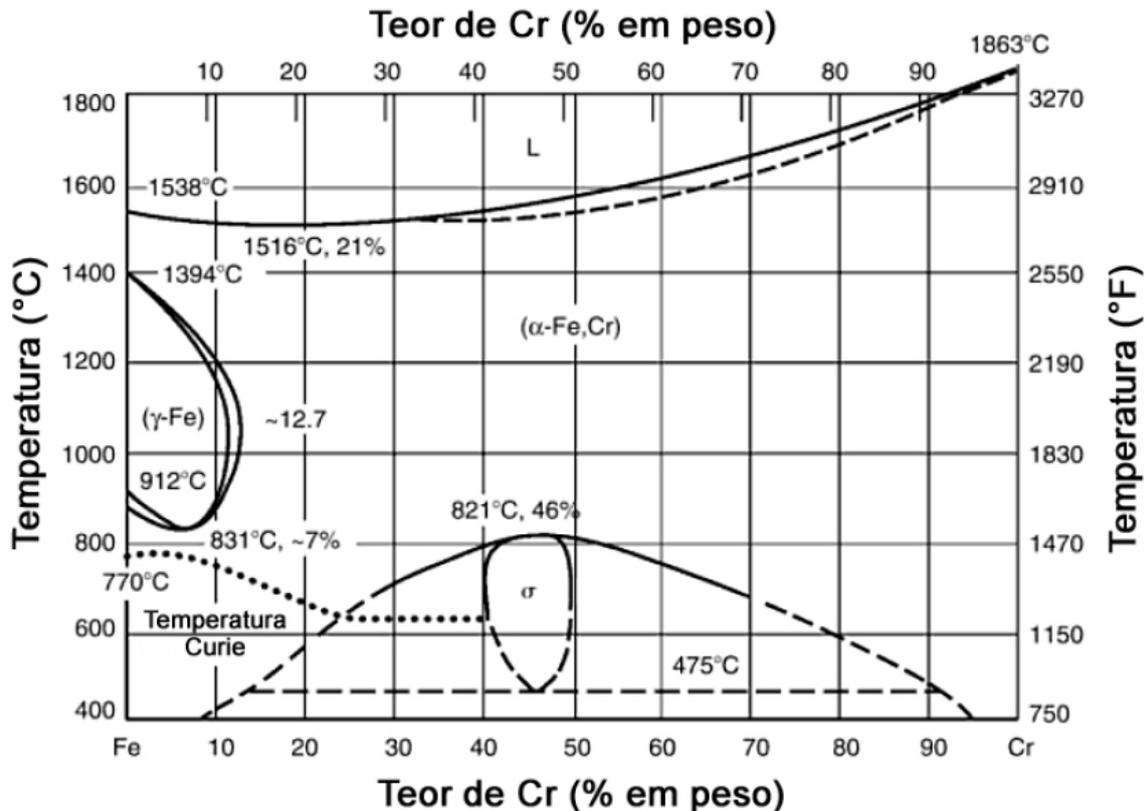


Figura 2.1: Diagrama de equilíbrio de fase binário ferro-cromo (adaptada de DAVIS, 1994).

Observando-se a figura 2.1, nota-se que para qualquer relação Fe-Cr, a solidificação se inicia com a formação da fase ferrita (α) CCC, e que acima de aproximadamente 12% de cromo, estas ligas binárias não formarão austenita em nenhuma temperatura. Entretanto, a adição de carbono às ligas Fe-Cr aumenta a extensão do teor de cromo na qual a austenita pode ser formada a elevadas temperaturas. Outros elementos, como nitrogênio, níquel, cobre e manganês, também aumentam esta faixa (DAVIS, 1994; PADILHA et al. 1994).

De acordo com Padilha e Guedes (1994), pode ocorrer formação da fase sigma (σ) em ligas com teores de 15 a 70% de cromo, quando expostas a temperaturas entre 500 a 850°C.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

2.2.1 Histórico

A primeira referência sobre aço inoxidável duplex surgiu em 1927, quando Bain e Griffith relataram seus resultados em um sistema Fe-Cr-Ni e mencionaram a existência de um campo compreendendo duas fases: austenita e ferrita (LOUREIRO, 2010).

Anos mais tarde as primeiras toneladas de aço duplex foram produzidas e estudadas. Em 1930, a empresa suíça Avesta Jernverk desenvolveu duas ligas de aço duplex: a 453E (com composição de 25% de Cr e 5% de Ni) e a 453S (com composição de 27% de Cr, 5% de Ni e 1,5% de Mo). Os resultados de resistência a corrosão intergranular em testes com águas salinas se mostraram excelentes, e incluíram esses aços na lista de produção da empresa (LOUREIRO, 2010).

Em 1947, uma nova liga duplex, UR50 (contendo 21% de Cr, 7% de Ni, 2,5% de Mo, 1,5% de Cu e 0,07% de N) se tornou padrão nos navios franceses. Nesta época, o controle de oxigênio, enxofre e carbono não era satisfatório e frequentemente os produtos feitos com a liga UR50 apresentavam trincas e eram frágeis (ALVAREZ-ARMAS, 2008; GUNN, 2003).

O tipo de aço inoxidável duplex mais frequentemente usado na década de 1960, segundo ASM HANDBOOK (1990) e GUNN (2003), foi o AISI 329. Nesta época, adições de nitrogênio ainda não eram intencionalmente acrescentadas e este tipo de aço era predominantemente ferrítico. Somente com a introdução dos processos de VOD (*Vacuum Oxygen Decarburisation*) e AOD (*Argon Oxygen Decarburisation*) foi possível produzir aços duplex com baixo teor de enxofre, oxigênio e outros elementos com propriedades controladas (TOTTEN, 2007; GUNN, 2003; ALVAREZ-ARMAS, 2008). Um dos primeiros aços a ser produzido usando estes processos foi o AVESTA 3RE 60. Ele foi introduzido no mercado por volta de 1972 e tinha cerca de 40% em volume de austenita (ASM HANDBOOK, 1990).

Algum tempo depois foi desenvolvido o aço DIN W. Nr. 1.4462, padronizado na Alemanha. Ele possuía alta resistência à corrosão e sua composição é frequentemente empregada hoje em dia (LOUREIRO, 2010).

2.2.2 Microestrutura do aço inoxidável duplex

Os aços inoxidáveis duplex devem possuir uma microestrutura formada por duas fases, em uma mistura de cerca de 50% em volume de grãos de austenita e ferrita.

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

A figura 2.2 mostra uma micrografia típica do aço inoxidável duplex obtida por CHEN et al. (2001) na condição comercial mostrando a fase ferrita (cinza escuro) e a fase austenita (cinza claro).

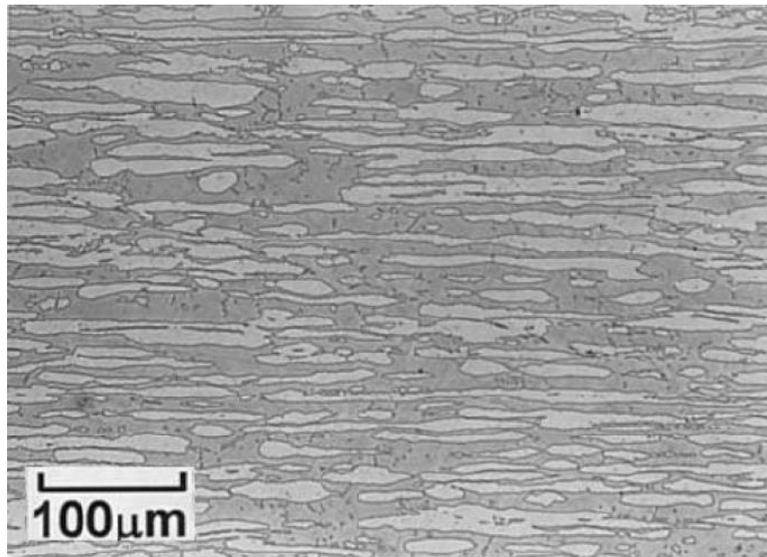


Figura 2.2: Microestrutura típica na condição comercial do aço duplex (CHEN et al. 2001).

A quantidade de ferrita presente na microestrutura do aço duplex varia com a temperatura, como pode ser visto no diagrama Fe-Cr-Ni da figura 2.3, com quantidade de ferro constante. Pequenas adições de elementos de liga também podem alterar a quantidade de ferrita presente na liga. O efeito dessa pequena adição pode ser visto de acordo com o teor de “Cr equivalente” e “Ni equivalente”, que reflete nos efeitos estabilizadores de ferrita ou austenita. Esses dois parâmetros podem ser usados para estimar o teor de ferrita do diagrama (SHEK et al. 1996).

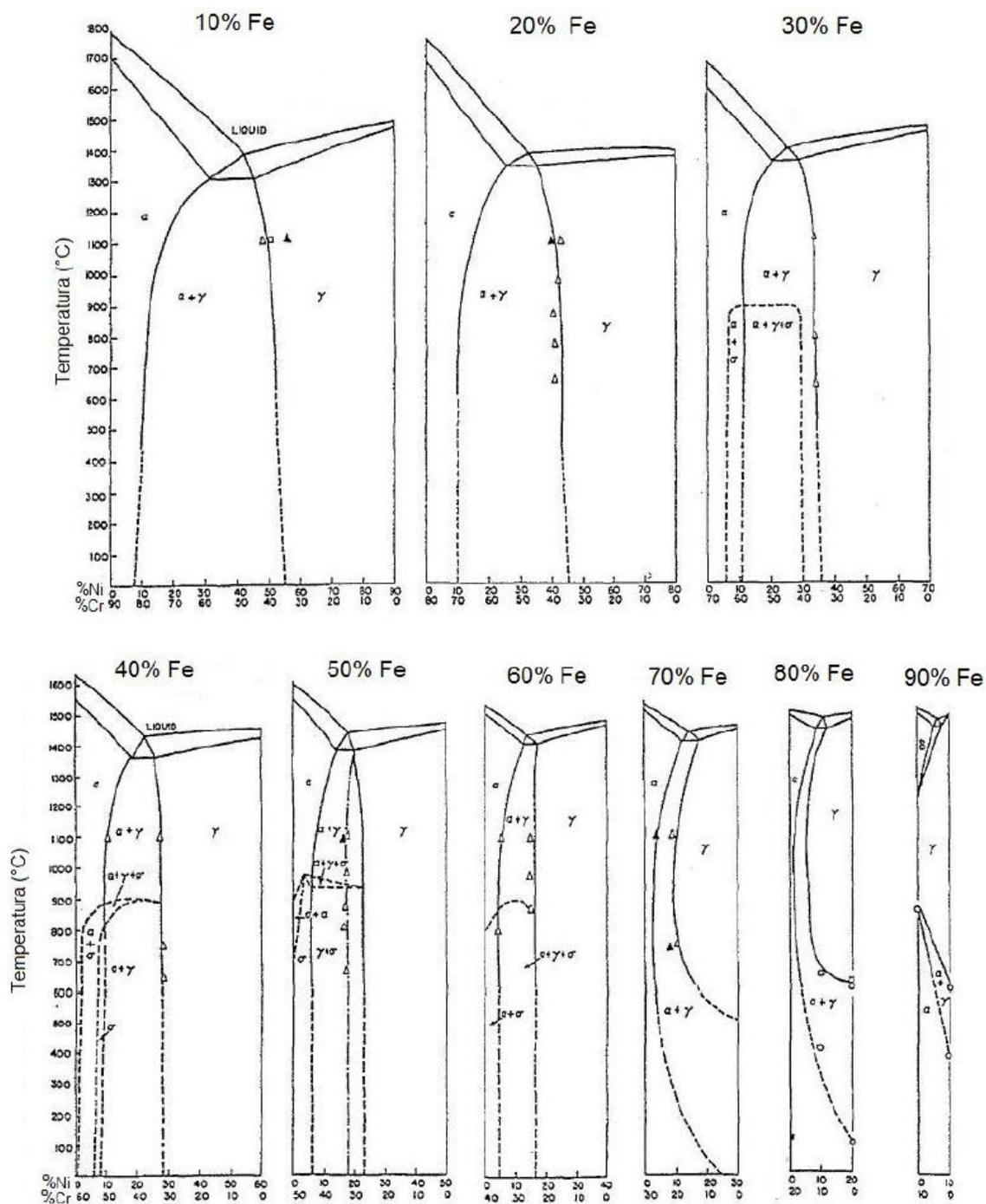


Figura 2.3: Diagramas pseudobinários de fases com teor de fase ferrita constante na faixa de 10 a 90% de Fe (SHEK et al. 1996).

2.2.3 Características do aço inoxidável duplex

Aços inoxidáveis duplex combinam boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e facilidade de fabricação. Tem propriedades que ficam entre os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e aço carbono. Possuem tenacidade maior que os aços inoxidáveis austeníticos, tendo ainda uma boa ductilidade e dureza. (BERGLUND et al. 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 sobtensão dos aços inoxidáveis ferríticos com a boa ductilidade dos aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, a estrutura dúplex corresponde a uma tenacidade cerca de duas vezes maior que os aços austeníticos (EVANGELISTA et al. 2013).

Eles são produzidos, como comentado, 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 et al. 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 2.1 e 2.2 para determinar a quantidade de elementos de ligas austenitizantes e ferritizantes (EVANGELISTA et al. 2013):

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si \quad \text{Equação 2.1}$$

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

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.

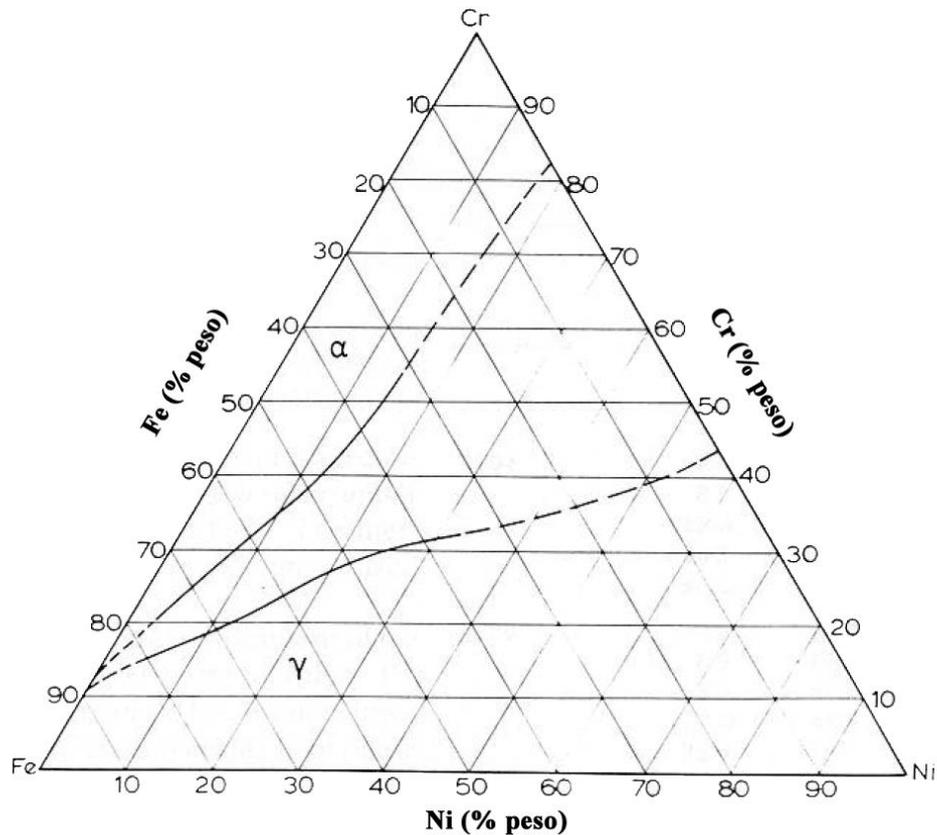


Figura 2.4: Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni (ASM Handbook, 1992).

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 et al., 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 a equação 1.3 (CHEN et al., 2002):

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

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)

2.2.4 Elementos de liga

Cromo (Cr): O cromo 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. Contudo, alto conteúdo de cromo pode afetar adversamente as propriedades mecânicas, a soldabilidade e a vida útil em aplicações envolvendo exposição térmica (LIMA, 2007). O cromo é um estabilizador da ferrita e melhora a resistência à corrosão por pite (ALVAREZ-ARMAS, 2008), mas promove a fragilização a 475°C (MARTINS e BONAVINA, 2003), aumenta a cinética de precipitação e a fração volumétrica de fase σ (NILSON, 1992; MARTINS e FORTI, 2008).

Molibdênio (Mb): O molibdênio é um elemento estabilizador da ferrita que aumenta a tendência de fragilização a 475°C (MARTINS e BONAVINA, 2003). Apresenta efeito benéfico nas propriedades mecânicas e de corrosão, mas quando processado inadequadamente afeta a microestrutura do material, tornando o aço susceptível à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase de Laves (Fe_2Mo), fase chi (χ) e fase sigma (σ) (ESCRIBA et al. 2006; ALVAREZ-ARMAS, 2008). Aumenta a cinética de precipitação e fração volumétrica de fase σ (NILSON, 1992; MARTINS e FORTI, 2008). Portanto, geralmente sua concentração é restringida a cerca de 7,5% em aços inoxidáveis austeníticos, e a 4% em aços inoxidáveis duplex (GUNN, 2003; SEDRIKS, 1996).

Nitrogênio (N): O nitrogênio ajuda a aumentar a resistência à corrosão e a estabilidade estrutural, assim como a resistência do material. Nos aços inoxidáveis, ele retarda a formação da fase sigma (σ) e endurece o aço. No aço duplex, aumenta a fração de austenita, diminui a segregação de cromo e molibdênio e melhora a resistência à corrosão da fase austenítica. Além disso, um alto teor de nitrogênio melhora a formação da austenita após a soldagem, o que assegura boas propriedades em juntas de solda. Porém, sua quantidade pode ser prejudicial às propriedades mecânicas da classe ferrítica (GUNN, 2003; SEDRIKS, 1996; WASHKO et al. 2009). Segundo INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION (2001), o teor de nitrogênio tem papel principal na performance do aço inoxidável duplex por ser um forte formador de austenita e fortemente responsável para o balanço entre as fases, a resistência à corrosão superior e as propriedades de soldagem.

Níquel (Ni): Há um consenso entre diversos pesquisadores sobre o fato de que o níquel acelera a cinética de precipitação de fase sigma e, no entanto, não interfere na evolução total da fração volumétrica desta fase (MAEHARA et al. 1983). Realmente tem sido verificado que a velocidade de precipitação da fase sigma (σ) é favorecida pelo aumento do teor de níquel, entretanto, isto não é refletido na quantidade total da fase sigma precipitada pois, ao contrário, ocorre uma diminuição da mesma. Com o aumento do teor de níquel a austenita torna-se predominante na liga, uma vez que se trata de um elemento de natureza austenitizante (DEBOLD, 1989; KOBAYASHI, 1995). Em contra partida, a ferrita é diminuída, porém enriquecida em cromo e molibdênio (WEBER et al. 1998). Mesmo assim, a razão entre as fases sigma (σ) e austenita (γ) não é muito afetada. Este paradoxo pode ser explicado pelo fato de que o níquel não atua isoladamente mas indiretamente, em combinação com a participação de elementos que propiciam a formação da fase sigma, tais como cromo e molibdênio (NILSSON, 1992).

2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Numerosas mudanças estruturais podem acontecer em AID durante tratamentos isotérmicos. A maioria dessas transformações está relacionada à ferrita (α), pois a taxa de difusão nesta fase é aproximadamente 100 vezes mais rápida do que na austenita (γ), 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, 2003).

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, 2003).

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 et al. 2005).

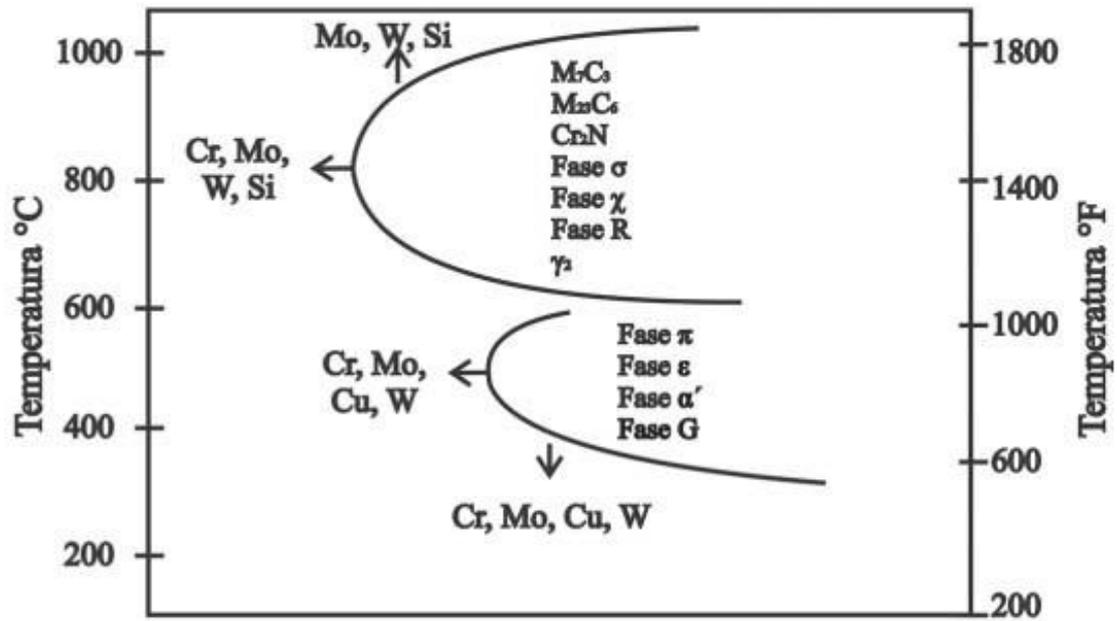


Figura 2.5: Diagrama TTT esquemático, mostrando as fases decorrentes em AIDs (LIPPOLD et al. 2005).

Na figura 2.6 estão representadas as curvas temperatura, tempo e transformação (TTT) do aço duplex UNS S31803, objeto de estudo deste trabalho. As curvas indicam o tempo necessário, a cada temperatura, para o início da precipitação da fase indicada. As linhas verticais indicam os tempos escolhidos para o tratamento deste trabalho.

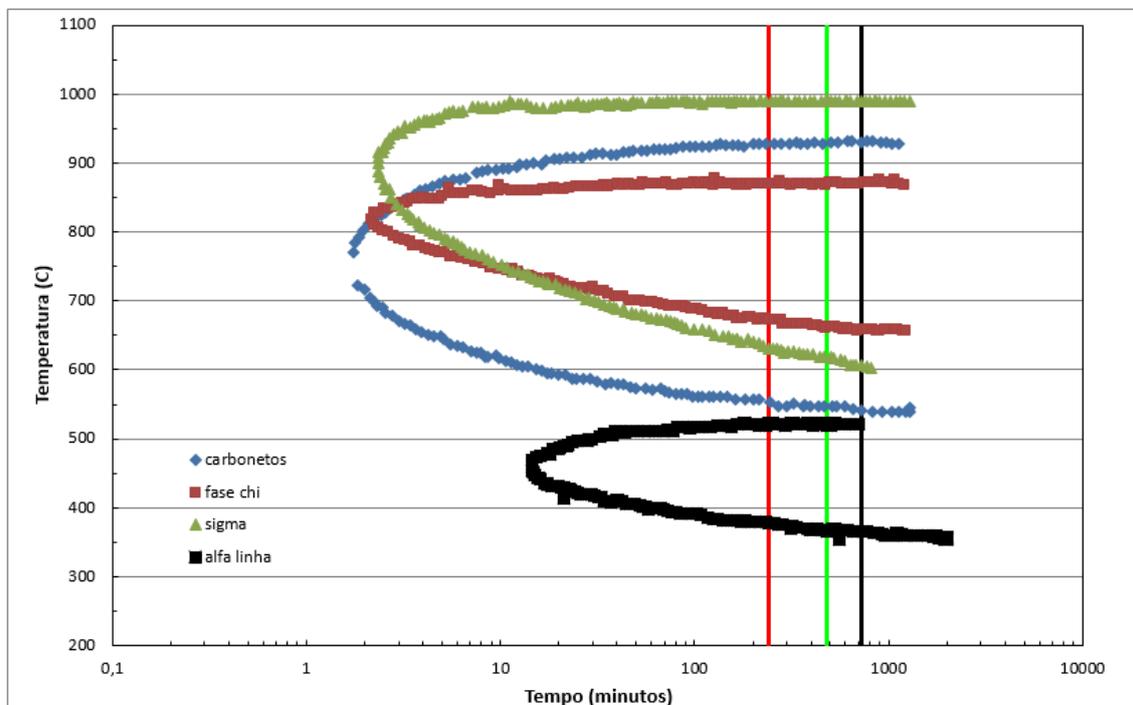


Figura 2.6: Curva de transformação isotérmica de precipitação em DIN – W.Nr. 1.4462 (2205 / UNS S31803) após solubilização a 1050°C (adaptado de COSTA E SILVA, 2010).

2.4 PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS

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. 1996; ESCRIBA et al. 2009). Operações de soldagem e conformação quente, por exemplo, podem produzir transformações microestruturais indesejáveis nos aços duplex. (LIPPOLD et al. 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 (CHEN et al. 2001; FARGAS et al. 2009; BORBA et al. 2008; GHOSH et al. 2008; ESCRIBA et al. 2009; SATHIRACHINDA et al. 2009).

MELO et al. (2013) apresenta um gráfico que relaciona a fração volumétrica das fases intermetálicas formadas com o tempo de tratamento para amostras tratadas a 650°C (figura 2.7). É interessante notar que a quantidade de fases deletérias começa a aumentar significativamente apenas após as 10 horas de tratamento.

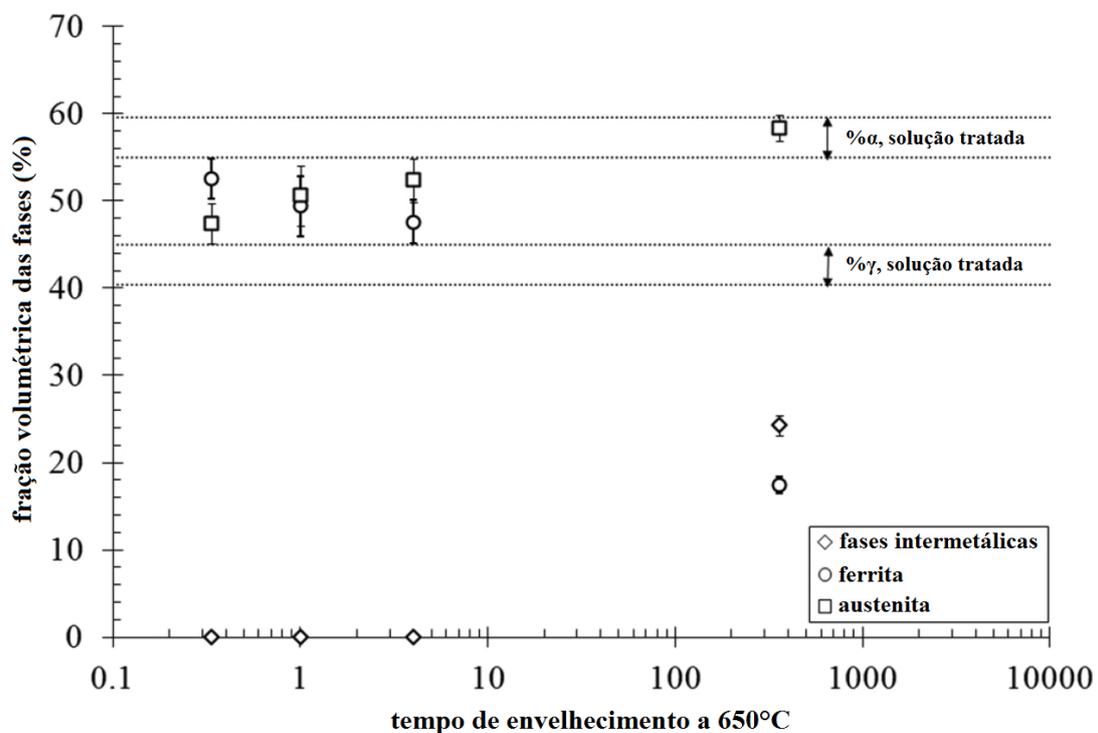


Figura 2.7: Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento a 650°C (MELO et al. 2013).

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

Os AID e AISD como dito anteriormente possuem uma fase ferrítica muito instável devido à 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 2.1 apresenta as principais fases secundárias dos AID e AISD.

Tabela 2.1: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex (adaptado de PADILHA et al. 2007).

Fase	Fórmula química	Estrutura cristalina	Faixa de temperatura de precipitação (°C)
Sigma (σ)	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	Tetragonal de Corpo Centrado	600-1000
Nitreto de Cromo	Cr_2N	Hexagonal	700-1000
Nitreto de Cromo	CrN	Cúbica	
Chi (χ)	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	Cúbica de Corpo Centrado	700-900
Carboneto	M_7C_3		950-1050
Carboneto	$M_{23}C_6$	Cúbica de Face Centrada	550-950
α'		Cúbica de Corpo Centrado	300-550
Austenita Secundária		Cúbica de Face Centrada	600-1000

A seguir serão descritas algumas características das fases que podem ser precipitadas no aço inoxidável duplex, com ênfase nas fases foram objeto de estudo deste trabalho.

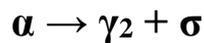
2.4.1 Fase Sigma (σ)

A fase sigma é a fase intermetálica mais estudada nos aços inoxidáveis duplex, por ser uma fase com maior fração volumétrica e mais deletéria. Através de uma análise química é visto que a fase sigma é enriquecida de Cr, Mo, com Cr o elemento em maior quantidade (HUANG et al. 2005; SATHIRACHINDA et al. 2009; SHEK et al. 1996). Por ser uma fase enriquecida por esses elementos, a precipitação desta fase causa empobrecimento destes nas regiões adjacentes (HUANG et al. 2005), diminuindo assim a resistência a corrosão nesses aços (NASCIMENTO et al. 2003; SATHIRACHINDA et al. 2009).

A fase sigma tem estrutura tetragonal e é dura e frágil (HUANG et al. 2005; SHEK et al. 1996; SOUZA et al. 2007; ELMER et al. 2007). Além de ser não-magnética (POHL et al. 2007). A existência dessa fase, mesmo em pequenas quantidades, provoca efeitos adversos na ductilidade do aço, (GHOSH et al. 2008; SHEK et al. 1996) além de provocar

efeitos adversos nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão (ELMER et al. 2007). Para prevenir sua formação é requerido um resfriamento rápido após um tratamento a altas temperaturas (SHEK et al. 1996).

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 (VILLANUEVA et al. 2006). Por ser uma fase rica em cromo e molibdênio (NILSON, 1992), provoca o empobrecimento desses elementos nas regiões vizinhas, diminuindo assim a resistência à corrosão nesses aços (MACHADO, 2000). Forma-se por resfriamento contínuo e lento a partir de 1000°C (ESCRIBA et al. 2006; TAVARES et al. 2006), ou por exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1000°C (REICK et al. 1998; KOBAYASHI et al. 1999; ESCRIBA et al. 2006; BORSATO, 2006; VILLANUEVA et al. 2006; POHL et al. 2007) sendo mais rápida na faixa de 700°C a 900°C (KOBAYASHI et al. 1999; ESCRIBA et al. 2006; VILLANUEVA et al. 2006; TAVARES et al. 2006), por meio da reação eutetóide descrita a seguir:



Onde a ferrita (α) decompõe-se em fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2) com disposição lamelar ou então dissociada (TAVARES et al. 2006; ESCRIBA et al. 2006; BORSATO, 2006; POHL et al. 2007; RIBEIRO et al. 2009; ESCRIBA et al. 2010).

A decomposição $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ocorre, pois o cromo e o molibdênio, em determinadas temperaturas são mais estáveis na forma $(\text{Cr},\text{Mo})_x(\text{Ni},\text{Fe})_y$ do que em solução sólida substitucional. A formação da fase σ deixa a matriz ferrítica empobrecida de Cr e Mo (ANGELINI et al. 2004); (MAGNABOSCO, 2009) e como há Ni dissolvido, a fase austenítica torna-se mais estável ocorrendo uma transformação isotrópica da matriz de ferro: $\alpha \rightarrow \gamma$.

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 da ferrita, conforme ilustrado pela figura 2.8 (KOBAYASHI et al. 1999; MACHADO et al. 2000; MARTINS et al. 2003; POHL et al. 2004; POHL et al. 2008; PADILHA et al. 2009; MAGNABOSCO, 2009; ESCRIBA et al. 2010).

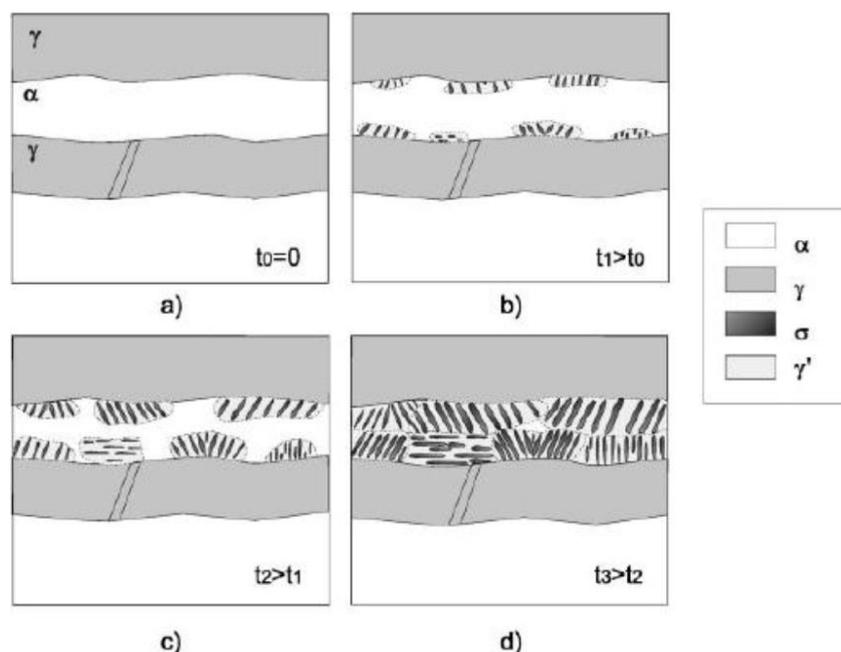


Figura 2.8: Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita (PADILHA et al. 2009).

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).

Há duas maneiras possíveis para minimizar a formação de fase σ : a primeira é a redução da taxa de precipitação da fase pela adição de Al, Zr, Sn e W. A segunda é o desenvolvimento de um procedimento de resfriamento que minimize o tempo de precipitação fase secundária no intervalo de 650-1.000°C (YOO et al. 2010).

2.4.2 Fase Chi (χ)

A fase Chi (χ) é formada quando a liga de AID é exposta a temperaturas entre 700°C e 900°C e apresenta as mesmas características que a fase σ , 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 σ , 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 (γ_2), pobre em Mo e Cr, também, forma-se simultaneamente com esta fase (PADILHA et al. 2007; ESCRIBA et al. 2009).

Essa fase, embora também possa ser considerada como uma fase prejudicial às propriedades do aço, é menos importante que a fase sigma, pois sua ocorrência é menos frequente nas ligas (ESCRIBA et al. 2009; SHEK et al. 1996). ESCRIBA et al. (2009) representou esquematicamente (figura 2.9) o crescimento da fase sigma consumindo a fase chi durante o processo de precipitação da fase sigma a partir de 2 horas de exposição na faixa de temperatura de 700°C (ESCRIBA et al. 2009).

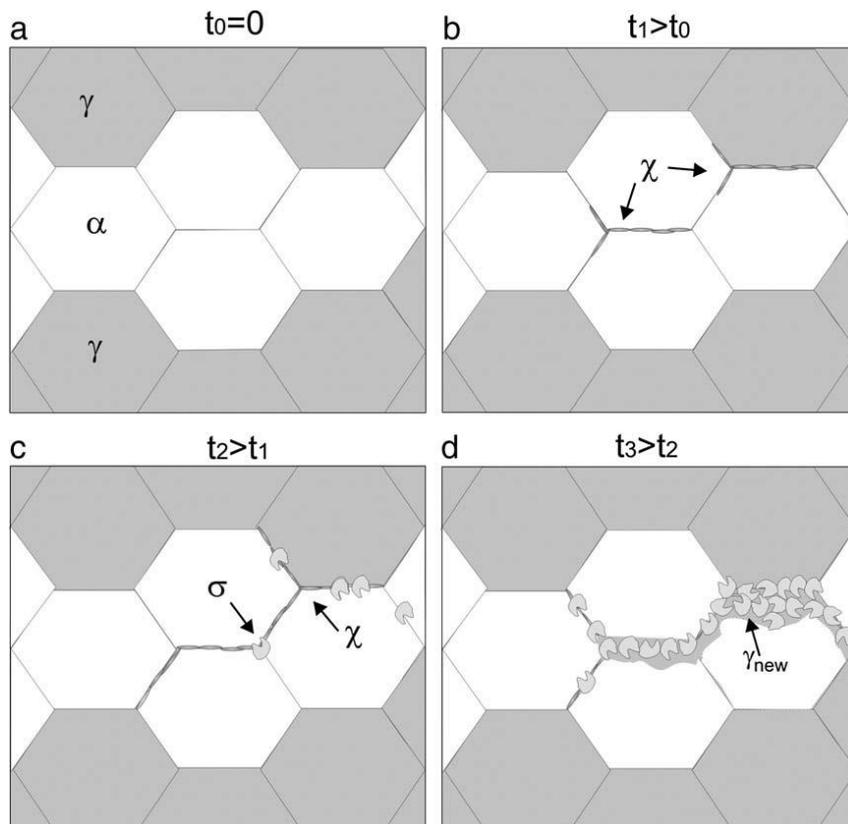


Figura 2.9: Representação esquemática da precipitação da fase χ em aço inoxidável duplex.

2.4.3 Fase Alfa Linha (α')

A precipitação da fase alfa linha (α'), rica em cromo, ocorre entre 300°C e 550°C, tendo na temperatura de 475°C seu efeito mais pronunciado, com uma diminuição brusca da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Essa fase possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (FONTES et al. 2008).

Segundo alguns autores (BORBA et al. 2008), a formação da fase α' provoca o endurecimento dos aços duplex devido a partículas finamente dispersas desta fase α' na fase ferrita original. O aumento da dureza dos aços com a formação da fase α' é acompanhado pela diminuição da tenacidade.

A reação de fragilização é resultado da formação da fase alfa primário enriquecida de Cr na fase ferrita (NASCIMENTO et al. 2003; SHEK et al. 1996; SAHU et al. 2009). Através da curva C (figura 2.6) pode-se perceber que a máxima taxa de fragilização ocorre aproximadamente na temperatura de 475°C (NASCIMENTO et al. 2003). Assim foi originado o termo “fragilização a 475°C” (SHEK et al. 1996).

2.5 EFEITO DAS FASES PRECIPITADAS SOBRE A CORROSÃO

De modo semelhante ao processo de precipitação de carbonetos nos aços inoxidáveis comuns, nos aços inoxidáveis dúplex durante o processo de precipitação da fase sigma ocorre o enriquecimento desta fase não somente em cromo mas também em molibdênio. Assim, durante a sua formação a fase sigma captura esses elementos de suas regiões adjacentes, em seu próprio benefício. Deve-se enfatizar, que estes são elementos que dão a base de sustentação da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex, de modo que as regiões que sofrem deficiência dos mesmos tomam-se susceptíveis à corrosão seletiva. Acredita-se que a diminuição dos elementos cromo e molibdênio é restrita às regiões vizinhas à fase sigma (ADHE et al. 2007). Kobayashi et al. (1998) mostraram que a austenita secundária é pobre em cromo e isenta de molibdênio, o que explica a sua severa corrosão seletiva.

Outros compostos precipitados devem ter efeito semelhante ao da fase sigma, em particular a fase chi (χ) que, como já se mencionou atrás, remove da matriz, além do cromo, uma apreciável quantidade de molibdênio. Contudo, como em termos de volume de precipitação, o da fase sigma supera em muito o das outras fases, é ela a principal responsável pelas alterações observadas em termos de resistência à corrosão. Assim, na literatura praticamente todos os trabalhos têm sido direcionados para a investigação do efeito desta fase sobre a deterioração da resistência dos aços inoxidáveis dúplex à corrosão (CHAVES, 2002).

2.6 CORROSÃO INTERGRANULAR

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 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 (SEDRIS, 1996).

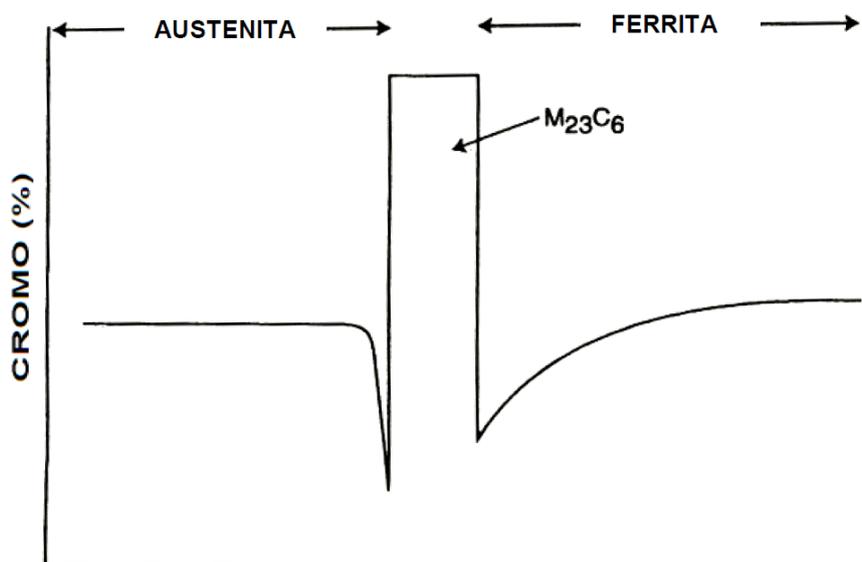


Figura 2.10: Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRIS, 1996).

Um aço inoxidável não sensitizado 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 sensitizado as regiões empobrecidas em cromo irão nuclear a ruptura da passividade rapidamente, sendo detectável uma elevada corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A sensitização pode resultar de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento através da faixa de temperatura de sensitização ou de condições de trabalho nesta mesma faixa (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).

Ensaio realizado por GONG et al. (2010) sobre o aço UNS S31803 utilizando uma solução de 2M H₂SO₄ + 1M HCl mostraram que à 800°C o grau de sensitização variou consideravelmente com o tempo de tratamento (figura 2.11). Isto foi atribuído ao aparecimento de zonas empobrecidas de Cr e Mo como consequência do crescimento da fase σ o que favoreceu a corrosão localizada. De 24 para 48 horas de tratamento o Ir/Ia começou a cair, uma vez que as zonas empobrecidas de Cr começaram a recuperar-se com a difusão de Cr e Mo da fase σ para a fase γ_2 .

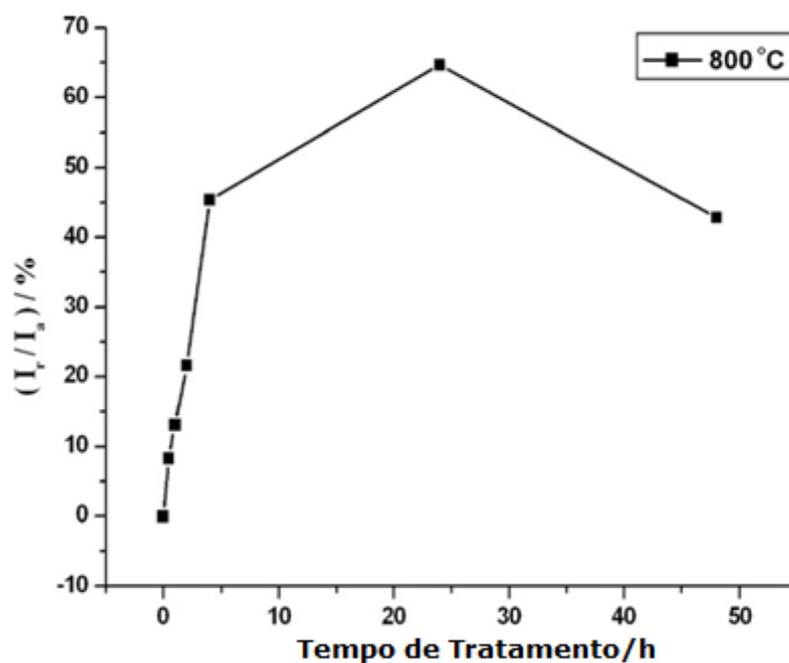


Figura 2.11: Variação do grau de sensitização com o tempo de tratamento a 800°C (adaptado de GONG et al. 2010).

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.

2.7 REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA (EPR)

O teste EPR tem sido aplicado a uma variedade de materiais - aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex), à base de níquel, aços inoxidáveis de alta liga e aços ao carbono de baixa liga (ČÍHAL et al. 2007).

Os métodos eletroquímicos são alternativas interessantes por causa da rapidez com que podem ser executados e pela quantidade de informações que podem ser extraídas de cada ensaio. A essência do método de polarização eletroquímica é a representação da dependência funcional da densidade da corrente em resposta a alterações de potencial aplicado (ČÍHAL et al. 2001).

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 após tratamento térmico (ČÍHAL et al. 2001). Esta técnica utilizada para estabelecer a resistência dos aços inoxidáveis e ligas a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão, e os estudos de 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 H₂SO₄) e tiocianato de potássio (0,001-0,1M KSCN) (ČÍHAL et al. 2007).

Dentre as técnicas de reativação podem ser citadas:

- SL-EPR: Single-loop electrochemical potentiodynamic reactivation;
- DL-EPR: Double-loop electrochemical potentiodynamic reactivation.

As desvantagens do método SL-EPR (necessidade de polimento do corpo-de-prova até 1µm, medição do tamanho de grão, efeitos de inclusões não metálicas e dos pites formados na superfície do corpo-de-prova que aumentam o grau de sensitização), são atenuadas pelo método DL-EPR, que é insensível a estas variáveis, uma vez que a etapa de ativação provoca a limpeza da superfície.

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 (prática A) para o caso dos aços austeníticos.

Os testes eletroquímicos potenciodinâmicos são suficientemente sensíveis para detectar mudanças estruturais nos materiais tratados termicamente que vão muito além dos aços inoxidáveis somente, e podem ser usados como ensaios não-destrutivos que visam elucidar as propriedades e o comportamento dos materiais (ČÍHAL e ŠTEFEC, 2001).

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 ataques metalográficos (LOPEZ et al. 1997).

2.8 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 μm . A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra.

O ensaio consiste em polarizar anodicamente, a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), a amostra até um potencial onde o material encontra-se passivo com uma taxa de varredura constante $V_{\text{s-1}}$. 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 2.12.

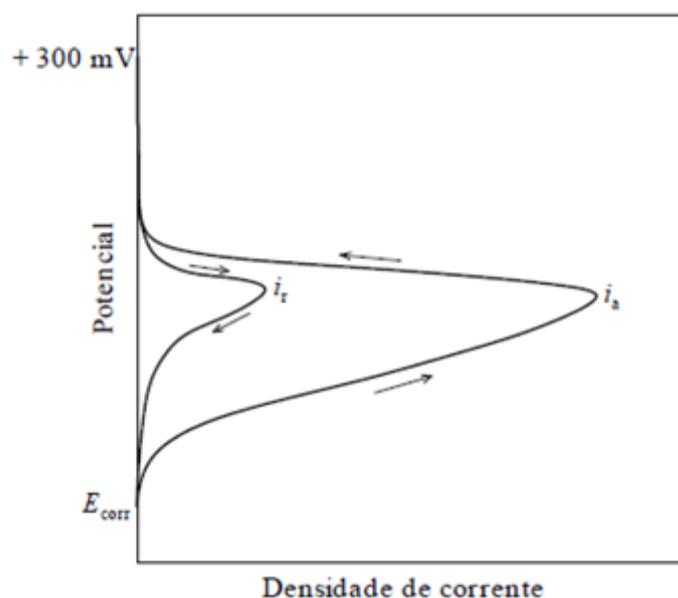


Figura 2.12: Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRIKS, 1996).

3 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO

3.1 MATERIAL ESTUDADO

O aço usado estudado foi o inoxidável DUPLEX 2205 que foi adquirido em forma de “fitas” de 1,2 mm de espessura. As designações padrões para ele são:

Tabela 3.1: Designações padrões do aço inoxidável DUPLEX 2205.

Nome	Designações padrões do DUPLEX 2205				
Comercial	AISI	AFNOR	NF EM 10088-2		UNS
2205	2205	Z3 CND 22-05 Az	X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	S31803

A composição química nominal é dada pela tabela a seguir:

Tabela 3.2: Composição do aço inoxidável DUPLEX 2205.

Composição química do DUPLEX 2205 (% em massa)									
C	Mn	S	Ni	Cr	Mo	P	Si	N	PREN
<0,03	<2	<0,01	4,5-6,5	21-23	2,5-3,5	<0,030	<0,75	0,08-0,20	>33,2

O material como recebido foi cortado sucessivamente em 72 chapas de aproximadamente 10x10mm, as quais foram divididas em 18 grupos de amostras de modo que cada situação ensaiada tivesse 4 corpos de prova disponíveis.



(a)



(b)

Figura 3.1: a) Fita como recebida. b) Sucessivos cortes, tamanho final da amostra em destaque.

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Todos os tratamentos térmicos foram efetuados em um forno a resistência tipo mufla (figura 3.2) disponibilizado pelo Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção (LEMAC-UFES), submetendo as amostras a diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. A tabela 3.3 apresenta os valores de temperatura e tempo de tratamento para as amostras estudadas bem como a identificação que cada uma delas. Estas temperaturas foram escolhidas baseado no diagrama TTT do aço inoxidável duplex UNS S31803 (figura 2.6) a fim de investigar o aparecimento de diferentes fases intermetálicas. Cada uma das amostras foi introduzida no forno à temperatura de tratamento. Em todos os casos o resfriamento foi feito ao ar (figura 3.3) sobre a própria estrutura que foi confeccionada para facilitar a movimentação.



Figura 3.2: Mufla com temperatura máxima de até 1400°C.

Tabela 3.3: Tratamentos térmicos de envelhecimento realizados entre 475 e 960°C.

Temperaturas de tratamento (°C)	Tratamentos de envelhecimento		
	4 horas	8 horas	12 horas
475	A1	A2	A3
570	B1	B2	B3
645	C1	C2	C3
820	D1	D2	D3
914	E1	E2	E3
960	F1	F2	F3

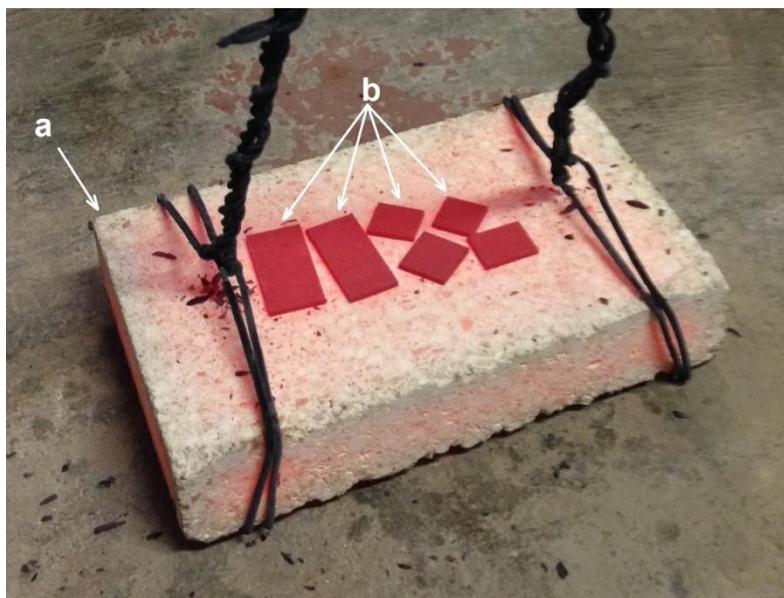


Figura 3.3: a) Dispositivo composto de bloco refratário e alça para facilitar a movimentação.
b) Amostras sendo resfriadas ao ar.

3.3 ENSAIOS METALGRÁFICOS

3.3.1 Preparação das Amostras

Após serem tratadas termicamente as amostras foram embutidas a quente em baquelite utilizando a embutidora PRE 30Mi da Arotec (figura 3.4b).



(a)



(b)

Figura 3.4: a) Corpo de prova embutido. b) Embutidora PRE 30Mi da Arotec.

Após serem embutidas as amostras foram lixadas até #1200 e polidas com pasta de alumina com granulometria média de $1\mu\text{m}$. Para isto foi utilizada a politriz DP-10 da Panambra (figura 3.5).



Figura 3.5: Politriz utilizada.

Após avaliação preliminar, foram determinados os tipos de ataque mais adequados a serem realizados, os quais são apresentados na tabela 3.4:

Tabela 3.4: Reagentes utilizados para revelar características microestruturais do aço inoxidável duplex 2205.

Ataque	Composição	Objetivo
Behara Modificado	Solução composta de: 20ml de HCl em 100ml H ₂ O destilada + 0,3 a 0,6g de metabissulfito de potássio. Temperatura ambiente.	Caracterizar as mudanças microestruturais em amostras envelhecidas.
Hidróxido de Potássio (KOH)	15g de KOH em 100ml de H ₂ O destilada. Ataque eletrolítico: Amostra no anodo, aplicação de 3V durante 12s.	Caracterizar as mudanças microestruturais em amostras envelhecidas. Revelar fases deletérias nas amostras tratadas termicamente.

É importante ressaltar que diversas tentativas de ataque Behara, com solução aquecida entre 40 e 80°C variando a concentração de metabissulfito de potássio de 0,3 a 0,6g, foram realizadas sem sucesso. Daí optou-se a realizar o ataque a temperatura ambiente, aumentando o tempo de ataque para de 20 a 35 minutos. Para o ataque de KOH foi utilizada a fonte de potência PT 30-3DD em conjunto com um dispositivo próprio para a fixação da amostra (figura 3.6). Cada ataque foi interrompido com água e logo após a amostra era limpa com álcool e seca com o auxílio de um soprador de ar aquecido.

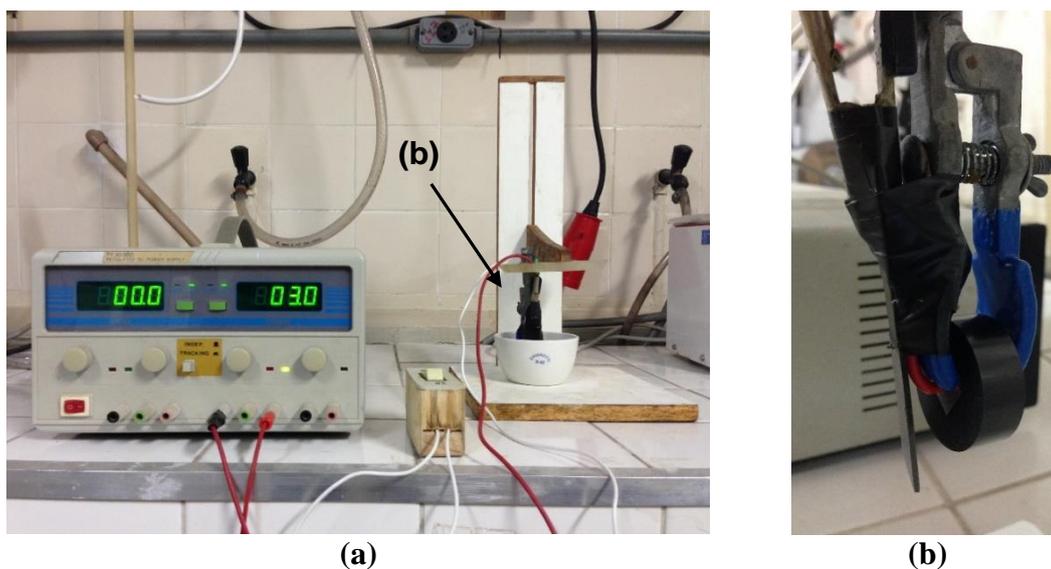


Figura 3.6: a) Configuração para ataque de Hidróxido de Potássio (KOH). b) Detalhe da fixação da amostra.

3.3.2 Microscopia Ótica

Depois da preparação, as peças foram observadas no laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo com a ajuda de um microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 (figura 3.7).

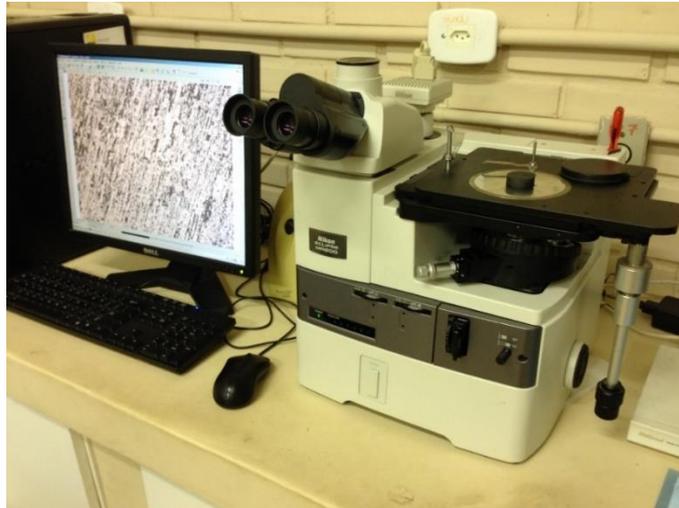


Figura 3.7: Microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 conectado ao computador.

3.3.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Depois que foram realizados os ensaios de DL-EPR, as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO 40 (figura 3.8) do laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais – LCSM da Universidade Federal do Espírito Santo.



Figura 3.8: Configuração do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.4 ENSAIO DE DUREZA

Os ensaios de dureza foram realizados utilizando-se o Microdurômetro HXD-1000TM, observado na figura 3.9. Foram efetuadas 9 medições de microdureza Vickers para cada amostra, utilizando uma carga de 1kgf (9,81N) durante 15 segundos, essa carga foi utilizada para garantir que as impressões de dureza abrangessem tanto a fase ferrítica quanto a austenítica.

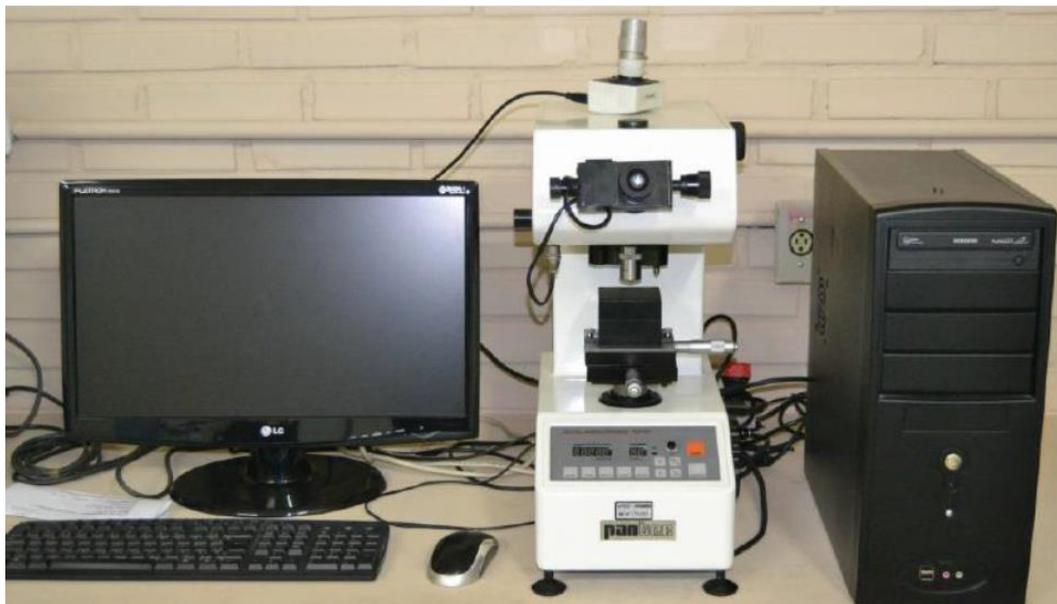


Figura 3.9: Microdurômetro Pantec HXD.

3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.5.1 Preparação das amostras

Os eletrodos de trabalho foram fabricados efetuando-se um rasgo na superfície da amostra para que fosse possível a fixação de um fio de cobre sob pressão. Em seguida as amostras foram embutidas a frio com acrílico polimerizante e uma pequena área circular, de aproximadamente $28,27 \text{ mm}^2$, foi demarcada com esmalte para evitar corrosão por frestas (figura 3.10). Cada amostra foi lixada até #500.

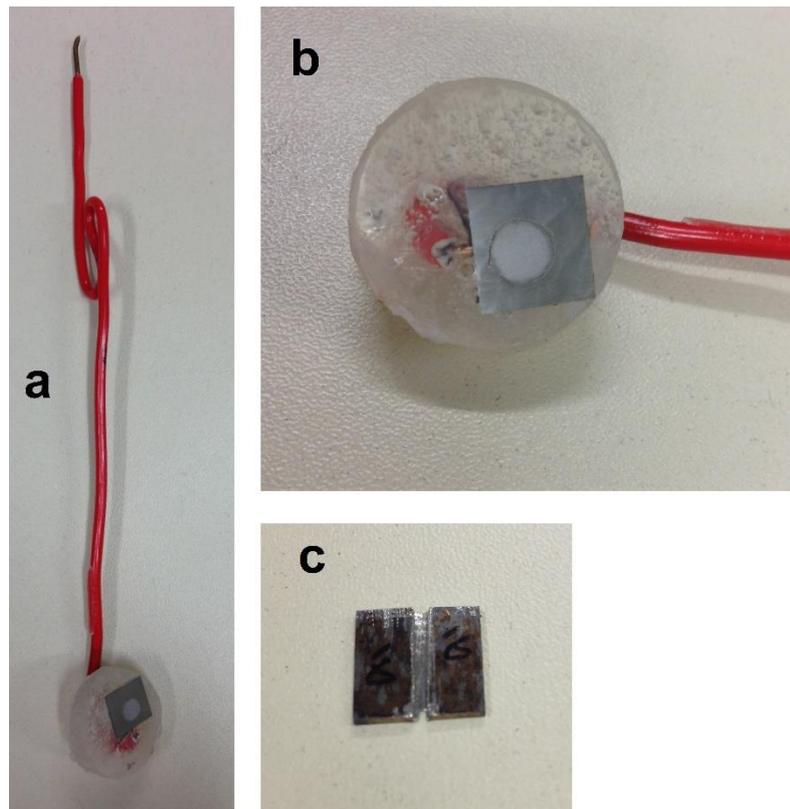


Figura 3.10: a) Eletrodo de trabalho. b) Área demarcada com esmalte. c) Rasgo na superfície da amostra para encaixe de fio de cobre sob pressão.

3.5.2 Ensaio de DL-EPR

As análises de polarização eletroquímica de reativação cíclica (DL-EPR) foram efetuadas com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N (figura 3.11), no laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo.



Figura 3.11: Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N.

O equipamento foi configurado para utilização conforme apresentado na figura 3.12. Um desenho esquemático é mostrado na figura 3.13 com a localização dos elementos que compuseram a célula eletroquímica que consistia em um eletrodo de trabalho (WE), um contra eletrodo de platina (CE) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (RE).

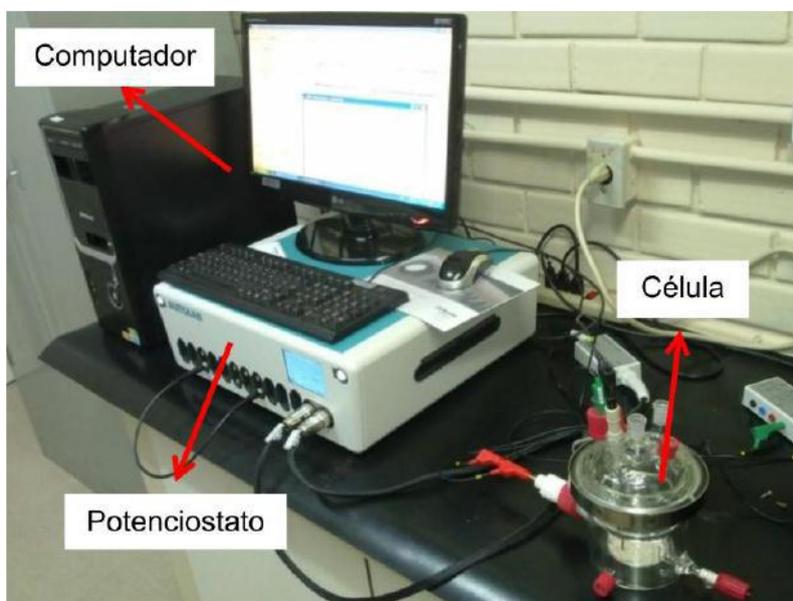


Figura 3.12: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.

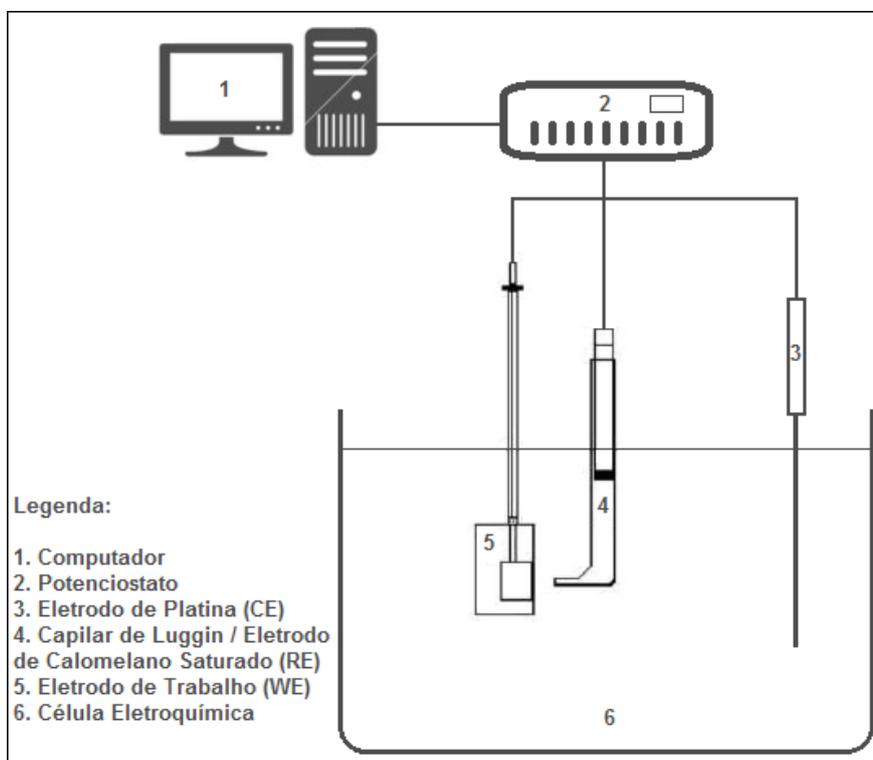


Figura 3.13: Esquema da célula eletroquímica.

Uma corrente é imposta pelo potenciostato e circula entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de platina (CE) através do eletrólito. Baseado nos estudos de TAVARES e colaboradores (2005), foi utilizada a solução 2M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5M NaCl.

Antes de começar os ensaios, a célula eletroquímica foi devidamente preparada e conectada ao computador para começar o experimento. Inicialmente amostras ficaram imersas na solução por 30 minutos até obter valores estáveis do potencial de circuito aberto (*Open Current Potential - OCP*) para cada ensaio.

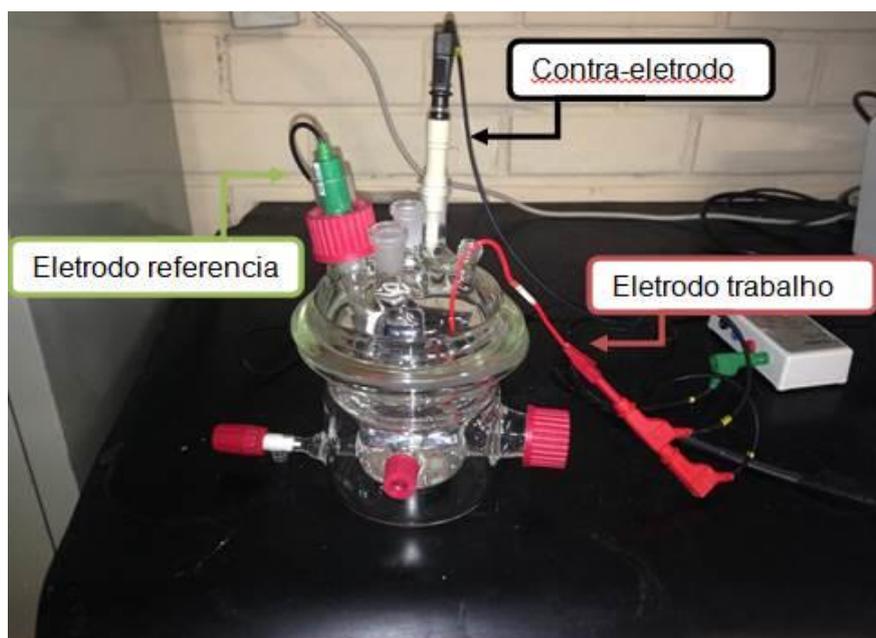


Figura 3.14: Célula eletroquímica.

Após a determinação do OCP da amostra, o potenciostato começa a induzir uma polarização anódica no eletrodo de trabalho com uma taxa de 1,67mV/s, até atingir um potencial de 750 mV maior que o OCP medido. Este valor foi utilizado a fim de garantir a passivação estável da amostra. Feito isto, a polarização foi invertida na direção catódica e a varredura é feita até o OCP novamente.

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas foram obtidos a partir de um difratômetro da marca Rigaku, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da UFES, apresentado na figura 3.15. Todas as quantificações de fases foram obtidas em parceria com o Prof. Dr. Marcos Tadeu D’Azeredo Orlando que gentilmente realizou ajustes pelo método Rietveld.

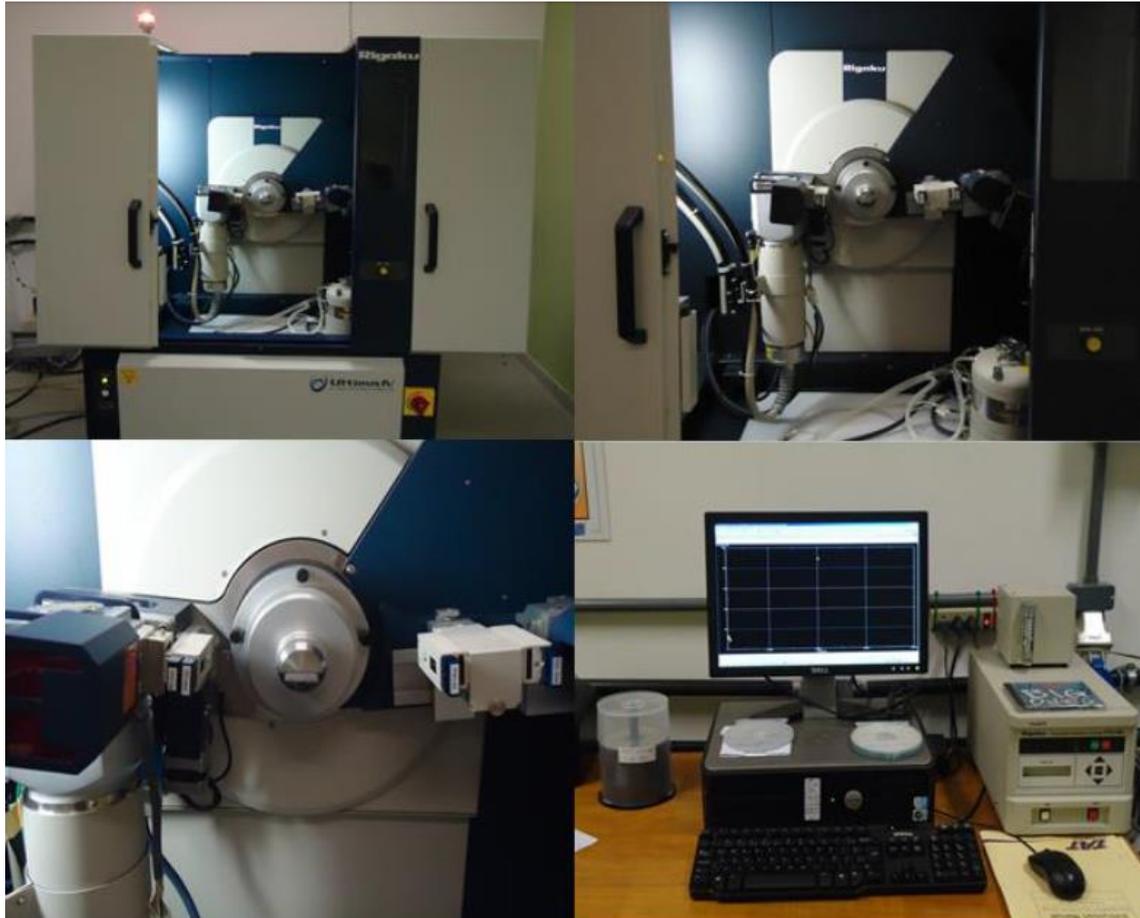


Figura 3.15: Difratômetro de raios X pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do PPGEM - UFES.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROSCOPIA ÓTICA

As imagens a seguir foram obtidas através de microscopia ótica a fim de observar as diferenças microestruturais induzidas no aço UNS S31803 pelos diferentes tratamentos térmicos em relação a condição “como recebido”.

- **Material como recebido (CR)**

Inicialmente são apresentadas as microestruturas do aço como recebido (CR). O reagente utilizado para revelar a microestrutura foi o de Behara, figura 4.1. Com o ataque, a ferrita (α) apresentou uma cor marrom e a austenita (γ) ficou imune ao ataque, apresentando a coloração clara.

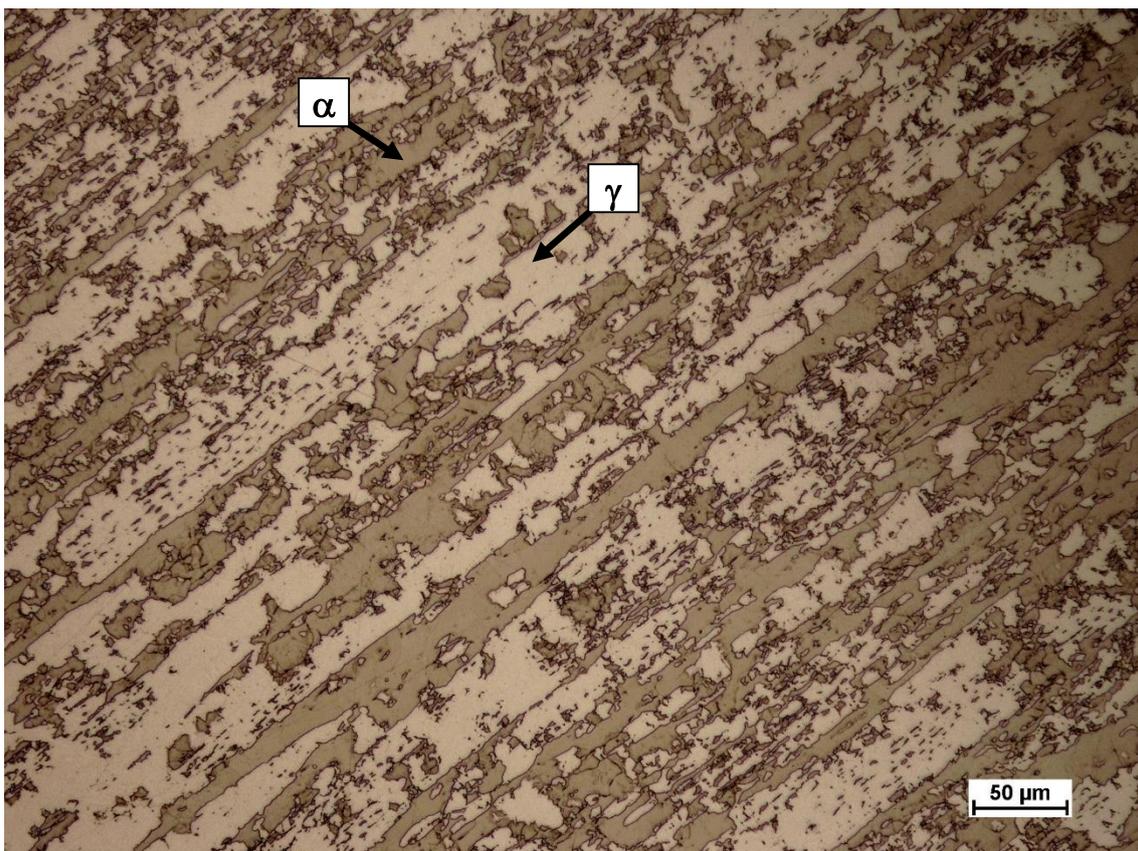


Figura 4.1: Micrografia da amostra CR; reagente de Behara.

Foi observado que a proporção volumétrica ferrita/austenita se manteve praticamente constante (55% ferrita e 45% austenita).

- **Amostras série A (475°C; 4, 8 e 12 horas)**

O diagrama TTT do aço UNS S31803 prevê a formação da fase da fase alfa linha (α'), em tratamentos térmicos na temperatura de 475°C a partir de 15 minutos. É sabido que não é possível perceber a presença desta fase através da microscopia ótica. Isso se deve ao fato do fenômeno de decomposição espinoidal, responsável pela formação da alfa linha nesse aço ser de dimensão nanométrica. Além disso, a fase precipitada possui estrutura cristalina CCC coerente e parâmetro de rede similar ao parâmetro de rede da fase da matriz ferrítica, o que dificulta a sua distinção. Esta constatação também foi feita por WENG et al. 2004 e DELLA ROVERE et al. 2012.

Não foram observadas diferenças significativas nas frações volumétricas de ferrita e austenita entre as amostras submetidas a 4, 8 e 12 horas de tratamento.

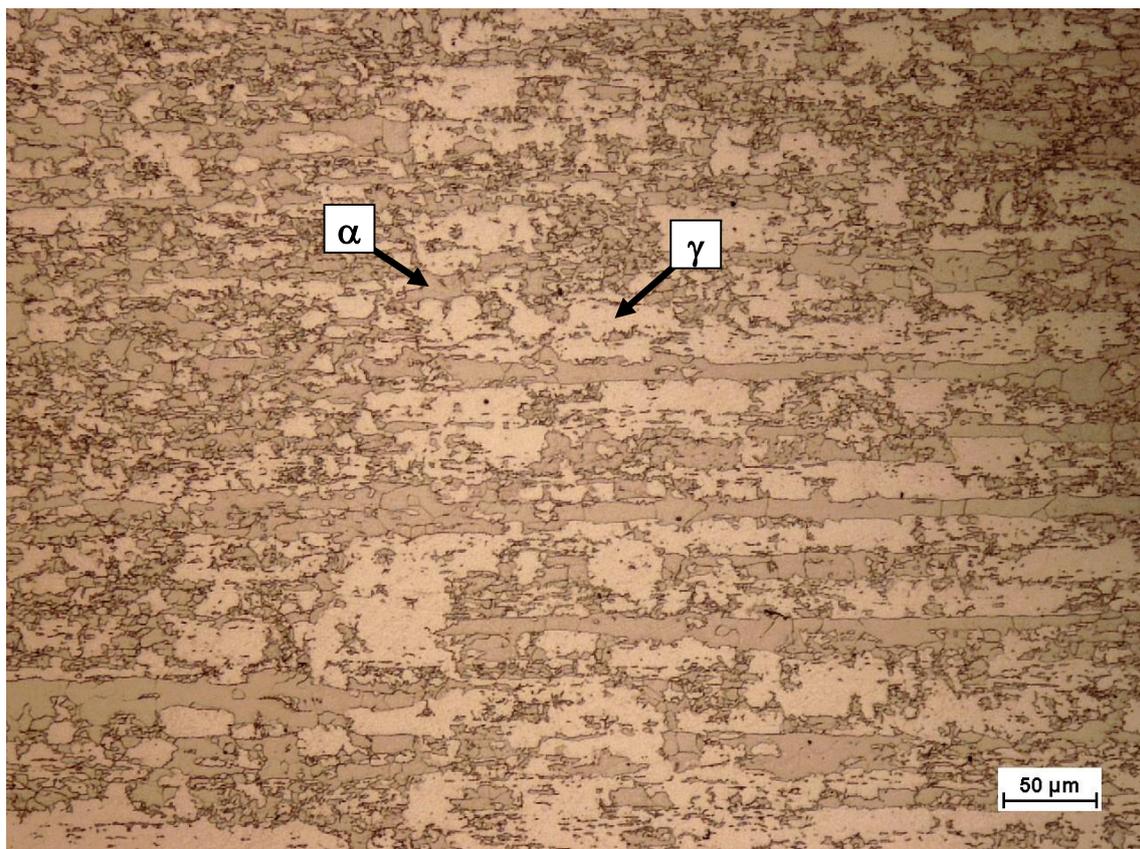


Figura 4.2: Micrografia da amostra A2 (475°C; 8 horas); reagente de Behara.

- **Amostras série B (570°C; 4, 8 e 12 horas)**

Nas amostras tratadas a 570°C verificou-se que até 4 horas de envelhecimento não foi detectada a presença de fases intermetálicas. Já as amostras de 8 e 12 horas apresentaram a formação de fase sigma tanto nos contornos de grão α/α e nas interfaces α/γ quanto de forma finamente dispersa no interior dos grãos de ferrita (figura 4.3).

É comum encontrar referências na literatura, nas quais foi observado que a fase σ ocorre em aços duplex em temperaturas entre aproximadamente 650 a 900°C. Entretanto, ao analisar o diagrama TTT apresentado para o aço UNS S31803 (figura 2.6) pode ser notado que para amostras envelhecidas por longos tempos ocorre a precipitação da fase em temperaturas inferiores a 650°C.

Este indicativo de formação de fase sigma em temperaturas inferiores a 700°C pode ser comprovado através dos resultados obtidos por BORBA E MAGNABOSCO (2008), onde nos envelhecimentos realizados em amostras de aço UNS S31803 em temperaturas de 600°C e 650°C houve a formação de fase sigma, principalmente nas interfaces α/α e α/γ , fortemente evidenciada após 96 horas de envelhecimento. Já ARIKAN E DORUK (2008) em um trabalho sobre a influência da microestrutura na corrosão localizada do aço UNS S31803 após o envelhecimento a 650°C, observaram a presença de fase sigma em amostras envelhecidas por aproximadamente 16 horas, principalmente nas interfaces α/α , α/γ e no interior dos grãos de ferrita.

MELO (2010) estudou as transformações de fase que podem ocorrer no aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C. Após ataque de KOH nas amostras envelhecidas a 550°C, foi verificado que até 4 h de envelhecimento não foi detectada a presença de fase sigma, sendo que os primeiros traços da presença desta fase são observados nos contornos de grão ferrita/ferrita da amostra envelhecida por 12 h. Já as amostras envelhecidas por 36, 96 e 360 horas a 550°C, apresentam a formação de fase sigma tanto nos contornos de grão ferrita/ferrita e nas interfaces ferrita/austenita quanto de forma finamente dispersa no interior dos grãos de ferrita.

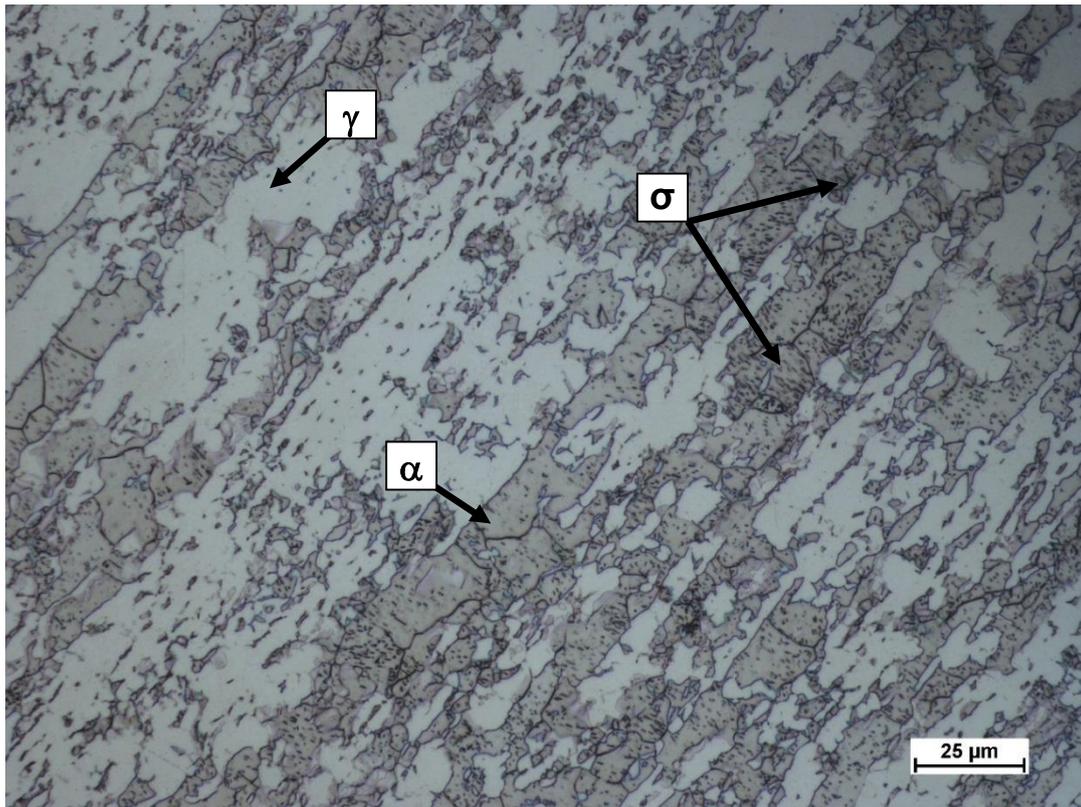


Figura 4.3: Micrografia da amostra B3 (570°C; 12 horas) com aumento de 500x. Ferrita (marrom) e austenita (clara) e sigma (pontos escuros). Ataque: Behara.

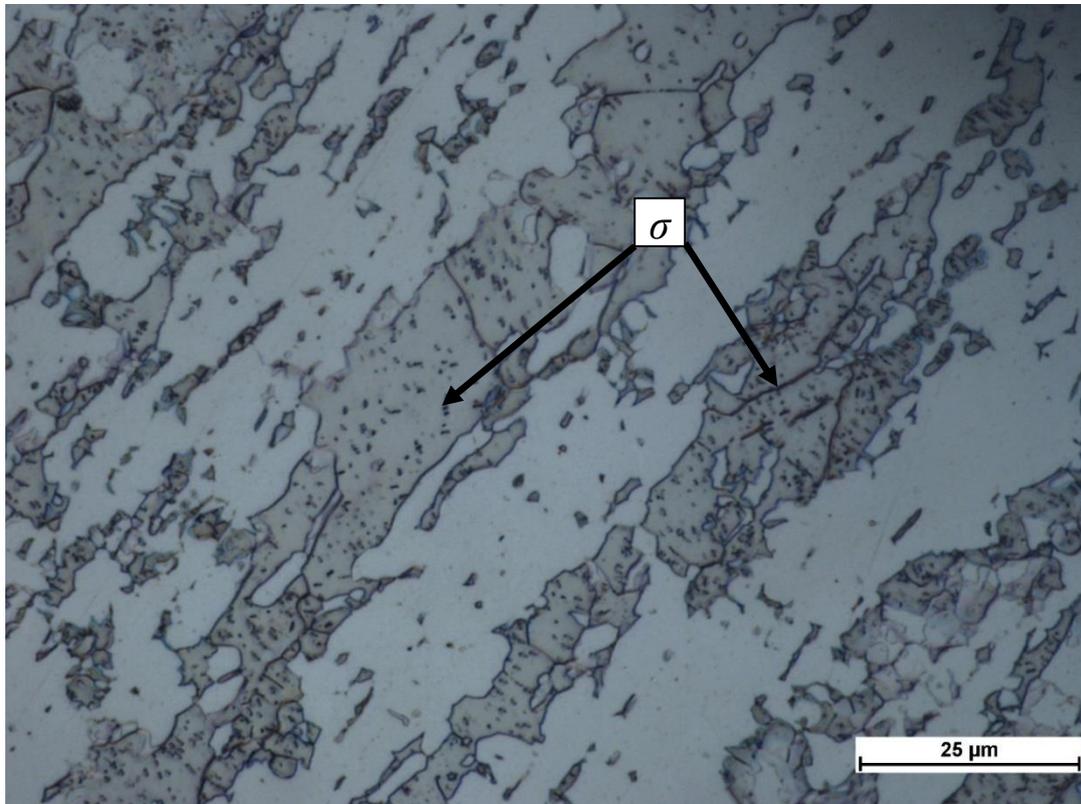


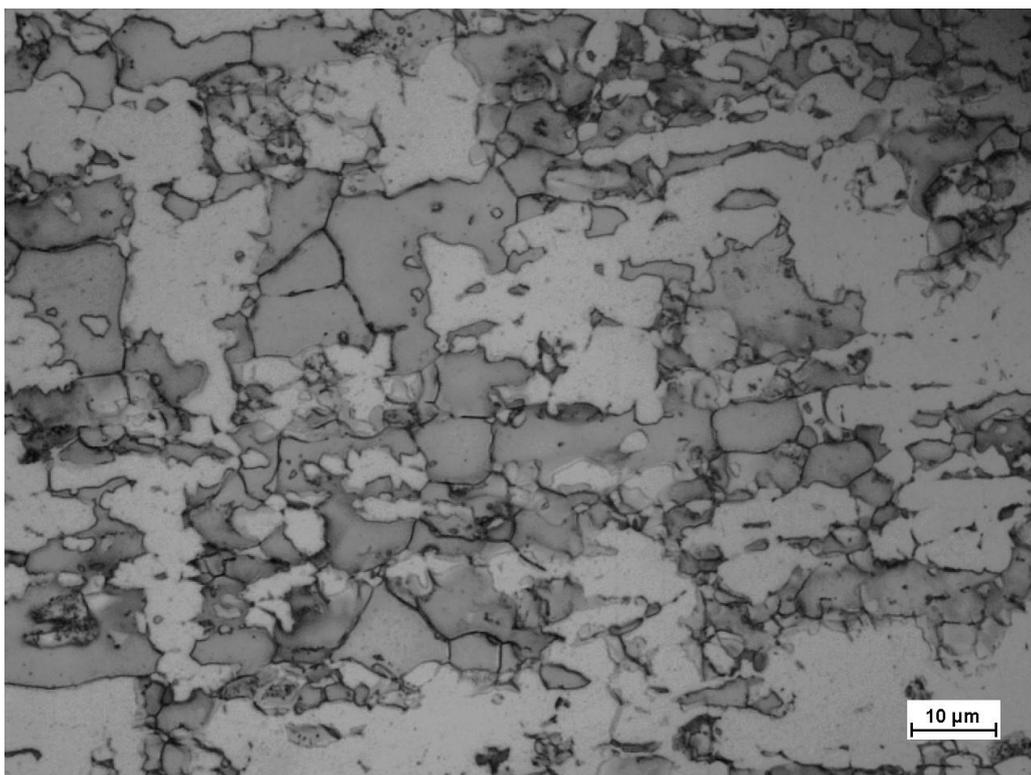
Figura 4.4: Micrografia da amostra B3 (570°C; 12 horas) com aumento de 1000x. Ferrita (marrom) e austenita (clara) e sigma (pontos escuros). Ataque: Behara.

- **Amostras série C (645°C: 4, 8 e 12 horas)**

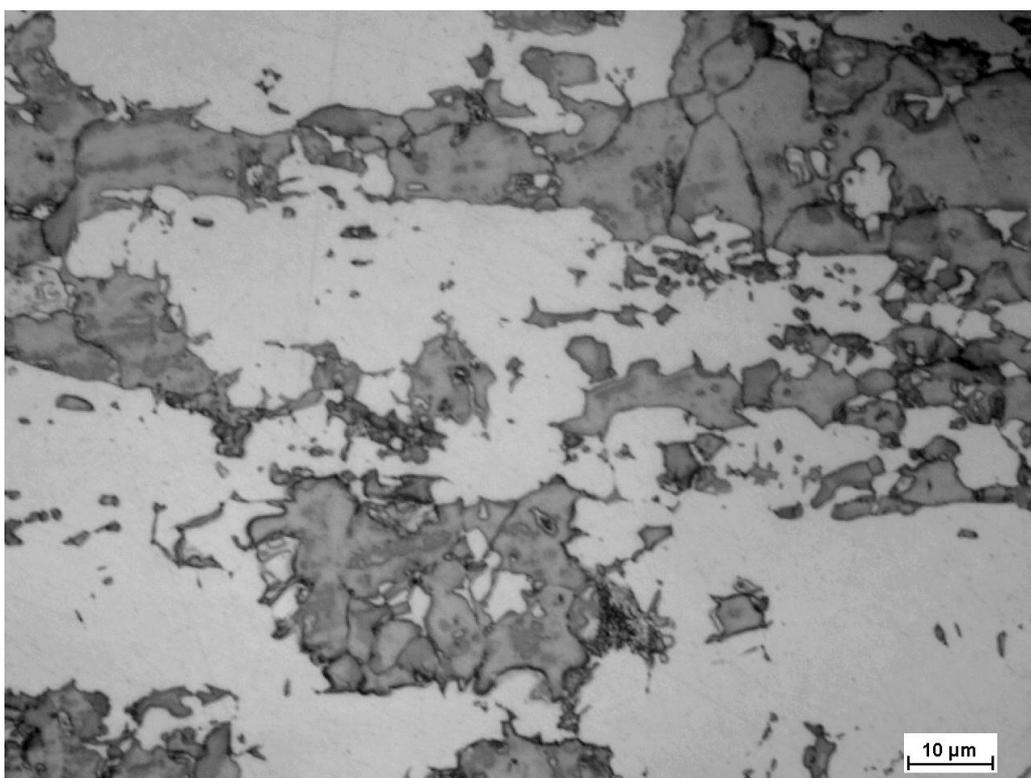
Nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 pode ser observada a microestrutura das amostras tratadas termicamente por 4, 8 e 12 horas a 645°C, respectivamente, após ataque de Behara. A presença de fases secundárias nas amostras a 645°C foi tratada apenas como fases intermetálica, uma vez que através do ataque de KOH não foi possível distinguir entre fase chi e sigma. A fração volumétrica precipitada da fase chi é pequena se comparada à fase sigma (SMUK, 2004).

As figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram a presença de fases intermetálicas principalmente nas interfaces α/α e γ/γ . Verifica-se também que estas as amostras não apresentaram variações significativas de fração volumétrica de fases intermetálicas com o passar do tempo. A literatura mostra (REICK et al. 1998; KOBAYASHI et al. 1999; ESCRIBA et al. 2006; BORSATO, 2006; VILLANUEVA et al. 2006; POHL et al. 2007) que para faixa de temperatura de 645°C, tais variações são mais evidentes quando o tempo de tratamento varia até valores mais elevados (acima de 100 horas de tratamento).

MELO et al. (2013) apresenta um gráfico que relaciona a fração volumétrica das fases intermetálicas formadas com o tempo de tratamento para amostras tratadas a 650°C (figura 2.7). É interessante notar que a quantidade de fases deletérias começa a aumentar significativamente apenas após as 10 horas de tratamento.

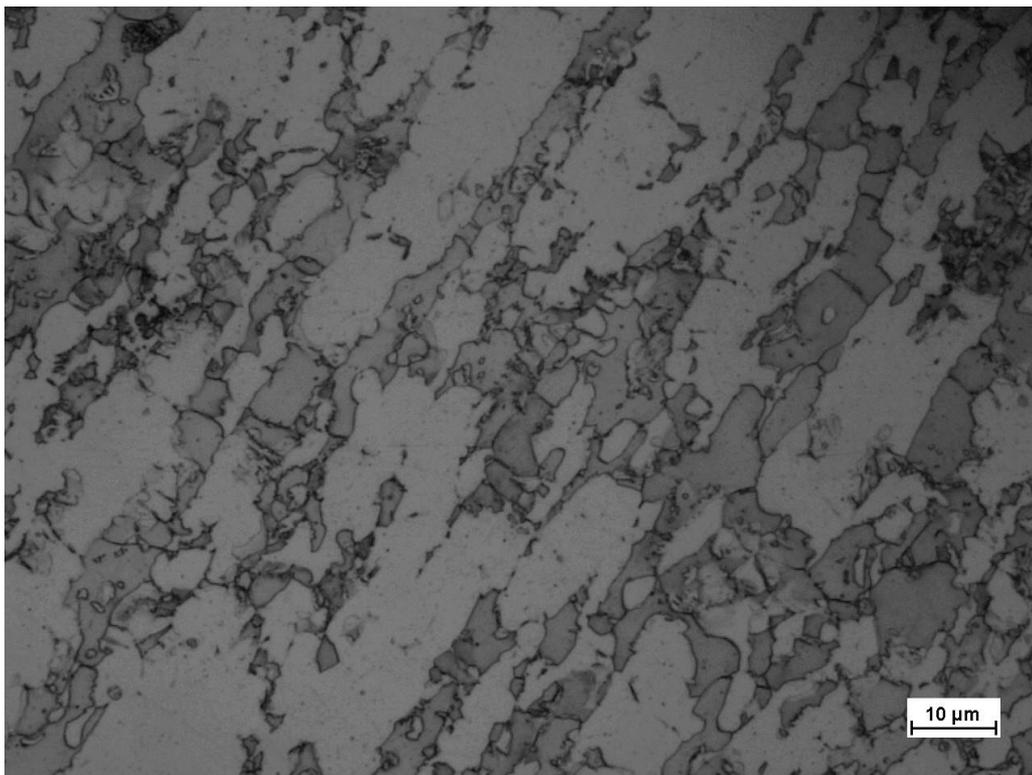


(a)

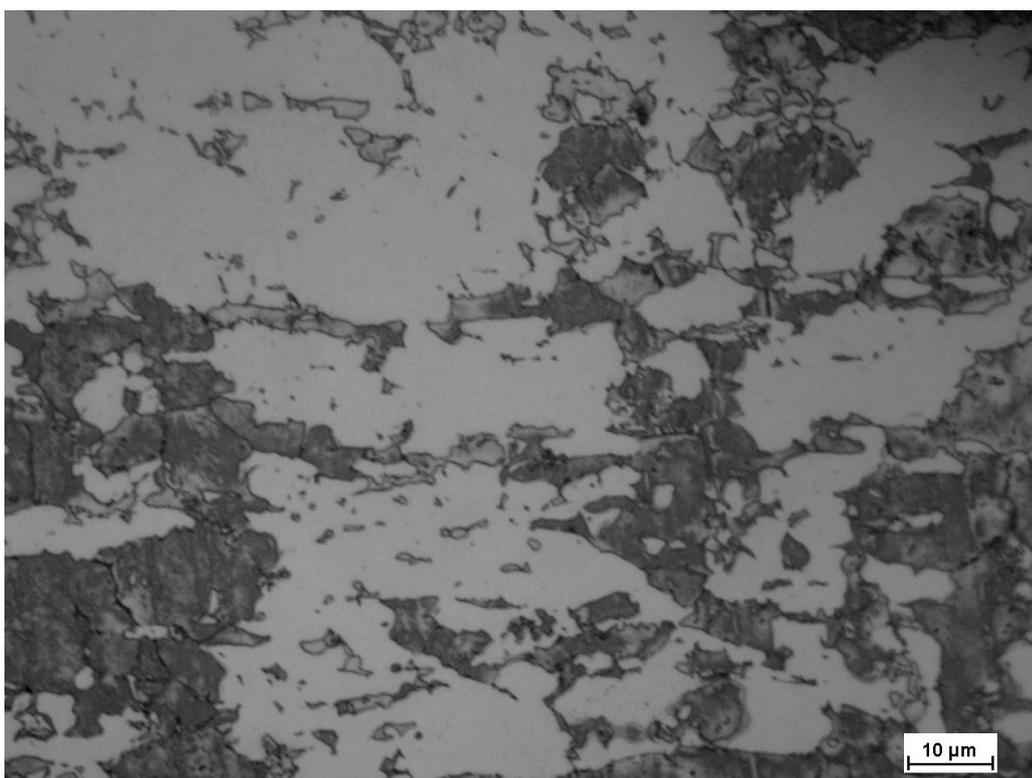


(b)

Figura 4.5: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 645°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

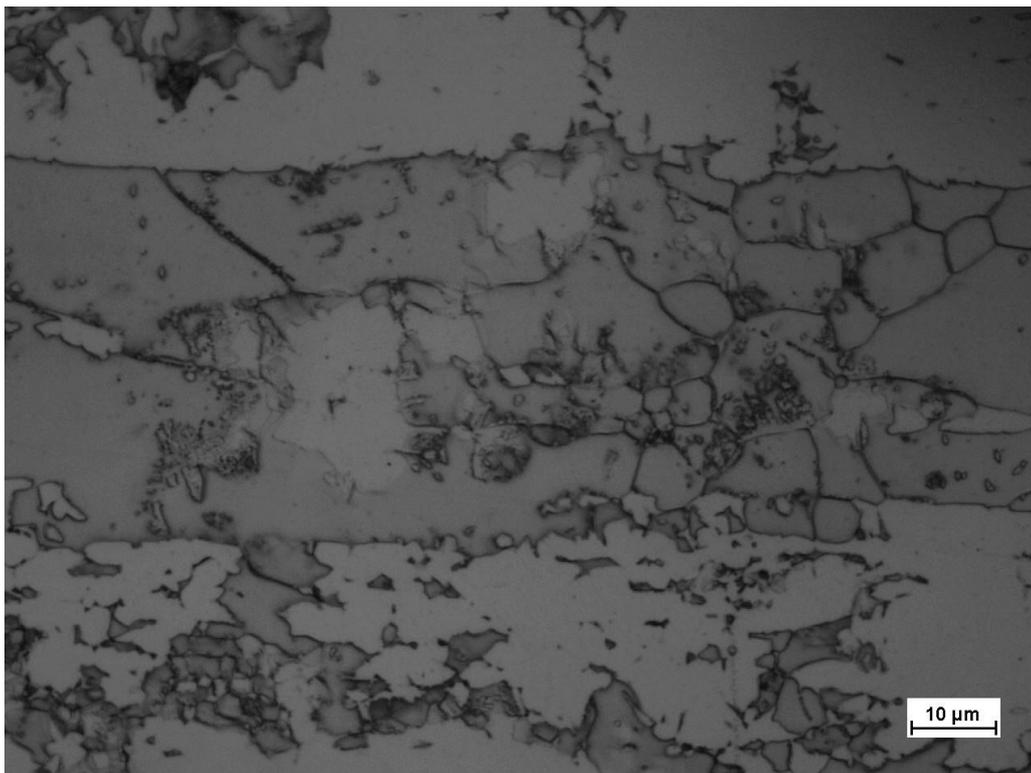


(a)

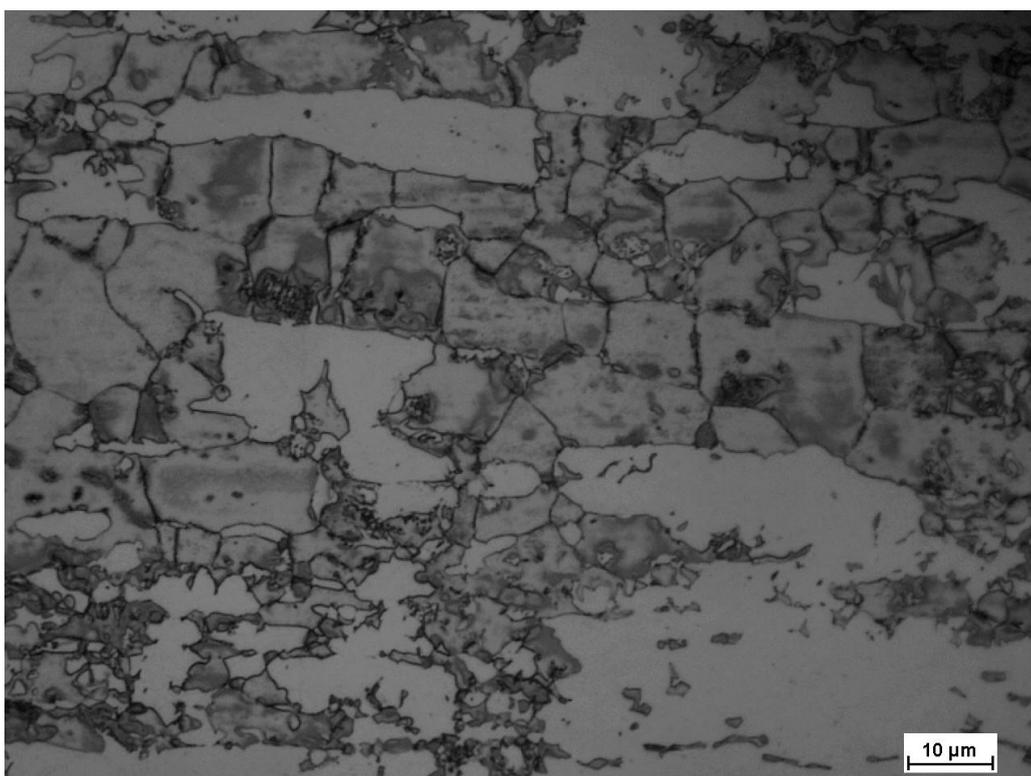


(b)

Figura 4.6: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 645°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.



(a)



(b)

Figura 4.7: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 645°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

- **Amostras série D (820°C: 4, 8 e 12 horas)**

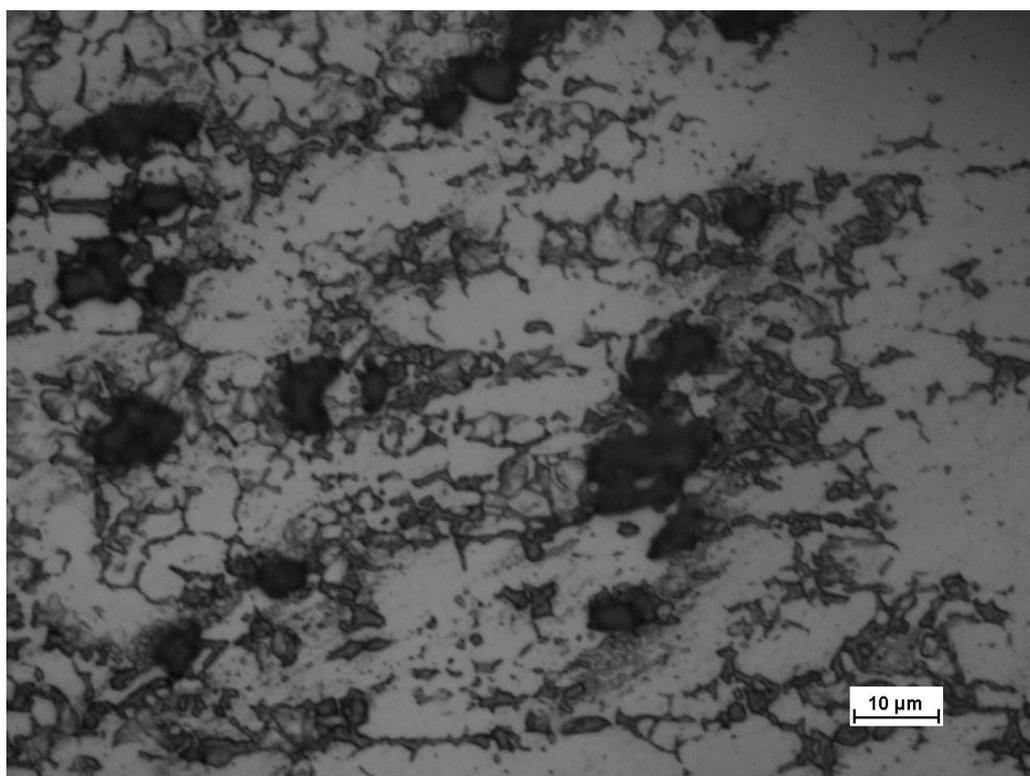
Nos tratamentos térmicos a 820°C, pode ser observado que ocorre a formação de fases secundárias principalmente devido à transformação da ferrita por meio da reação eutetóide: $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$, onde a ferrita (α) decompõe-se em fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2) com disposição lamelar ou então dissociada (TAVARES et al. 2006; ESCRIBA et al. 2006; BORSATO, 2006; POHL et al. 2007; RIBEIRO et al. 2009; ESCRIBA et al. 2010).

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 σ deixa a matriz ferrítica empobrecida de Cr e Mo (ANGELINI et al. 2004); (MAGNABOSCO, 2009) e como há Ni dissolvido, a fase austenítica torna-se mais estável ocorrendo uma transformação isotrópica da matriz de ferro: $\alpha \rightarrow \gamma$.

As figuras 4.8(a), 4.9(a) e 4.10(a) mostram as amostras atacadas com Behara. Nelas é evidente a o acentuado consumo de ferrita. Já nas figuras 4.8(b), 4.9(b) e 4.10(b), onde foi utilizado o ataque de KOH nas amostras, é possível notar o aparecimento de grandes frações de fase sigma. Tal efeito também foi observado por TAVARES et al. (2010) em amostras deformadas a frio e posteriormente tratadas a 800°C.

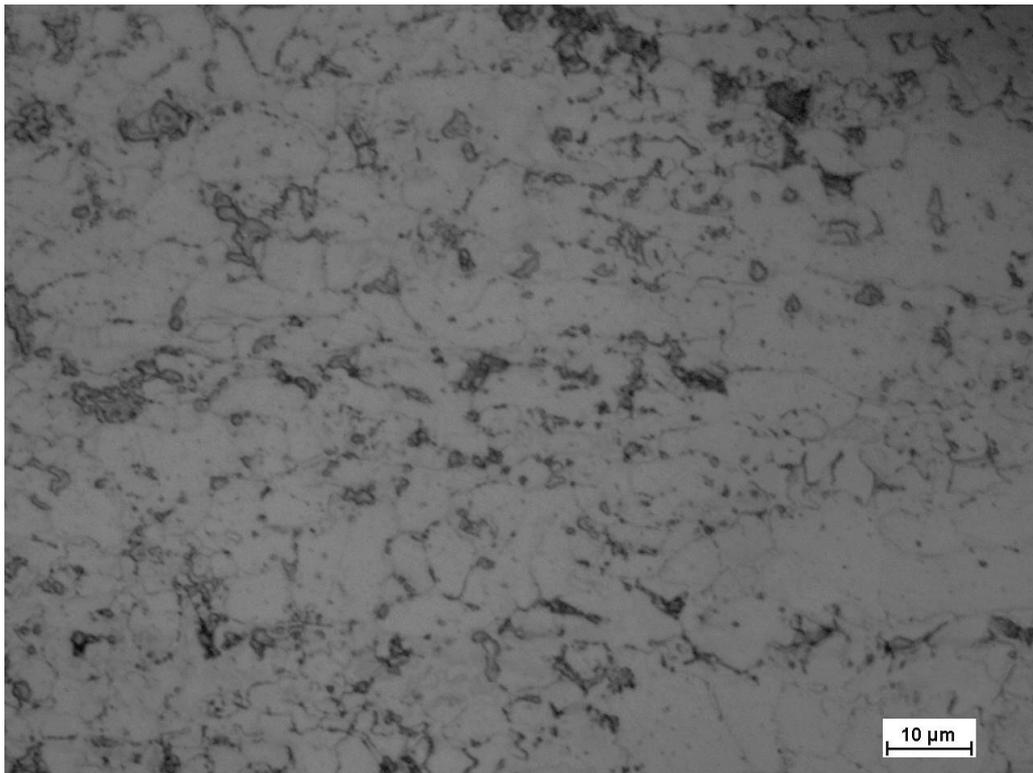


(a)

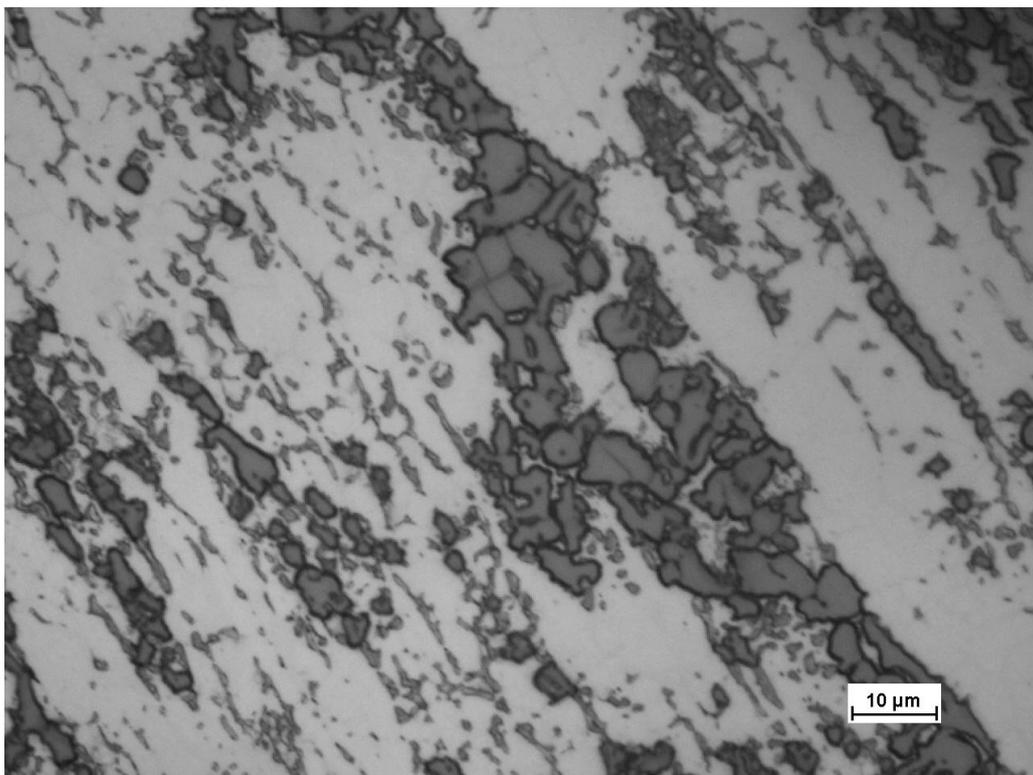


(b)

Figura 4.8: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 820°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

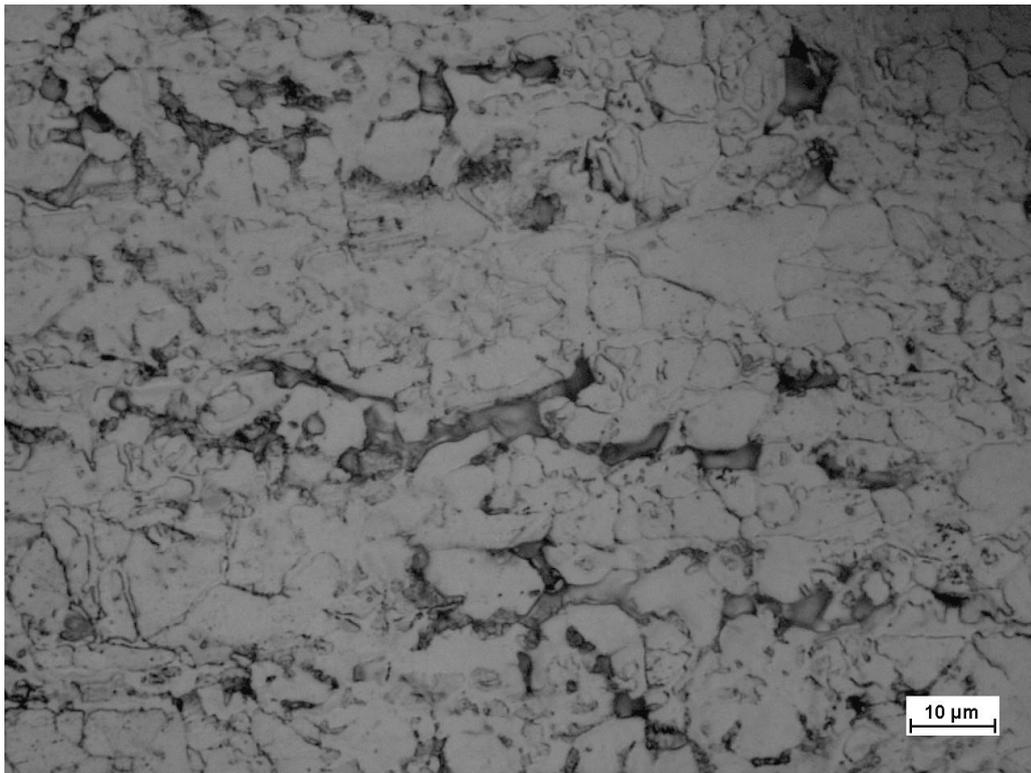


(a)

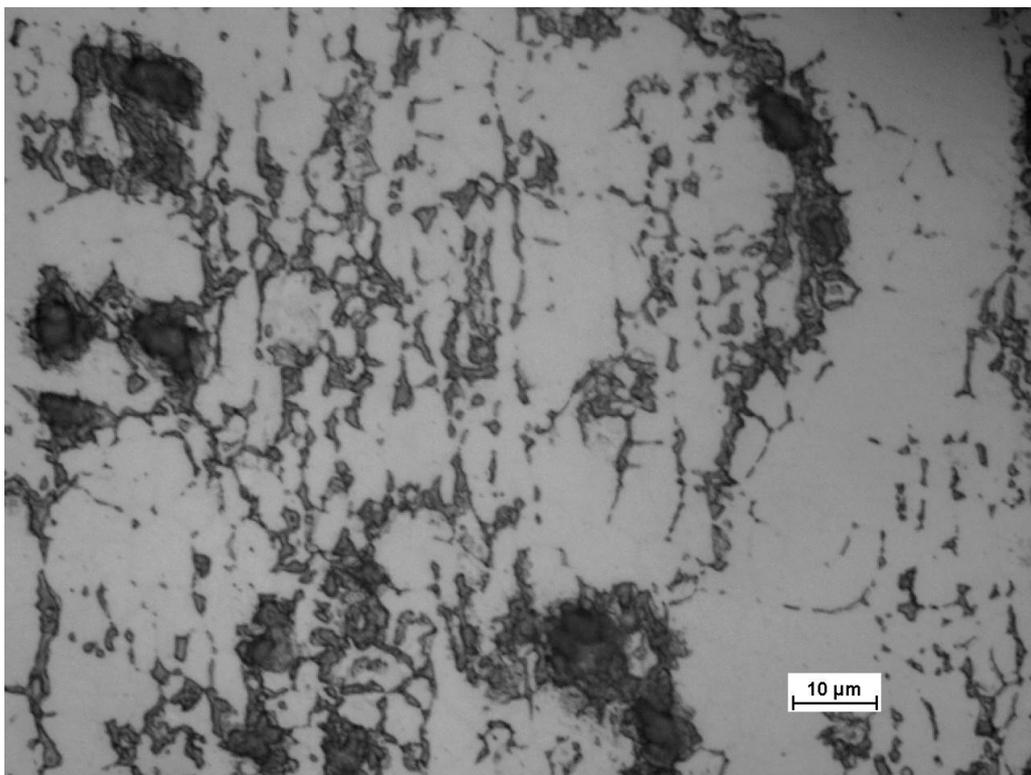


(b)

Figura 4.9: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 820°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.



(a)



(b)

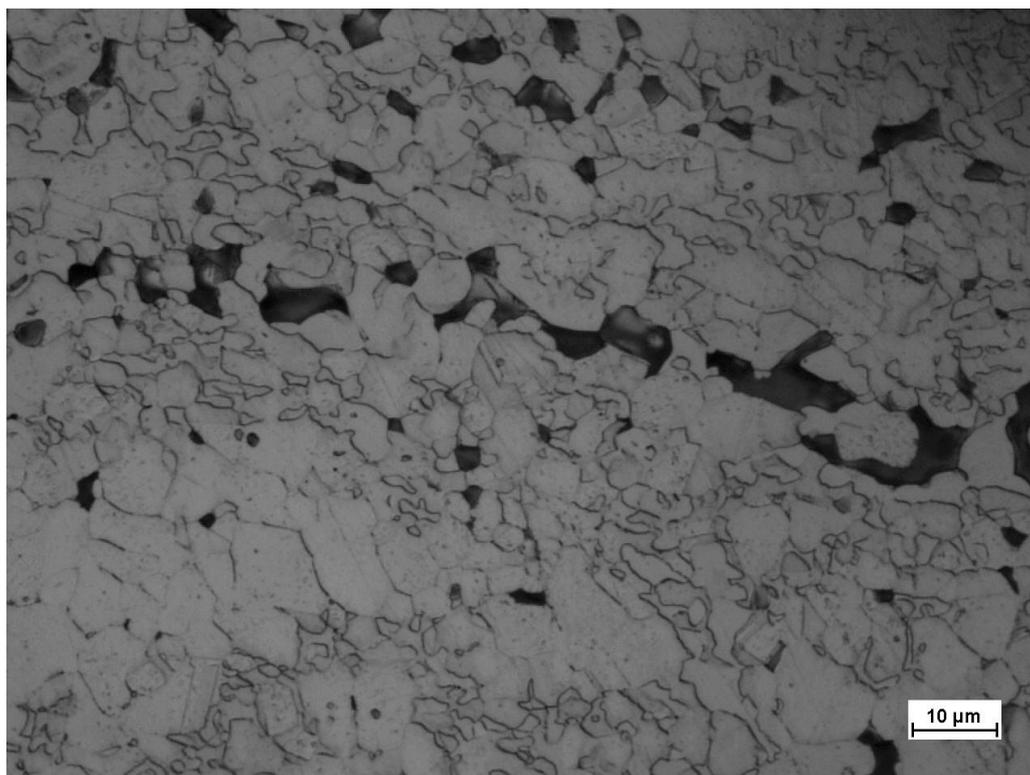
Figura 4.10: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 820°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

- **Amostras série E (914°C: 4, 8 e 12 horas)**

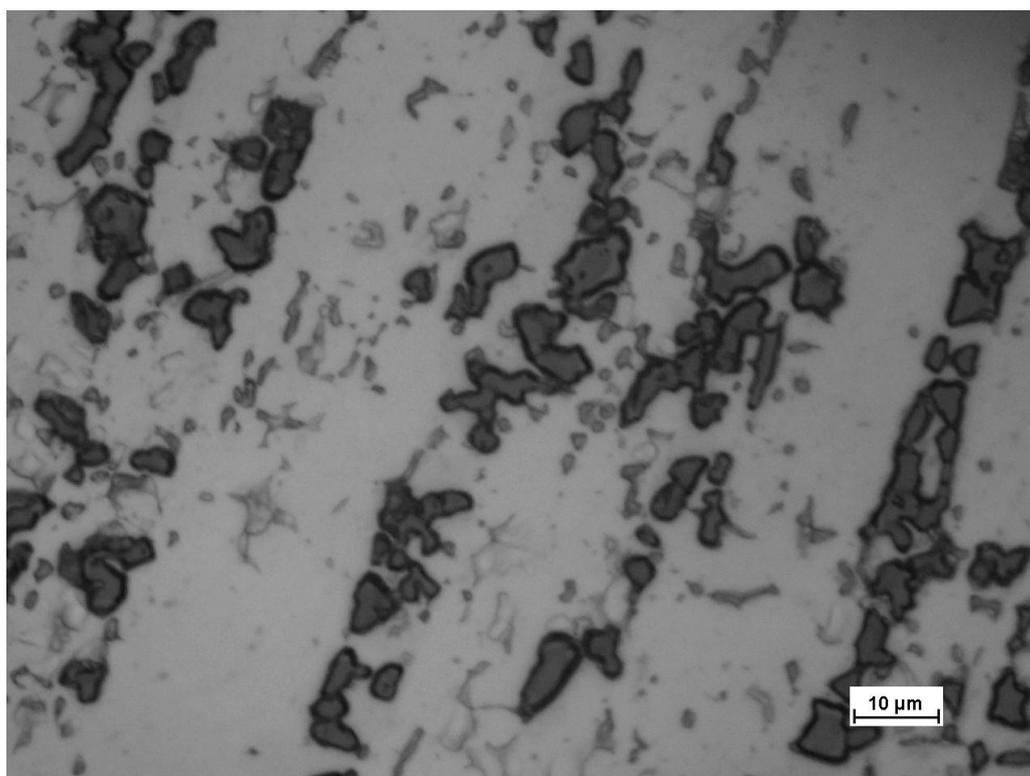
Nas figuras a seguir (figura 4.11 a 4.13) é possível observar o comportamento das amostras da série E após 4, 8 e 12 horas de tratamento térmico a 914°C. De maneira semelhante as amostras da série D, pode ser facilmente notada a pronunciada redução na fração de ferrita em consequência da formação de fases intermetálicas. Nas figuras 4.11(b), 4.12(b) e 4.13(b), que mostram micrografias obtidas com o ataque de KOH, pode ser observada também a presença de grandes frações de fase sigma.

- **Amostras série F (960°C: 4, 8 e 12 horas)**

Nas amostras tratadas à temperatura de 960°C durante 4, 8 e 12 horas é possível notar a formação de fase sigma de forma poligonal e também nos contornos de grão figuras 4.14 a 4.16. A quantidade de fases intermetálicas é menor do que nas outras temperaturas. Resultados semelhantes podem ser observados na literatura (HUANG et al. 2005; DOS SANTOS, 2013).

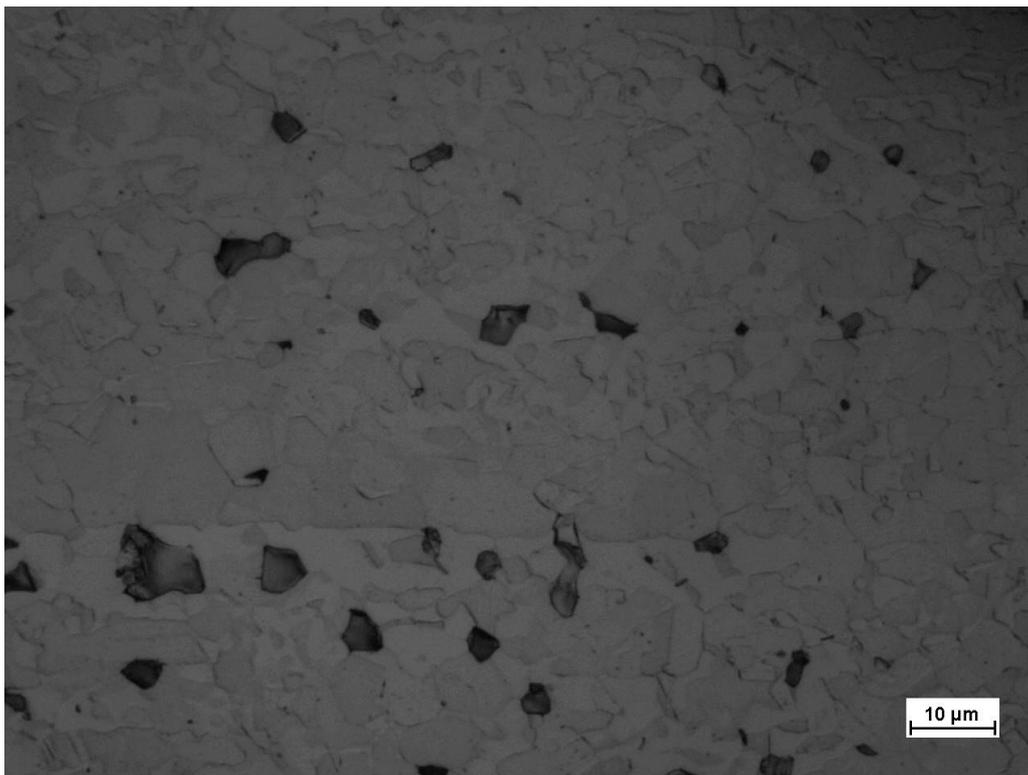


(a)

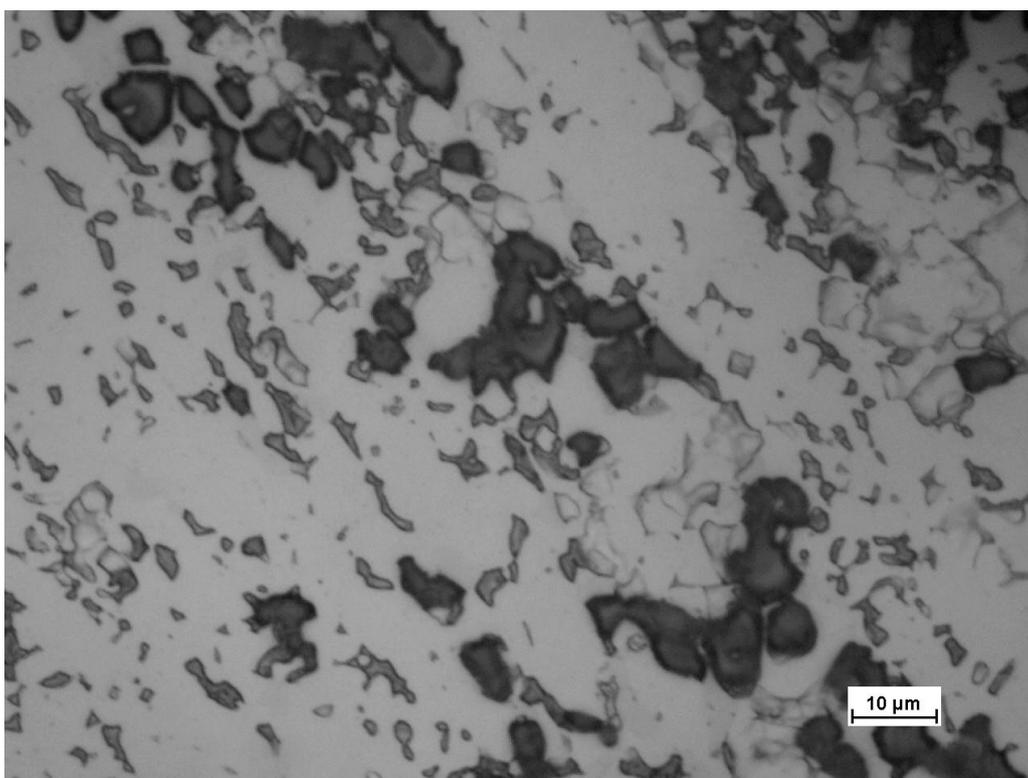


(b)

Figura 4.11: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 914°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

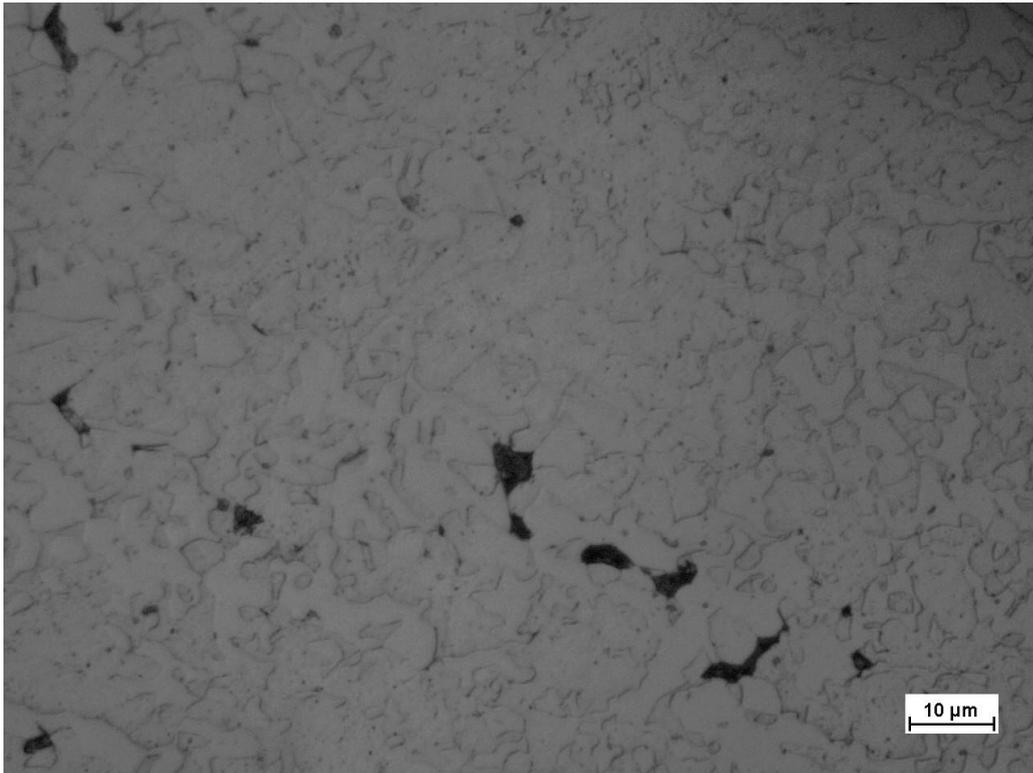


(a)

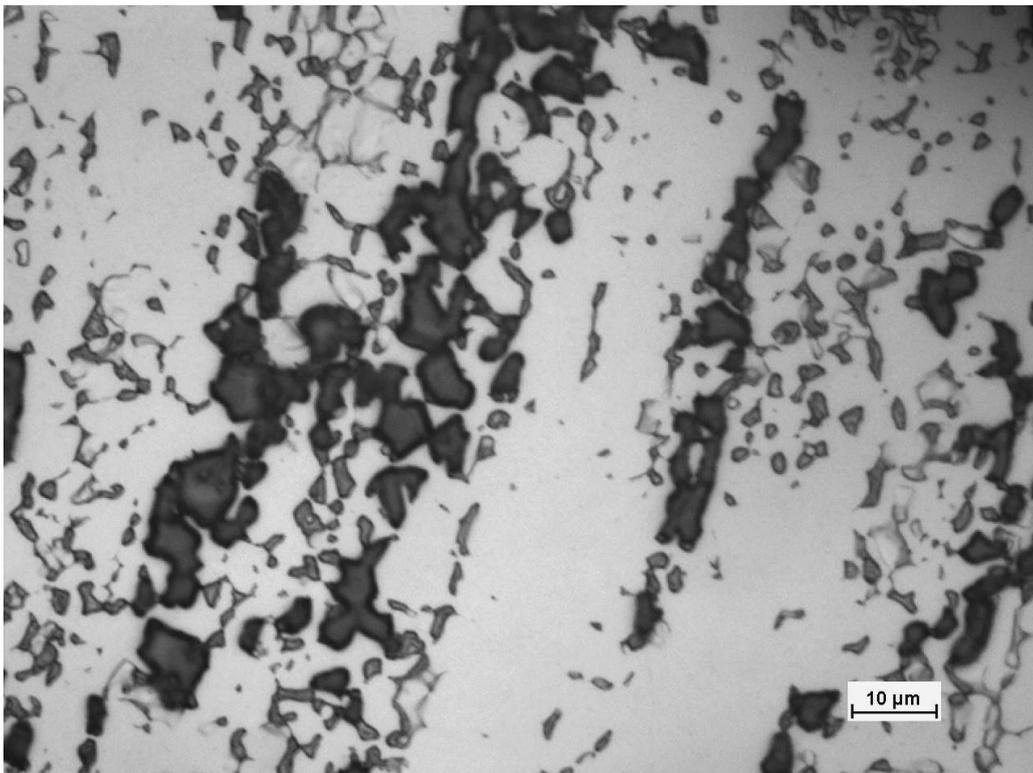


(b)

Figura 4.12: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 914°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

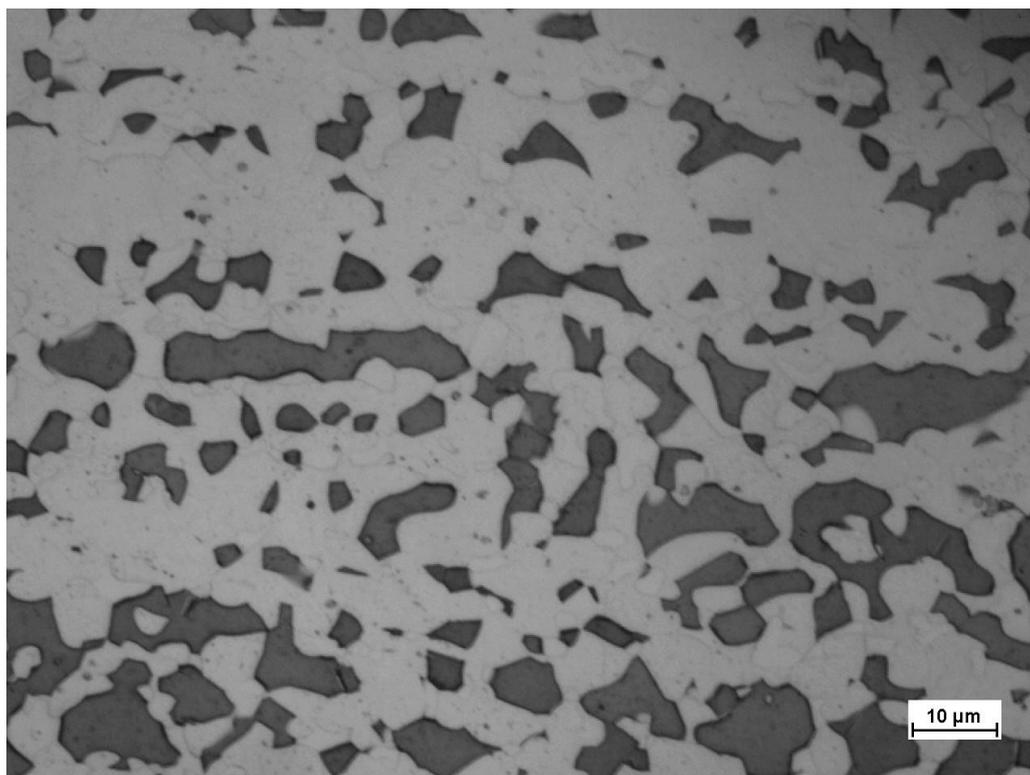


(a)

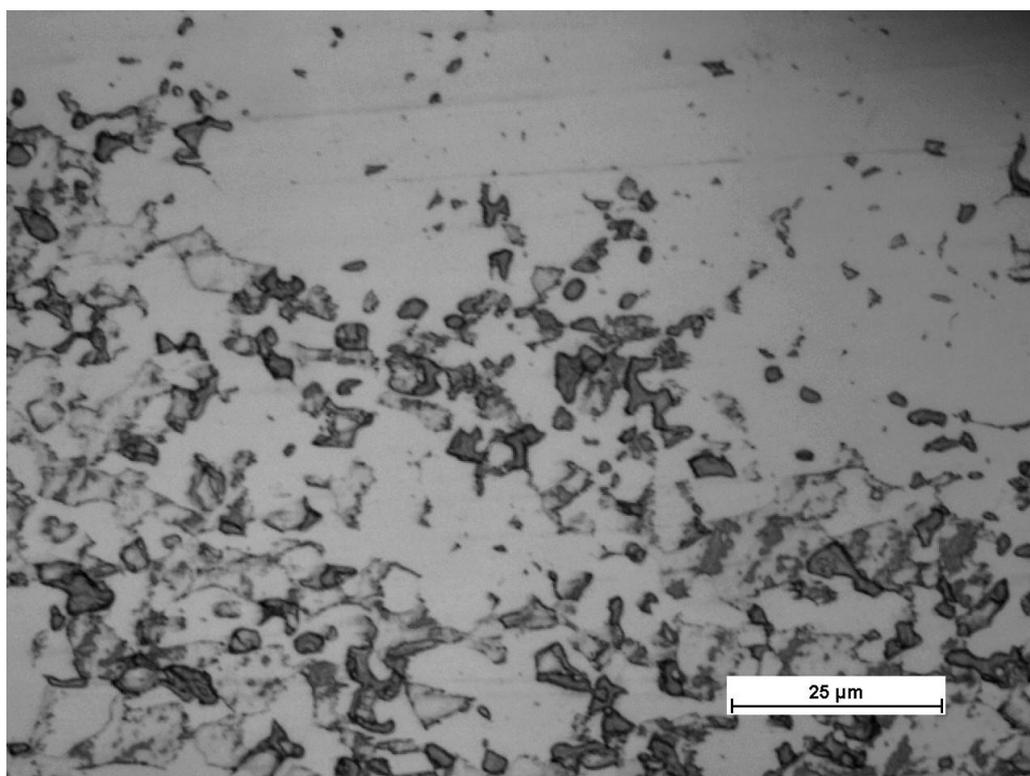


(b)

Figura 4.13: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 914°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

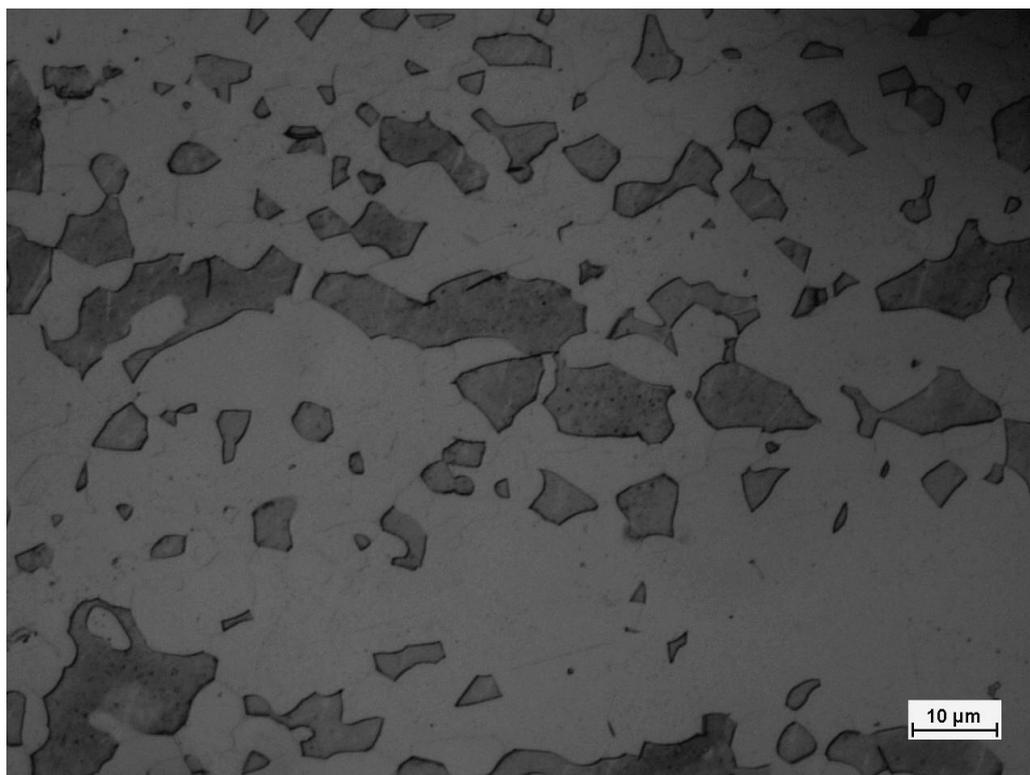


(a)

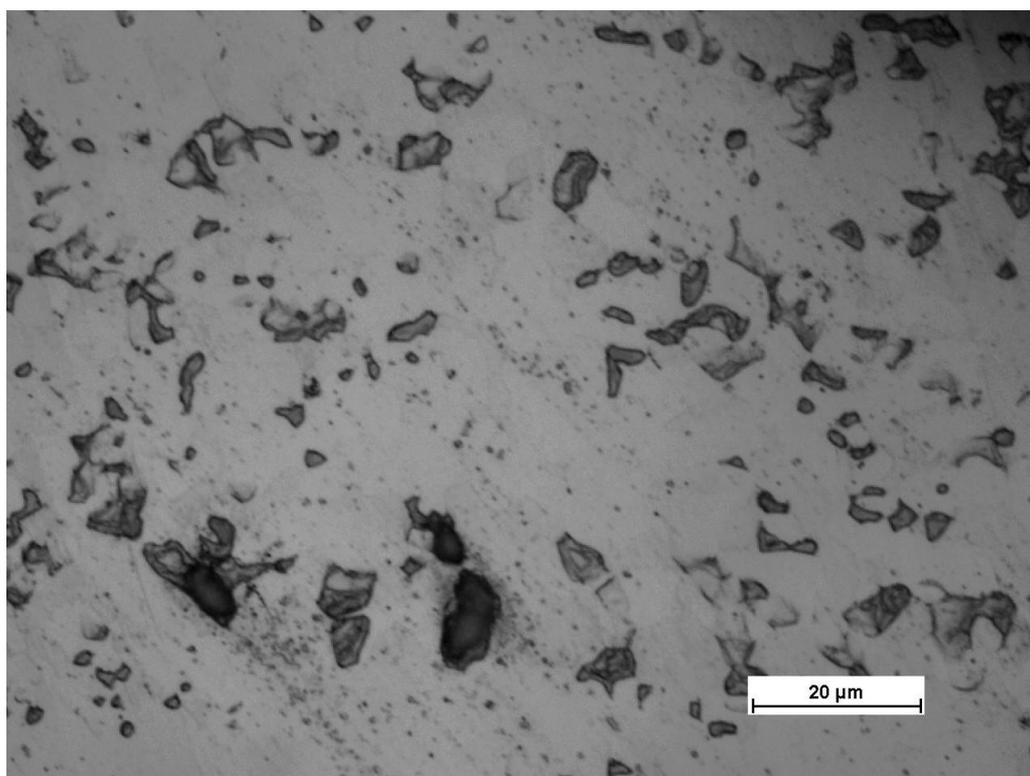


(b)

Figura 4.14: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 4 horas a 960°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

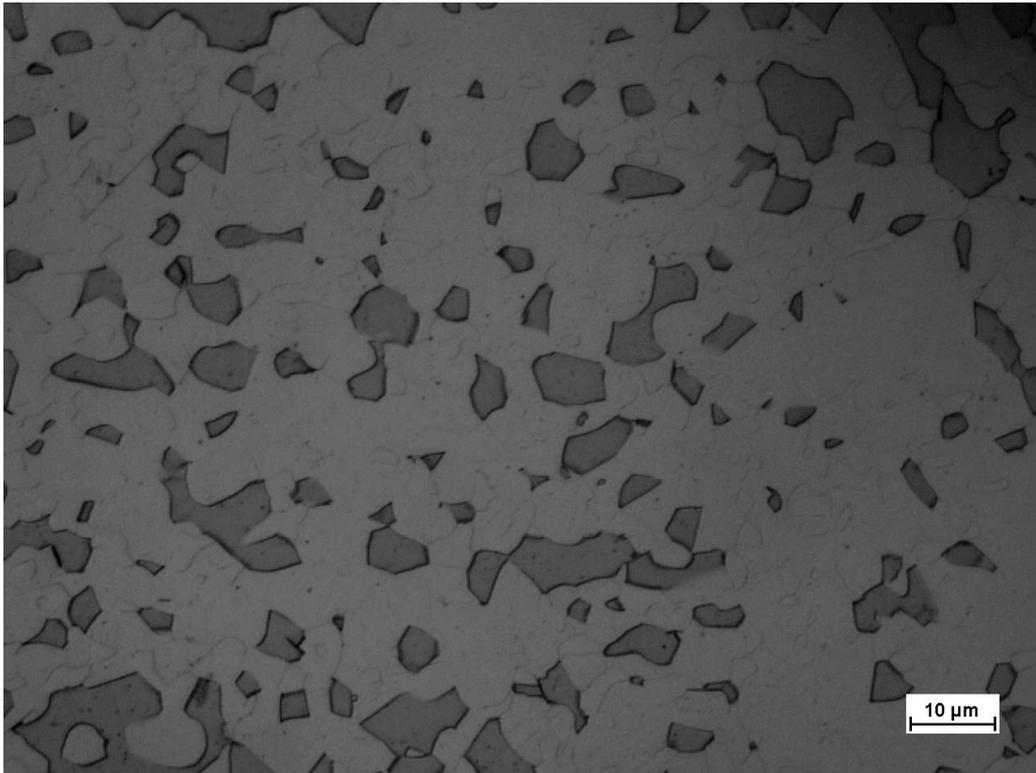


(a)

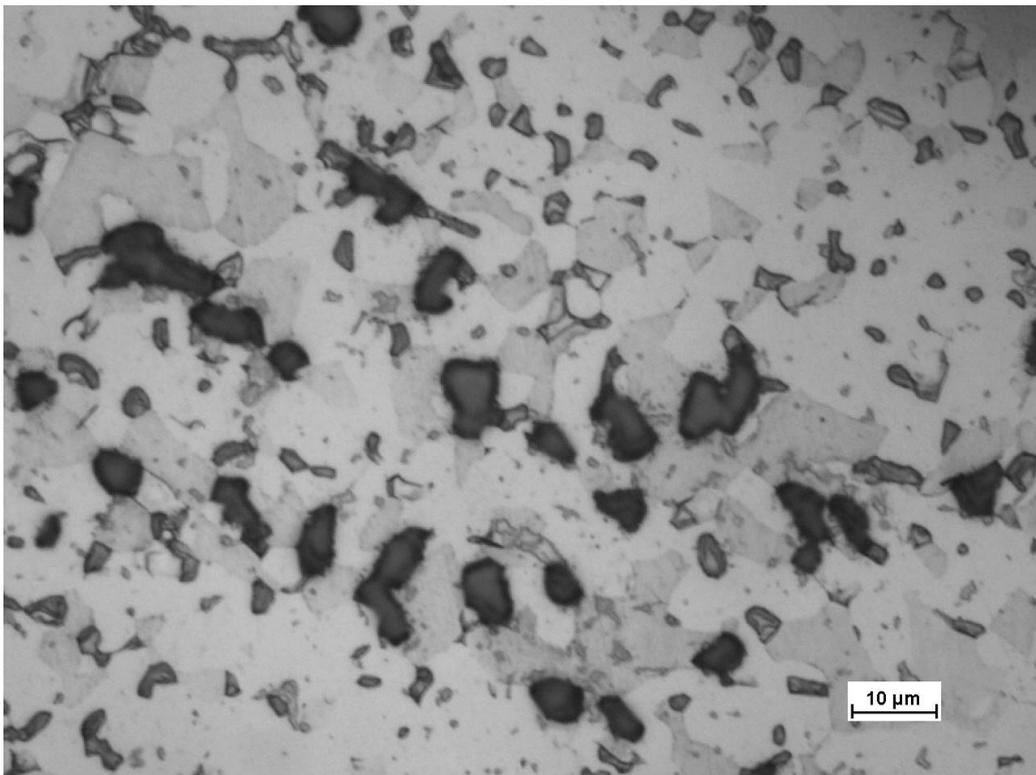


(b)

Figura 4.15: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 8 horas a 960°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.



(a)



(b)

Figura 4.16: Metalografia da amostra tratada termicamente durante 12 horas a 960°C. (a) Fases intermetálicas (escura), ferrita (cinza clara) e austenita (branca). Ataque: Behara; (b) Fases intermetálicas (escura) associadas principalmente a ferrita. Ataque: KOH.

4.2 QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS FASES INTERMETÁLICAS

As imagens obtidas na micrografia, foram trabalhadas no software *ImageJ*, alterando o padrão de cor para preto e branco. Através dessa disposição de cores o software consegue estimar a porcentagem de cada cor, que pode ser relacionada com a porcentagem de cada microconstituente.

Foram quantificadas as fases intermetálicas nas amostras tratadas termicamente a 570°C, 645°C, 820°C, 914°C e 960°C, a partir do ataque de KOH. Os resultados obtidos através desta análise são mostrados na figura 4.17 e na tabela 4.1. Foram utilizadas três imagens para cada amostra.

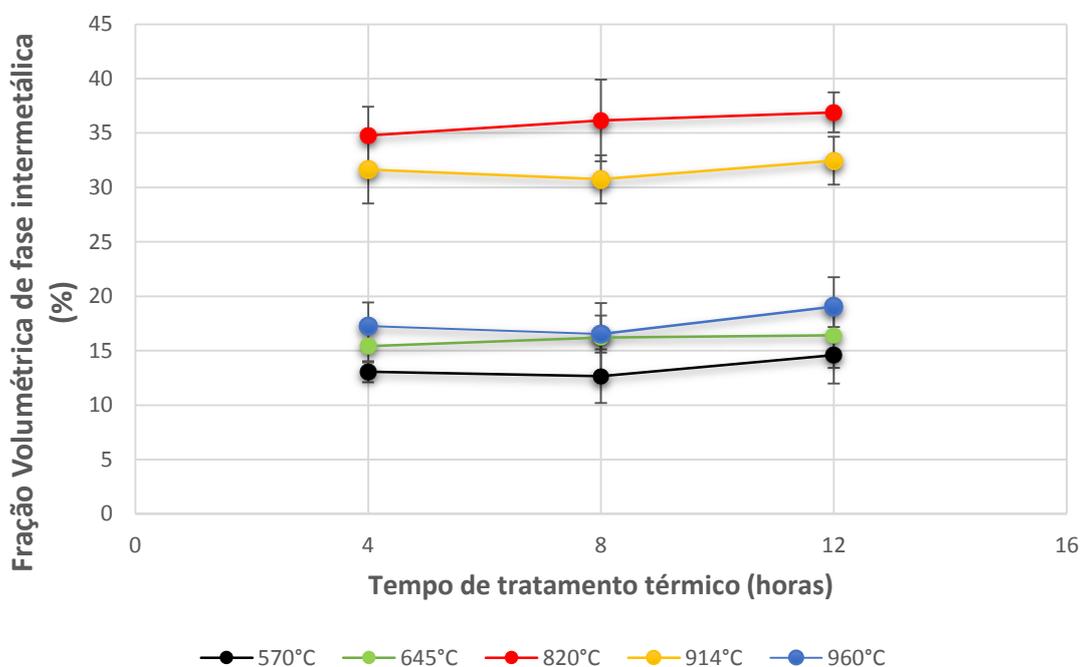


Figura 4.17: Evolução da fração volumétrica de fases intermetálicas para amostras tratadas termicamente.

Tabela 4.1: Medidas para proporção volumétrica das fases intermetálicas nas amostras tratadas a 960°C, obtidas através do software Image J.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Fases Intermetálicas (%)	Desvio Padrão (%)
570	4	13,0	1,0
	8	12,7	2,5
	12	14,6	2,6
645	4	15,4	1,5
	8	16,2	3,2
	12	16,4	3,0
820	4	34,8	2,7
	8	36,2	3,8
	12	36,9	1,8
914	4	31,6	3,1
	8	30,8	2,2
	12	32,5	2,2
960	4	17,3	2,2
	8	16,5	1,7
	12	19,0	2,7

A fração volumétrica de fases intermetálicas não teve uma grande variação ao longo dos tempos de tratamento utilizados neste estudo. A quantidade de fases deletérias precipitadas foi significativamente menor para as amostras tratadas a 570°C, 645°C e 960°C. Isto acontece a 570°C e 645°C por que a baixas temperaturas ocorre pouca difusão com uma grande força motriz. Já a 960°C acontece o contrário, o que pode ser observado no próprio diagrama TTT (figura 2.6).

MELO (2010) mostra que a variação das frações volumétricas das fases ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 550°C. Entretanto, até 12 horas de envelhecimento a 550°C verifica-se que as frações de ferrita e sigma permanecem praticamente constantes. O que sugere que para tempos menores a tendência é que a concentração de fases intermetálicas não tenha variações bruscas.

4.3 MICRODUREZA

Abaixo são apresentados os valores de microdureza Vickers obtidos para todas as amostras tratadas termicamente.

Tabela 4.2: Valores obtidos no ensaio de dureza das amostras tratadas a 570°C.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Dureza (HV)	Desvio Padrão	Aumento Dureza
475	0	277	3,2	0,0
	4	314	4,7	13,4
	8	317	2,4	14,2
	12	336	2,2	21,1
570	0	277	3,2	0,0
	4	298	3,1	7,5
	8	300	2,6	8,1
	12	300	2,9	8,2
645	0	277	3,2	0,0
	4	286	3,4	3,3
	8	282	3,3	1,8
	12	286	3,2	3,2
820	0	277	3,2	0,0
	4	393	3,7	41,8
	8	405	5,5	46,2
	12	409	5,5	47,6
914	0	277	3,2	0,0
	4	359	3,5	29,5
	8	363	4,2	30,9
	12	366	3,5	31,9
960	0	277	3,2	0,0
	4	284	3,0	2,5
	8	284	2,5	2,6
	12	281	3,4	1,3

A partir dos valores obtidos, foi gerado um gráfico comparativo relacionando dureza e tempo de tratamento (figura 4.18).

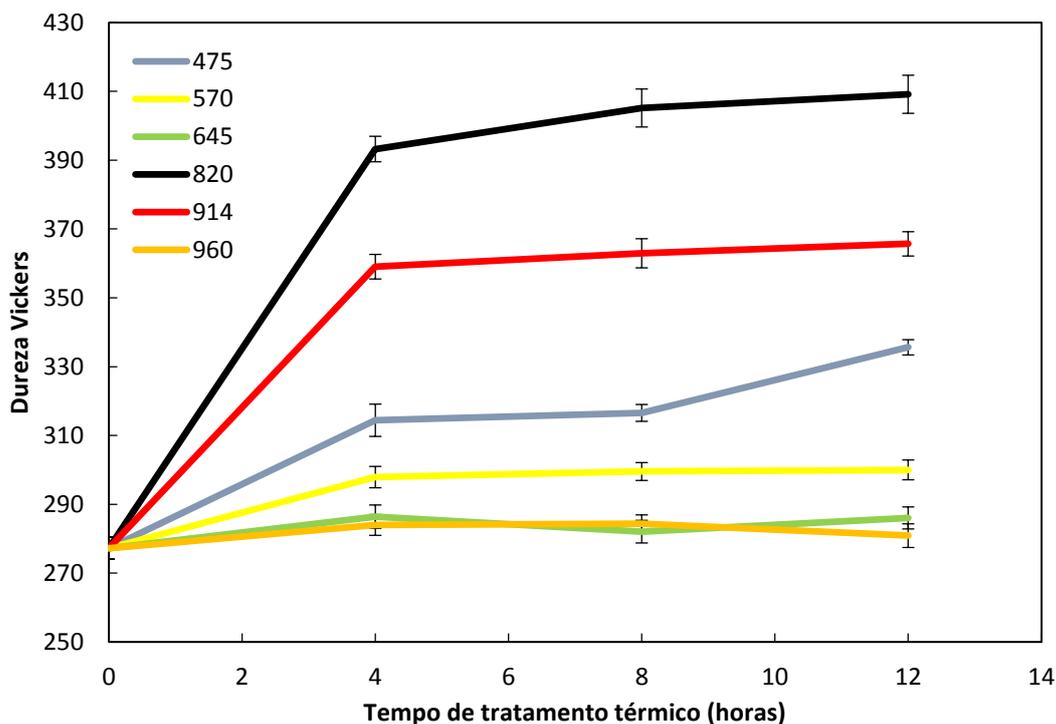


Figura 4.18: Evolução dos valores de dureza com o tempo de tratamento em diferentes temperaturas.

Os valores de dureza não variaram muito com o passar do tempo para uma mesma temperatura. O que também pode ser observado nos estudos a temperatura de 475°C de VALENTIM (2013).

Para as amostras tratadas a 475°C, 570°C, 645°C e 960°C a dureza variação de pouco se alterou com a temperatura de tratamento uma vez que a quantidade de precipitados secundários formados durante o processo de envelhecimento para estas temperaturas foi relativamente baixa. Já para as temperaturas de 820°C e 914°C o acréscimo na dureza observado entre os tempos de 0 e 4 horas foi significativamente maior devido a formação mais acentuada de precipitados, o que está de acordo com a literatura (DENG et al. 2009; VALENTIM, 2013; CHANDRA et al. 2010).

DENG et al. (2009) apresentou a dureza Vickers de amostras envelhecidas durante 10 minutos como uma função da temperatura de envelhecimento. Todas as durezas ficaram localizadas na faixa de 249 a 254 HV e praticamente não se alteraram com a temperatura de envelhecimento. Por um lado, o envelhecimento numa gama de temperaturas de 450 à 1000°C durante 10 minutos não iria alterar significativamente a fração de volume de ferrita e austenita na matriz, e ainda, a quantidade de precipitados secundários formados durante o processo de envelhecimento é muito pequena. Consequentemente, a dureza da amostra tratada não se alterou com a temperatura de envelhecimento.

Foram gerados gráficos relacionando a dureza Vickers e a proporção de fases intermetálicas para as temperaturas de 570°C, 645°C, 820°C, 914°C e 960°C (figura 4.19).

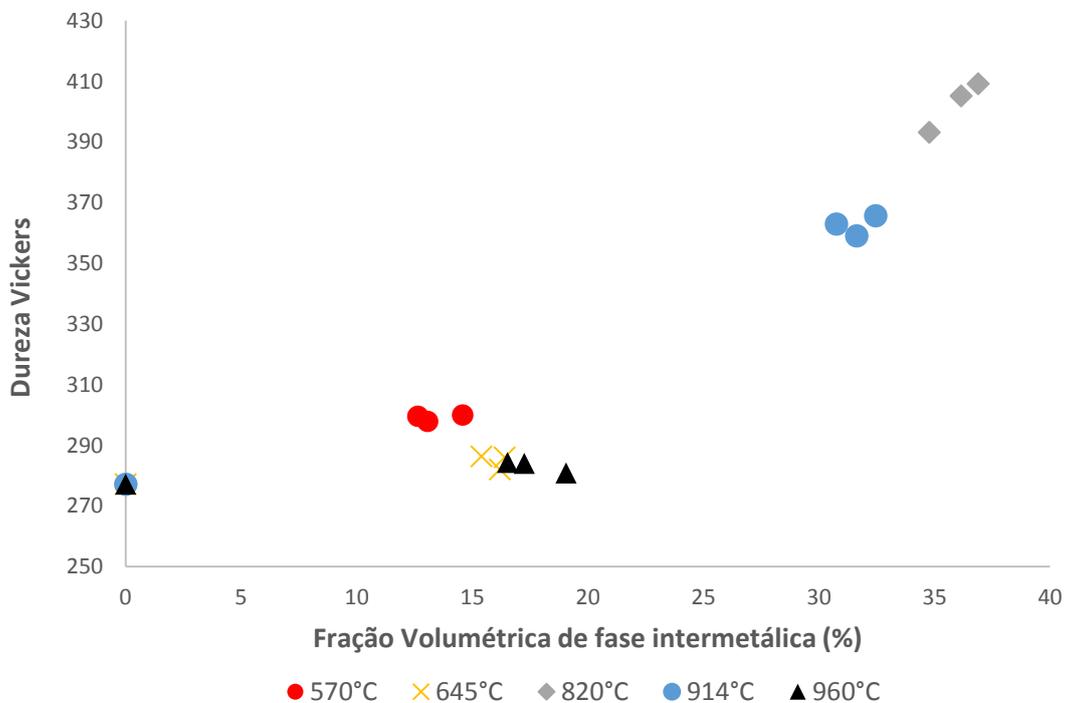


Figura 4.19: Dureza Vickers em função da fração volumétrica de fases intermetálicas para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Nas temperaturas mais baixas e na mais alta, a precipitação das fases intermetálicas ou não é suficiente para provocar um aumento significativo da dureza ou foi compensada pelo “amolecimento” das fases componentes da matriz. Contudo, entre 820°C e 914°C, a dureza aumenta quase linearmente com a maior formação de fases intermetálicas.

4.4 CORROSÃO

4.4.1 Ensaios DL-EPR

A figura 4.20 ilustra o ensaio de ciclo duplo da amostra D1. A varredura começa no potencial de aproximadamente $-400 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ referente ao OCP passa por um pico de corrente de ativação equivalente ao potencial de $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e depois segue até $330 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, potencial onde a película passiva já se encontra estável. O sentido do ensaio é invertido passando por uma corrente máxima de reativação (I_r) próxima de um potencial de $-230 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e retornando para o OCP. As setas em preto indicam o sentido da varredura.

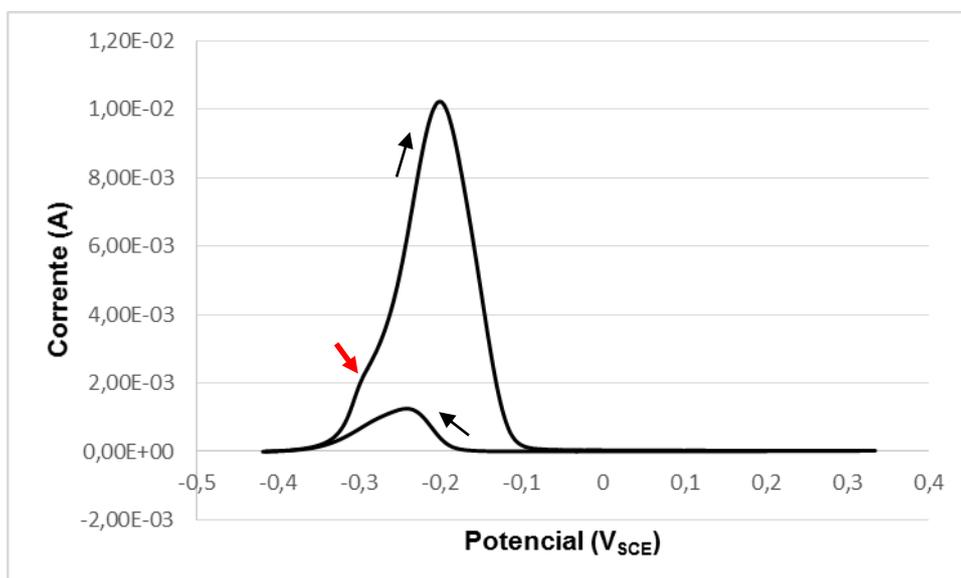


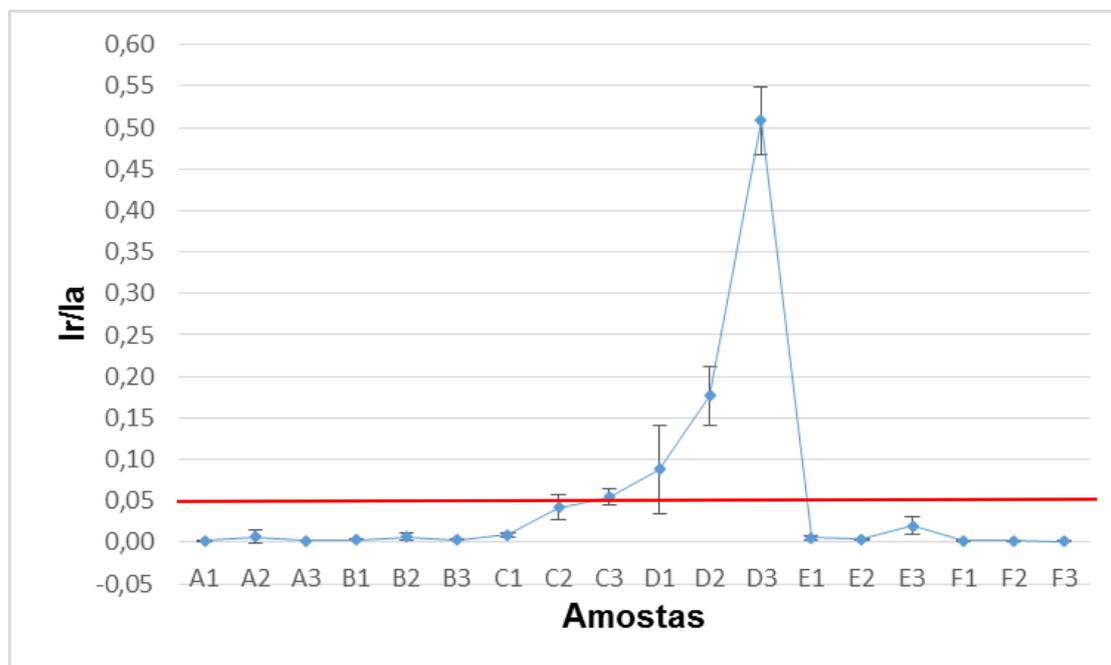
Figura 4.20: Amostra D1 ensaiada por DL-EPR em solução de $2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M KSCN} + 0,5\text{M NaCl}$.

A seguir, a tabela 4.3 mostra os dados coletados nos ensaios de ciclo duplo para todas as amostras. Foi empregada uma solução de $2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M KSCN} + 0,5\text{M NaCl}$ a 25°C .

Tabela 4.3: Dados dos ensaios de DL-EPR.

Amostras	OCP Médio [V]	Desvio Padrão OCP [V]	Ir / Ia médio	Desvio Padrão Ir/Ia
A1	-0,411	0,009	1,58E-03	3,98E-04
A2	-0,412	0,003	6,59E-03	8,26E-03
A3	-0,414	0,000	2,31E-03	4,29E-04
B1	-0,417	0,002	2,55E-03	7,87E-04
B2	-0,418	0,003	6,33E-03	4,20E-03
B3	-0,421	0,003	2,94E-03	5,34E-04
C1	-0,420	0,003	9,09E-03	2,80E-03
C2	-0,427	0,003	4,22E-02	1,53E-02
C3	-0,430	0,001	5,44E-02	9,42E-03
D1	-0,398	0,016	8,78E-02	5,30E-02
D2	-0,408	0,003	1,77E-01	3,57E-02
D3	-0,406	0,006	5,09E-01	4,08E-02
E1	-0,414	0,002	5,26E-03	3,11E-03
E2	-0,411	0,003	3,65E-03	9,92E-04
E3	-0,409	0,001	1,95E-02	1,05E-02
F1	-0,417	0,002	1,59E-03	3,46E-04
F2	-0,417	0,002	1,69E-03	2,94E-04
F3	-0,418	0,002	1,37E-03	4,44E-04

LOPEZ et al. (1999) analisaram por DL-EPR a influência da fase sigma (σ) na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S21803 envelhecido a 675°C e 900°C em diversos tempos de tratamento. Foi utilizada a solução de (2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5 NaCl a 30°C). Nestas condições, considerou-se o material susceptível à corrosão intergranular quando Ir/Ia for maior que 0,05. Essa relação foi observada apenas nas amostras C2, C3 e em todas as amostras da série D (820°C), sendo que nestas Ir/Ia chegou a ordem de 0,5, ou seja, 10 vezes o valor referência, como é mostrado na tabela 4.3.

**Figura 4.21:** Ir/Ia de todas as amostras ensaiadas.

Nas demais amostras não foram observadas mudanças significativas na resistência à corrosão intergranular, já que as amostras das séries A, B, E e F não tiveram Ir/Ia superiores a 0,05 (figura 4.21). Esse resultado sugere que o material continuou protegido não havendo o rompimento do filme que protege o material em nenhuma das fases presentes. Sendo assim a porcentagem de fases deletérias formadas em cada amostra de acordo com o tratamento (quando existente), não foi determinante para a resistência a corrosão intergranular do aço inoxidável duplex UNS S31803, nas temperaturas de 475, 570, 914 e 960°C. Isto é devido a 2 fatores: (i) O surgimento de fases deletérias se deu em proporção não significativa, de modo que o empobrecimento em Cr e Mo não foi importante e (ii) Quando a fração de fases prejudiciais ocorreu de maneira abundante, os tempos de tratamento permitiram que o processo difusivo induzisse uma recuperação das composições de Cr e/ou Mo.

O processo de “cura” ou dessensitização, foi observado em diferentes tipos aços inoxidáveis e tratamentos térmicos. Ensaio realizado por GONG et al. (2010) sobre o aço UNS S31803 utilizando uma solução de 2M H₂SO₄ + 1M HCl mostraram que à 800°C o grau de sensitização variou consideravelmente com o tempo de tratamento (figura 2.11). Isto foi atribuído ao aparecimento de zonas empobrecidas de Cr e Mo como consequência do crescimento da fase σ o que favoreceu a corrosão localizada. De 24 para 48 horas de tratamento o Ir/Ia começou a cair, uma vez que as zonas empobrecidas de Cr começaram a recuperar-se com a difusão de Cr e Mo da fase σ para a fase γ_2 (TAVARES et al. 2005).

Os gráficos dos ensaios relacionados às amostras estudadas estão demonstrados na figura 4.22. As curvas em preto, azul e vermelho correspondem respectivamente a 4, 8 e 12 horas de tratamento àquela temperatura. Através dos gráficos da figura 5.26 podemos confirmar que as amostras das séries A (475°C), B (570°C), E (914°C) e F (960°C) não sofreram sensitização, uma vez que, para estas condições, a corrente máxima de reativação (Ir) foi aproximadamente zero.

Para a amostra C1 (645°C, 4 horas), os ensaios apresentaram baixo grau de sensitização (Ir/Ia = 0,01) uma vez que sua corrente máxima de reativação foi baixa. Já as amostras C2 (645°C, 8 horas) e C3 (645°C, 12 horas) sofreram corrosão intergranular mais acentuada, valores de Ir/Ia de respectivamente 0,04 e 0,05. Essas amostras apresentaram também claramente dois picos de reativação (figura 4.22c).

O valor médio de Ir/Ia obtido para C1 (645°C, 4 horas) (2M H₂SO₄ + 0,5M NaCl + 0,01M KSCN 6V/h a temperatura ambiente) concorda com resultado de MÉLO e colaboradores (2013), que usaram uma solução diferente (1 M H₂SO₄ + 0.25 M NaCl + 0.01 M KSCN 6V/h) e a 30°C. Segundo estes autores após 4 h a 650°C, é detectada a presença de Cr₂N e não haveria formação de chi ou sigma.

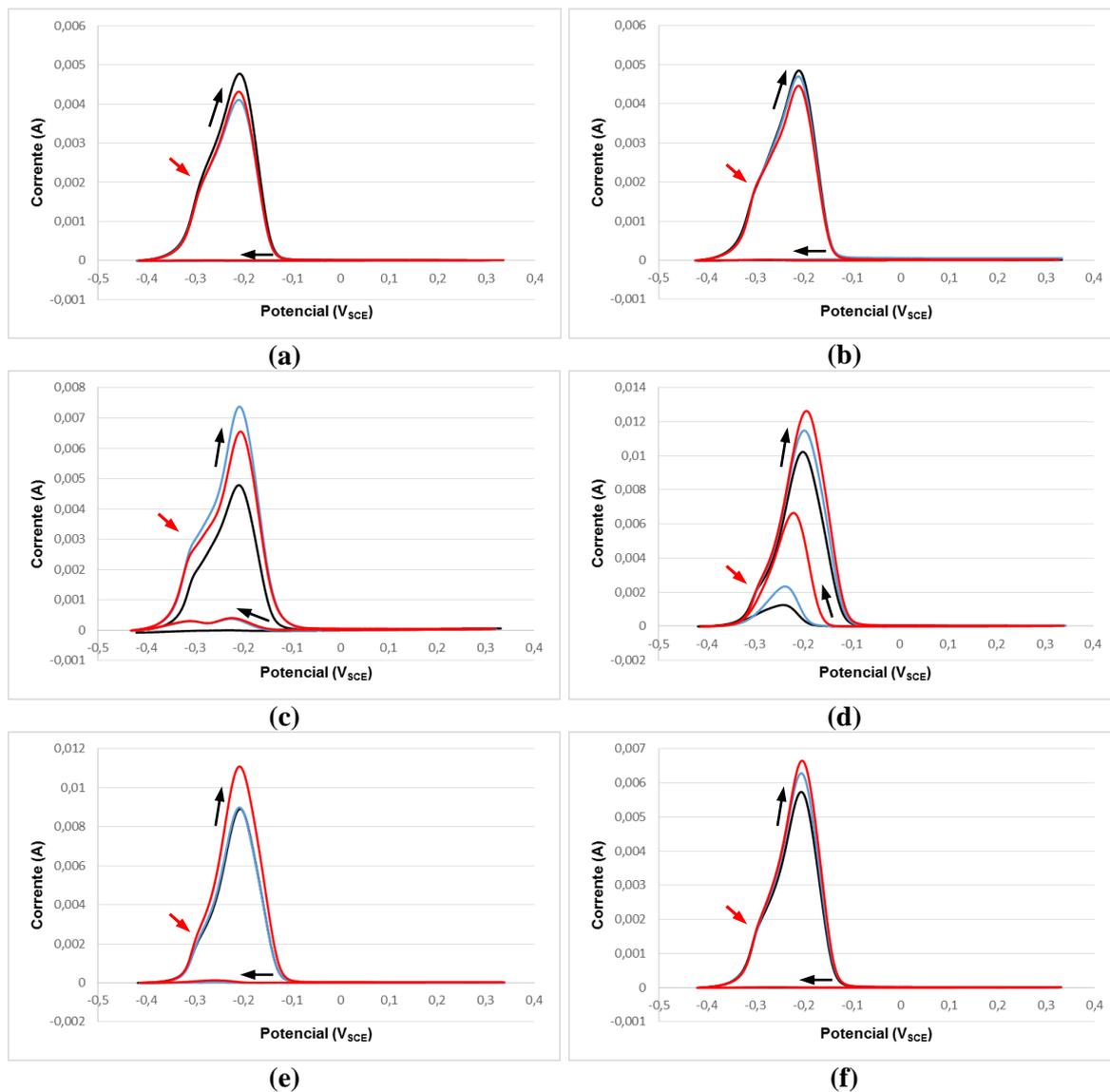


Figura 4.22: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 4 (preto), 8 (azul) e 12 (vermelho) horas de tratamento térmico. a) A (475°C); b) B (570°C), c) C (645°C); d) D (820°C); e) E (914°C); f) F (960°C).

O trabalho de ARIKAN e DORUK (2008) também confirma os resultados deste trabalho para exposição por 4 horas a 645°C, pois estes pesquisadores obtiveram para mais ou menos 5 horas um valor de Ir/Ia menor que 0,01 para a mesma solução (porém a 30°C e com maior taxa de varredura, 15V/h) utilizada neste trabalho. Além disto, para 16 horas a 650°C após solubilização a 1050°C por 1 hora, o resultado do ensaio DL-EPR foi 0,04, o que é coerente com o obtido para 12 horas a 645°C (0,05) em amostras solubilizadas apenas na linha de produção. Estes autores atribuem o aumento de Ir/Ia à precipitação da fase sigma, o que está de acordo com os resultados do ajuste Rietveld realizados neste trabalho (seção 4.5). Além disto, o trabalho de Escriba et al. (2009) mostrou que a partir de 2 horas a precipitação da fase sigma consome a fase chi, que seria uma possível fase contribuinte para a deterioração da corrosão.

A série de amostras D (820°C) foi a que apresentou maior suscetibilidade a corrosão intergranular. Os valores das correntes máximas de reativação foram as maiores dentre todos os ensaios realizados, em decorrência disto, os valores mais altos de Ir/Ia foram obtidos para estas amostras. O valor máximo de Ir/Ia obtido para a amostra tratada a 820°C e 12 horas é coerente com os obtidos por Chaves (2002) para tratamento a 850°C e 10 horas.

Todos os ensaios realizados apresentaram a formação de um “ombro” na curva de ativação em potenciais próximos a -300 mV_{SCE} indicado pela seta vermelha.

Sobre a ocorrência de dois picos de ativação, diversos autores observaram a existência de dois picos de ativação, o que de certa forma é esperado, pois o material mesmo na condição solubilizada é bifásico e segundo WEST (1970) um material multifásico deve apresentar uma curva de polarização que representa a soma das curvas individuais das fases existentes. MAGNABOSCO et al. (2009) mostraram que curvas de polarização do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução ácida apresentaram dois picos de densidade de corrente anódica distintos indicando que aquele com um menor potencial corresponde a fase α e o outro com potencial mais elevado representa a fase γ . Recentemente, Assis et al. (2012) confirmaram que o pico menos nobre corresponde a fase ferrítica e o mais nobre a austenita, porém em outro tipo de aço inoxidável duplex.

TAVARES et al. (2005) sugeriram que os dois picos de corrente de ativação formados em um ensaio DL-EPR de um aço UNS S31803 tratado isotermicamente a 550°C por 300 horas podem estar associados à presença de duas fases ricas em cromo formadas nesta condição.

À mesma temperatura, a variação do tempo de tratamento não influenciou significativamente nos valores do grau de sensibilização das amostras, exceto para as amostras das séries C e D. Isto pode ser explicado pela baixa variação das frações volumétricas das fases intermetálicas com os tempos estudados (seção 4.1).

A presença de dois picos de reativação também foi relatada em diferentes ligas aço inoxidável superduplex (PARDAL, 2009), aço martensítico (ČÍHAL et al. 2001), liga de Ni (WU et al. 2003) e aço inoxidável duplex (CHAVES, 2002).

CHAVES (2002) também observou o surgimento de 2 picos de reativação em aço inoxidável duplex UNS S31803 para solução 2M H₂SO₄ + 0,5MNaCl + 0,01MKSCN 1mV/s (taxa de varredura: 3,6 V/h e temperatura: 30°C). A posição dos picos é razoavelmente consistente com a obtida por deconvolução das curvas de ativação e reativação, para as amostras tratadas neste trabalho (tabela 4.4). A diferença entre a

posição de cada pico obtida na ativação ou na reativação é devido aos processos diferentes, e com cinéticas diferentes, que ocorrem quando se altera o sentido da varredura, i.e., formação de filme passivo e redissolução deste nas áreas empobrecidas em cromo (CÍHAL et al. 2001). No trabalho de CHAVES (2002), o pico menos nobre se encontra a mais ou menos -275 mV (SCE) e o pico mais nobre está posicionado entre -190 mV e 215 mV (SCE) dependendo da temperatura de tratamento. No entanto, no trabalho citado apenas um pico de ativação foi observado na solução $2M H_2SO_4 + 0.5M NaCl + 0.01M KSCN$ (taxa de varredura: $1mV/s$ e temperatura: $30^\circ C$), mas ao utilizar uma solução $2M H_2SO_4 + 0.5M NaCl + 0.01M C_2H_5NS$ (taxa de varredura: $1 mV/s$ e temperatura: $30^\circ C$), dois picos de ativação puderam ser identificados.

Tabela 4.4: Picos obtidos por deconvolução das curvas de ativação e reativação.

Temperatura ($^\circ C$)	Tempo (horas)	Potencial (mV _{SCE})			
		Pico 1		Pico 2	
		Reativação	Ativação	Reativação	Ativação
645	4	-215	-206	-295	-281
	8	-219	-200	-311	-282
	12	-219	-202	-317	-287
820	4	-232	-200	-271	-283
	8	-231	-202	-265	-289
	12	-208	-175	-247	-229

Segundo CHAVES (2002) o segundo pico, estaria associado à precipitação de nitretos, carbonetos e da fase χ enquanto o primeiro seria devido à fase σ . No entanto, a literatura (PARDAL, 2009; RAMIREZ, 2002) indica que contornos ferrita/austenita são sítios usuais de precipitação das diferentes fases deletérias, o que leva a crer que o empobrecimento em cromo ocorre tanto na ferrita quanto na austenita, porém em intensidades diferentes devido aos distintos coeficientes de difusão do cromo. A depleção é mais pronunciada na ferrita, dado aos maiores coeficientes de difusão do cromo e do molibdênio nesta fase. Outro aspecto, que dificulta atribuir o surgimento de dois picos de reativação a fases distintas é a localização da precipitação de nitretos Cr_2N , que ocorre em sua maior parte de modo intragranular na ferrita, mas também pode acontecer em contornos ferrita/austenita ou ferrita/ferrita (SMUK, 2004). Assim, parece mais plausível atribuir os picos ao empobrecimento em cromo que ocorre tanto nas fases austeníticas, primária e secundária, quanto na ferrita sem diferenciar a contribuição de cada fase deletéria.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Ao obtermos imagens através da microscopia eletrônica de varredura esperávamos confirmar os resultados obtidos pelos ensaios de DL-EPR. Nas amostras da série C não foi possível observar uma corrosão intergranular acentuada (figura 4.23) conforme nos sugeria os elevados valores de Ir/Ia, principalmente para a amostra C3 (645°C; 12 horas).

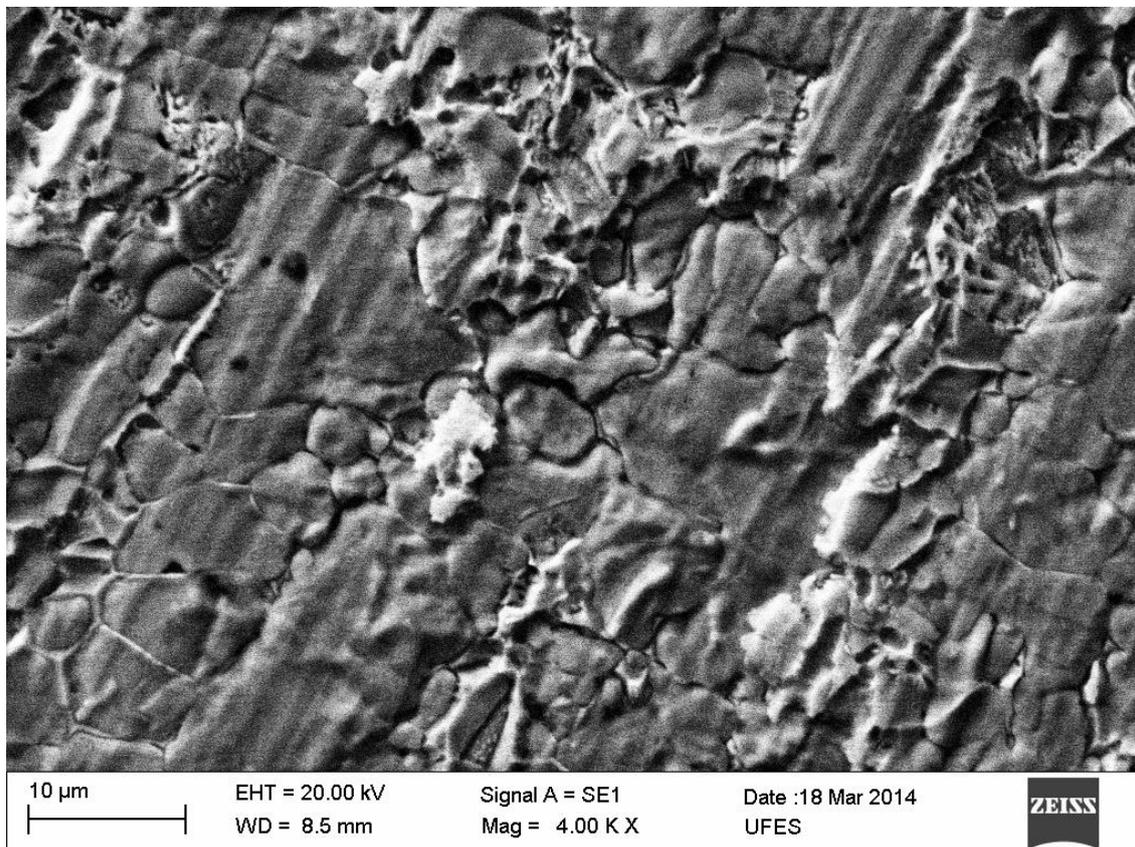


Figura 4.23: Amostra C3 (645°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.

Já para as amostras da série D os resultados foram mais satisfatórios e confirmaram os resultados dos ensaios eletroquímicos. Uma pronunciada corrosão intergranular pode ser vista nas amostras tratadas durante 4, 8 e 12 horas de tratamento (figuras 4.24, 4.25 e 4.26).

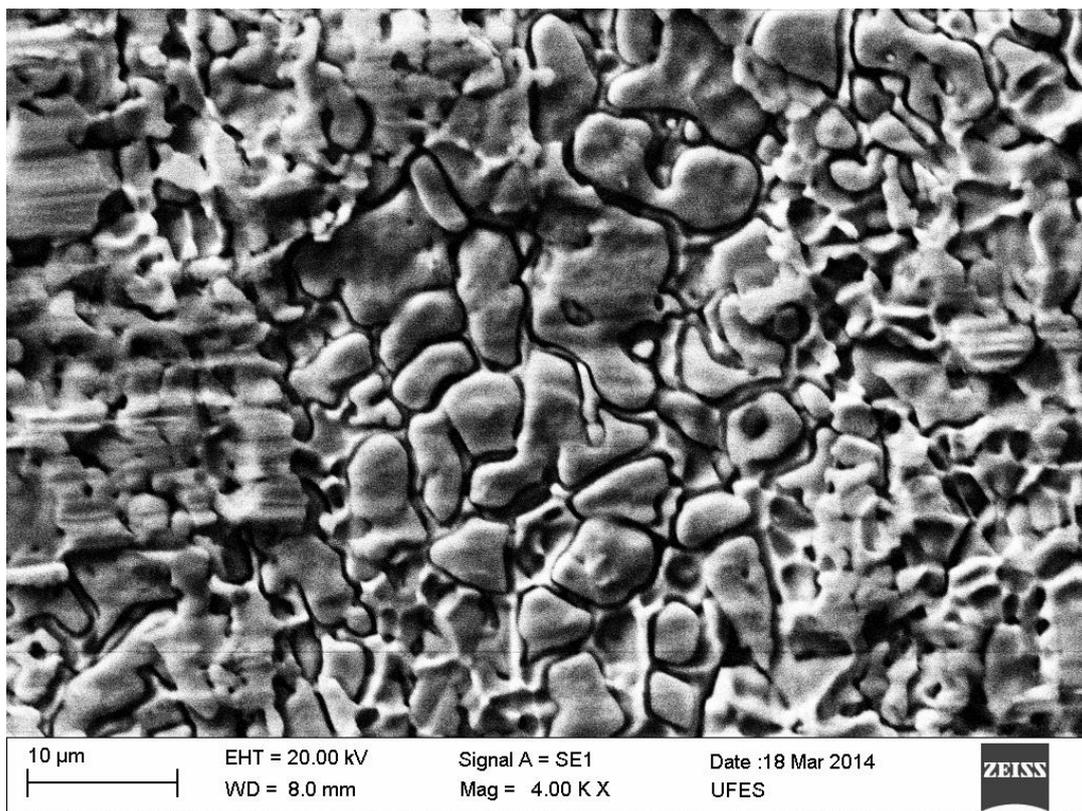


Figura 4.24: Amostra D1 (820°C; 4 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.

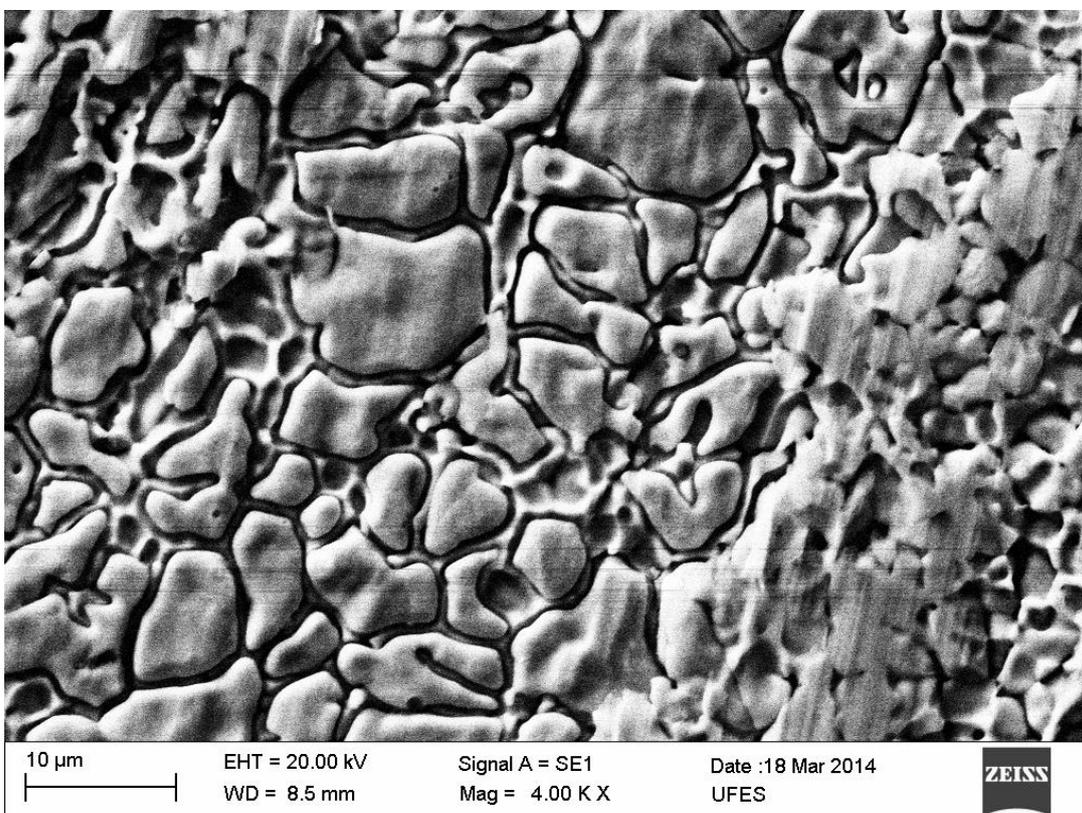


Figura 4.25: Amostra D2 (820°C; 8 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.

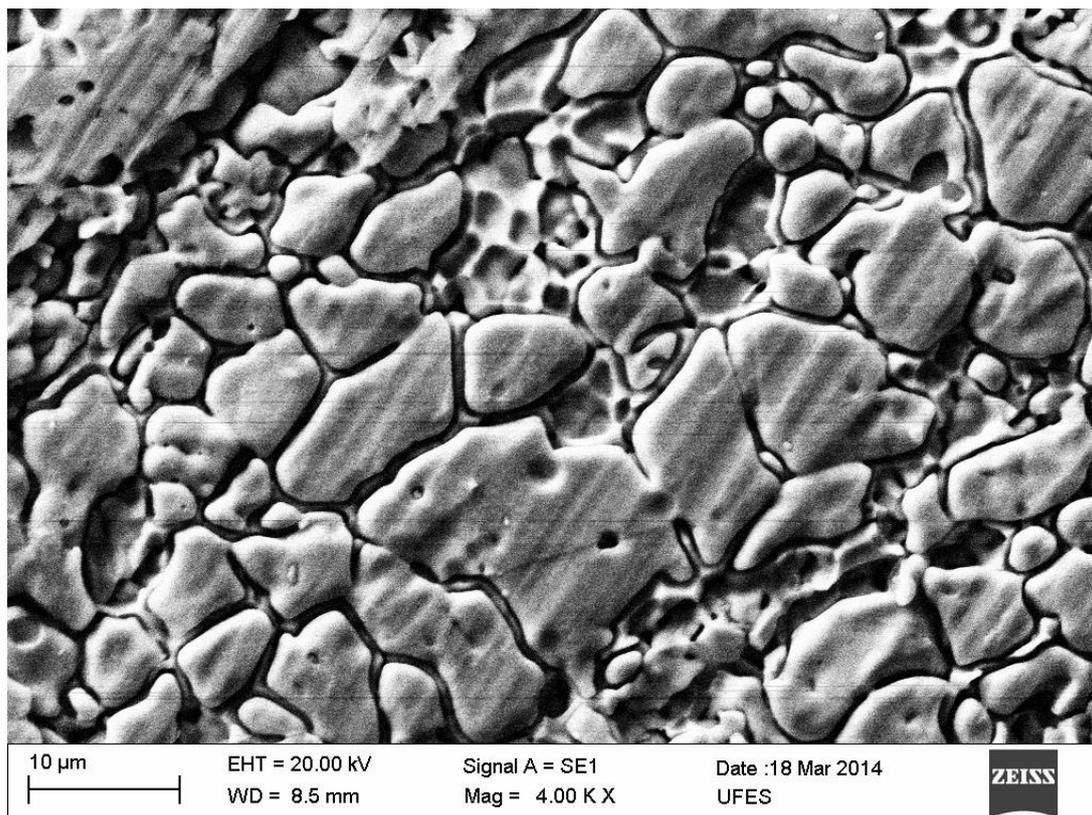


Figura 4.26: Amostra D3 (820°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.

Quando observamos as amostras das séries E (914°C) e F (960°C) podemos ver a o ataque preferencial da ferrita, empobrecida de Cr, sofreu corrosão seletiva mais acentuada (figuras 4.27 e 4.28).

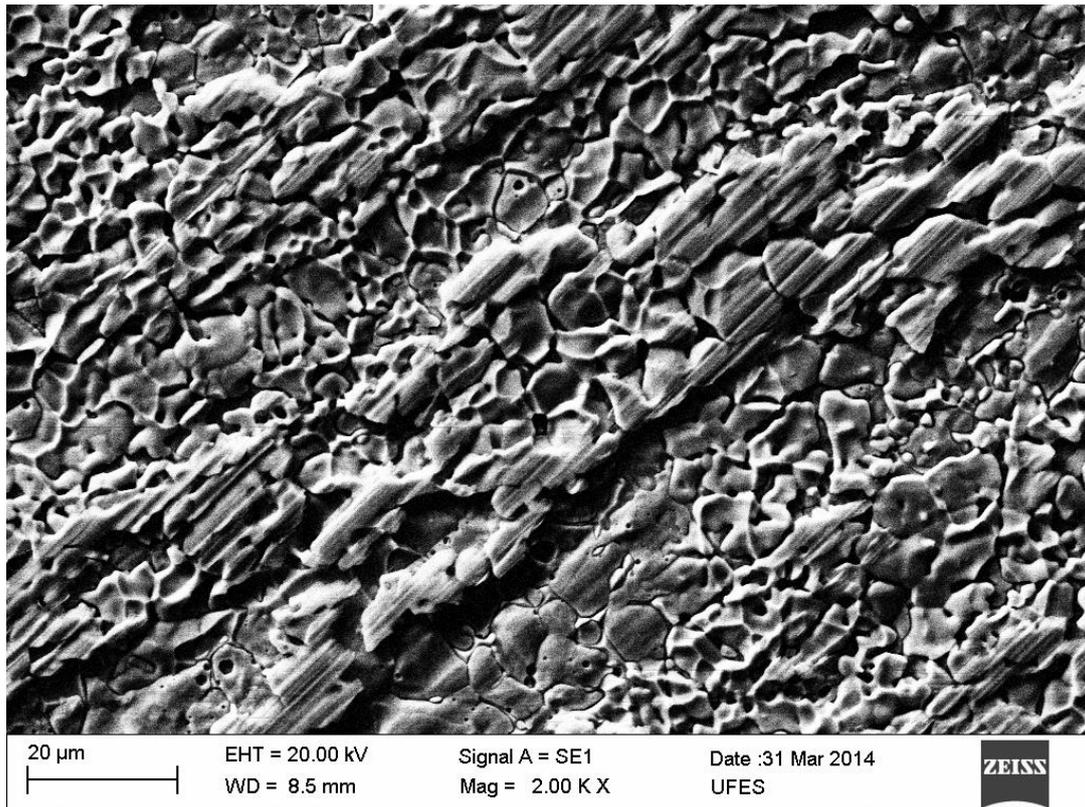


Figura 4.27: Amostra E3 (820°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.

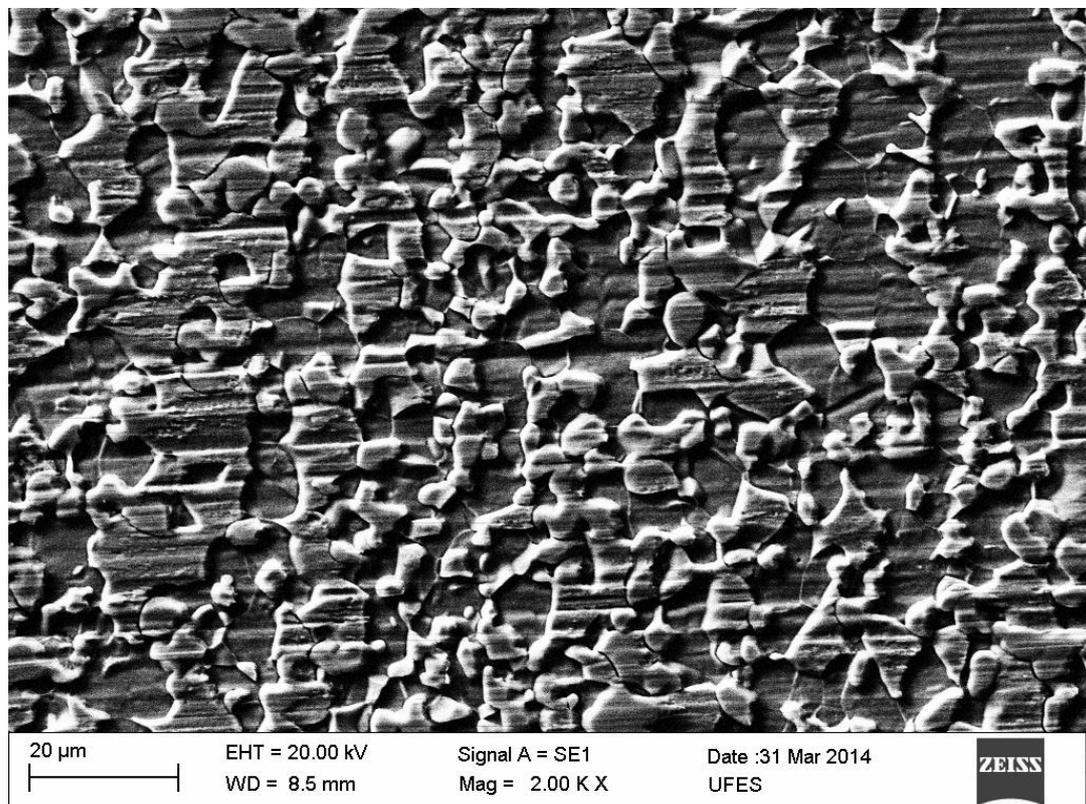


Figura 4.28: Amostra F3 (820°C; 12 horas) após ensaios de DL-EPR em solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A figura 4.29 apresenta os difratogramas para as amostras tratadas por 12 horas nas diferentes temperaturas estudadas.

Fica claro que nas temperaturas de 820°C, 914°C e 960°C, a fase sigma está precipitada, o que está de acordo com as análises micrográficas. Como pode ser observado na figura 4.29, não há picos aparentes de fases deletérias nas temperaturas de 475, 570 e 645°C. No entanto, as alterações de intensidades nos picos correspondentes aos planos (200), (220), (113), (313) e (240) em relação ao pico (111) da austenita (figura 4.30) indicam a formação de sigma nas temperaturas de 570°C e 645°C, a mesma superposição de picos de sigma e de austenita foi detectada por ELMER et al. (2007).

Para confirmar esta possibilidade e quantificar a fração volumétrica de fases, ajustes pela técnica de Rietveld foram realizados, os quais são mostrados na tabela 4.5. Não foi possível identificar por difração de raios-x a precipitação de nitretos e ou carbonetos, as quais segundo MÉLO et al. (2013) ocorreriam na temperatura de 650°C. Mesmo em outras temperaturas, há possibilidade de que estas fases se formem, porém cálculos termodinâmicos apontam frações volumétricas pequenas, o que dificulta a identificação por difração de raios-X por (ELMER et al. 2007). De todo modo, não se pode descartar a precipitação de nitretos e da fase chi, assim frações volumétricas da fase sigma obtidas pelo ajuste dos diferentes difratogramas muito provavelmente devem ter alguma parcela de contribuição destas fases.

Tabela 4.5: Fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld.

Temperatura (°C)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Sigma (%)
475	55,53	44,47	0,00
570	45,82	45,83	8,35
645	47,65	42,49	9,86
820	59,09	8,84	32,07
914	62,02	7,42	30,56
960	48,51	34,48	17,01

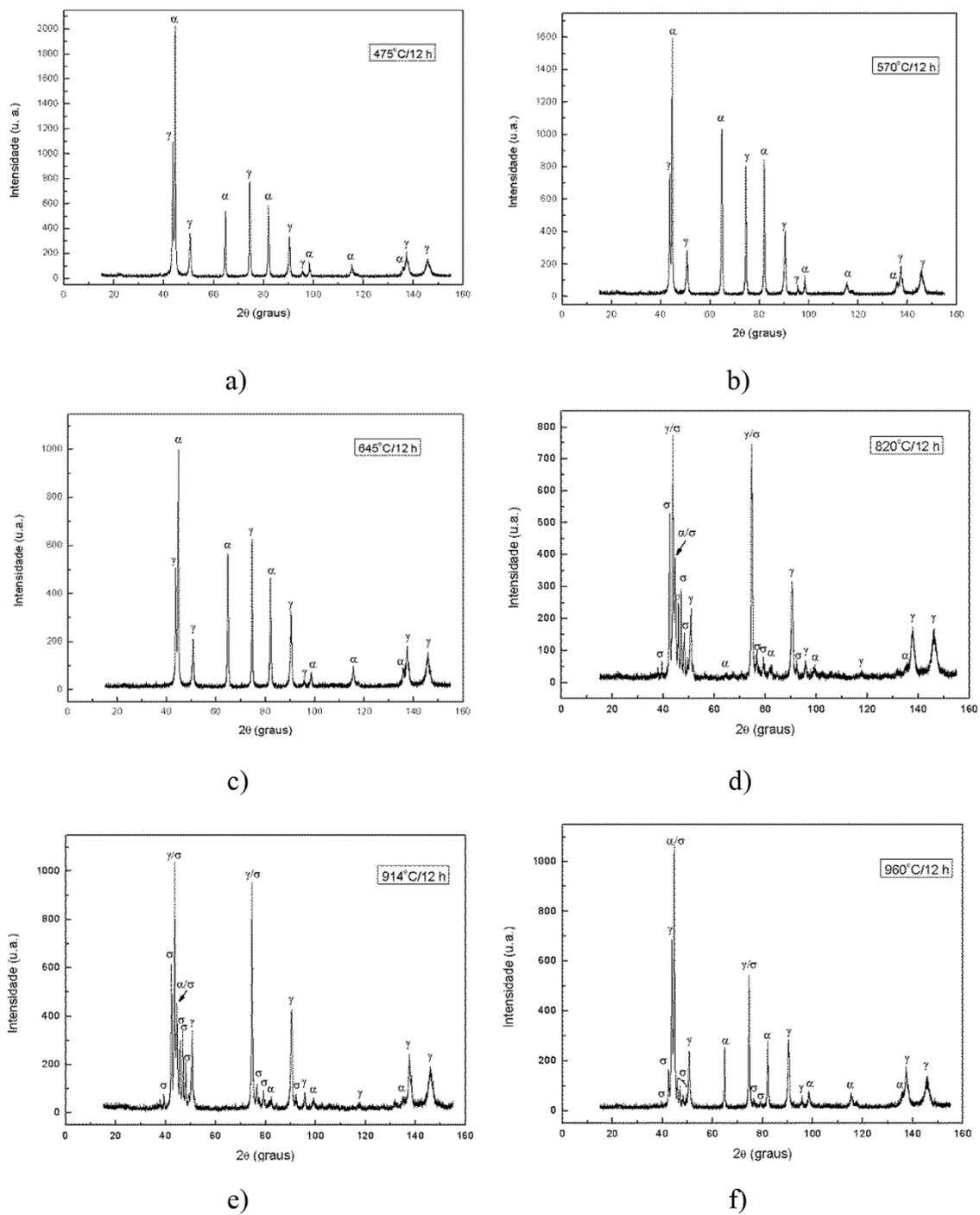


Figura 4.29: Difratomogramas obtidos para amostras tratadas termicamente por doze horas nas temperaturas: a) 475°C, b) 570°C, c) 645°C, d) 820°C, e) 914°C e f) 960°C.

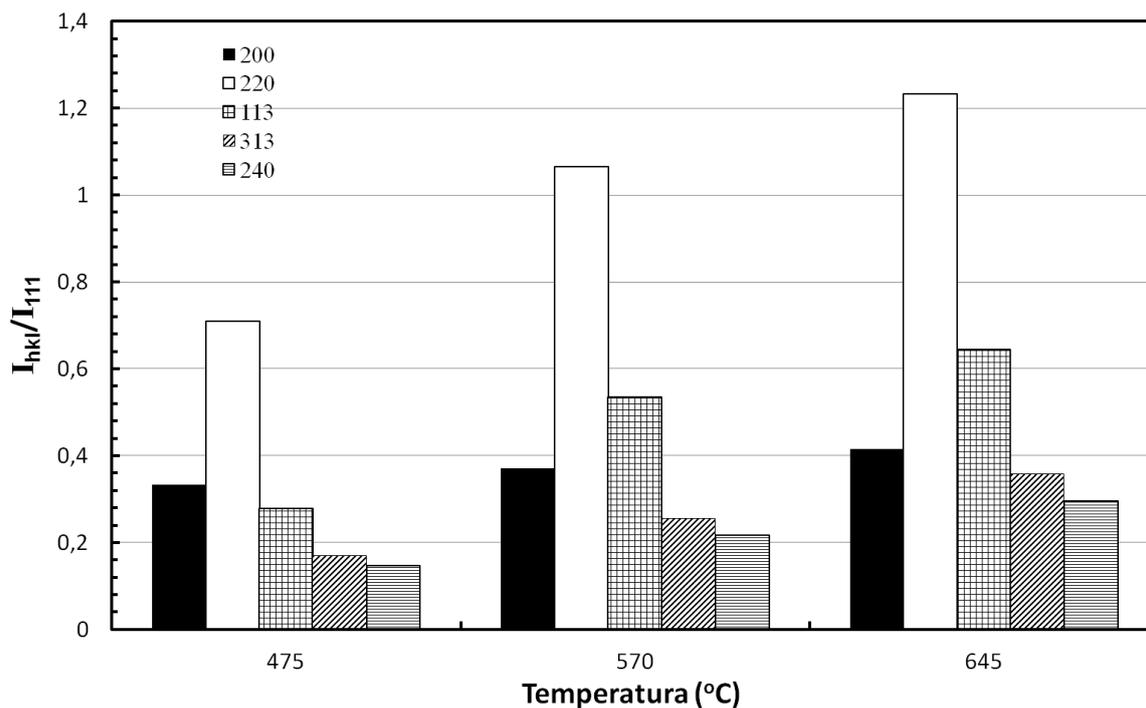


Figura 4.30: Evolução da razão de intensidades I_{hkl}/I_{111} para as temperaturas de 475, 570 e 645°C.

Pelo ajuste Rietveld, foram identificadas austenita, ferrita e sigma, o que está de acordo com referências (ELMER et al. 2007; ARIKAN et al. 2008). A fase chi não foi identificada o que poderia ser explicado pelo consumo da fase chi durante o processo de precipitação da fase sigma a partir de 2 horas de exposição nesta faixa de temperatura (ESCRIBA et al. 2009), ou pela superposição dos picos desta pelos das fases sigma, ferrita e austenita, principalmente na faixa de 2θ entre 40 e 45 graus.

A figura 4.31 mostra a evolução da fração volumétrica das fases indexadas em função da temperatura de tratamento. O percentual de ferrita diminui, principalmente a partir de 645°C, o que é devido à formação de sigma e de austenita secundária, além da transformação isotérmica da ferrita em austenita. A 960°C, o teor de ferrita volta a aumentar, pois as cinéticas de formação de sigma e de austenita são mais lentas.

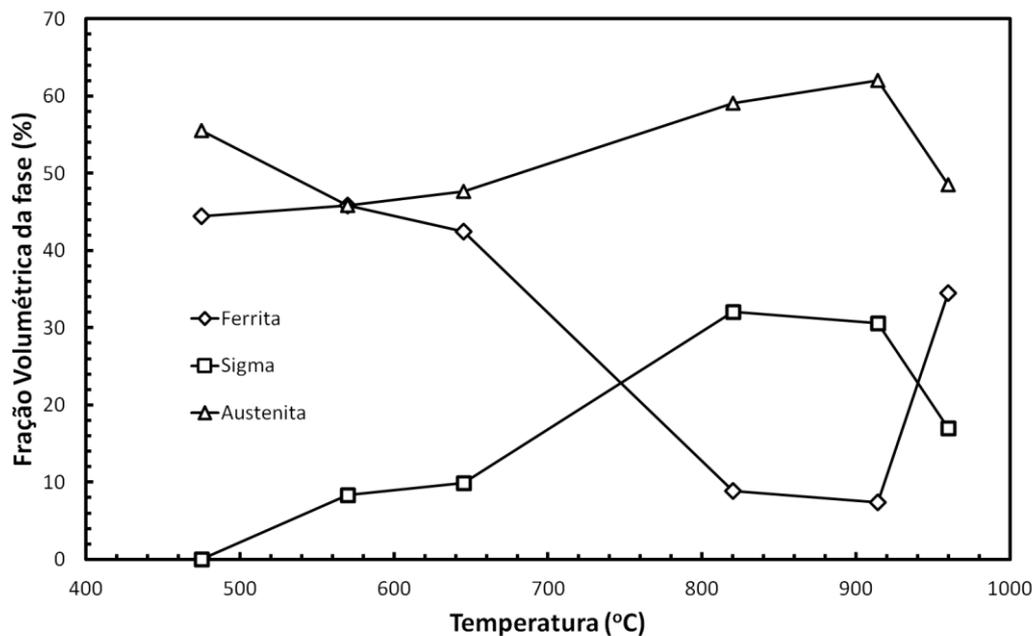


Figura 4.31: Evolução da fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld.

Os resultados apresentados são consistentes com os obtidos por metalografia quantitativa (seção 4.2), considerando o desvio padrão. Não foi detectada a presença de fase sigma (σ) a 475°C como já esperado. A porcentagem em peso da fase sigma (σ), medida através de metalografia utilizando o programa *ImageJ*, está alta em C3 (645°C, 12 horas) quando comparada aos resultados obtidos através do DRX (tabela 4.6). O mesmo ocorreu nas amostras B3 (570°C, 12 horas). Medidas de fração volumétrica de fases através de análise metalográfica são menos precisas do que aquelas feitas por DRX uma vez que dependem de inúmeros fatores como a qualidade das imagens obtidas, o tratamento das imagens, a avaliação do operador entre outros. As frações volumétricas de sigma/ferrita/austenita de D3, E3 e F3 medidas por DRX e metalografia concordam com os valores obtidos por CHAVES (2002).

Tabela 4.6: Comparação entre a fração volumétrica de fase sigma obtida através do DRX e metalografia quantitativa.

Amostra	%Sigma (DRX)	%Sigma (Metalografia)
A3 (475°C, 12 horas)	0	0
B3 (570°C, 12 horas)	8,35	14,6
C3 (645°C, 12 horas)	9,86	16,4
D3 (820°C, 12 horas)	32,07	36,9
E3 (914°C, 12 horas)	30,56	32,5
F3 (960°C, 12 horas)	17,01	19

5 CONCLUSÕES

Pelas micrografias obtidas por microscopia ótica, foi possível observar mudanças microestruturais nas amostras tratadas termicamente em quase todas as temperaturas, excluindo-se apenas as amostras da série A (475°C) como esperado. No entanto, na série A, a precipitação da fase alfa linha pode ser indiretamente confirmada pelas alterações nos valores de dureza.

As técnicas de análise quantitativa por microscopia ótica em amostras atacadas permitiram a quantificação das fases intermetálicas sendo que as maiores concentrações foram para as séries D (820°C) e E (914°C). Tais resultados foram confirmados através de ensaios de DRX.

Os resultados experimentais obtidos demonstraram que fases secundárias apresentam influência direta no aumento de dureza do aço nas temperaturas de 475, 820 e 914°C.

Quanto à resistência à corrosão localizada, apenas as amostras submetidas a tratamento nas temperaturas de 645, 820 e 914 °C apresentaram algum pico de reativação. Todas as curvas de DL-EPR apresentaram um segundo pico na ativação, sendo que, para as amostras das séries C e D, também houve nitidamente um segundo pico na reativação o que pôde ser atribuído ao empobrecimento de Cr nas áreas adjacentes aos precipitados de fases deletérias. As imagens realizadas no MEV confirmaram a corrosão localizada nas amostras descritas.

Propriedades como a fração volumétrica de precipitados, microdureza e grau de sensitização não variaram consideravelmente de um tempo para outro (4, 8 e 12 horas).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar microscopia eletrônica de transmissão para detectar fase precipitadas em baixas frações volumétrica não detectadas facilmente dor difração de raios-x.
- Realizar tratamento térmico em tempos inferiores a 4 horas nas temperaturas de maior cinética de formação de fase sigma (820°C e 914°C) para se obter o ponto inicial de formação de sigma e confirmar se chi é consumida por esta precipitação.
- Ensaiair amostras pela técnica de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.
- Utilizar técnicas de deconvolução de curvas para investigar a contribuição das diversas fases nos picos de ativação e reativação nos ensaios de DL-EPR.
- Investigar o comportamento das amostras frente à variação da concentração de tiocianato de potássio e cloreto de sódio no eletrólito.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHE, K.N., KAIN, V., MADANGOPAL, K., GADIYAR, H.S., "Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behaviour of a duplex stainless steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 5, 2007, p.500-506

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief history and some recent alloys, *Recent Patents on Mechanical Engineering*, Vol. 1, pp. 51-57. 2008.

ANGELINI, E.; DE BENEDETTI, B.; ROSALBINO, F. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel. *Corrosion Science*, v. 46, p. 1351-1367, 2004.

ARIKAN, M. E.; DORUK, M. Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion of UNS 31803 Type Duplex Stainless Steel by Electrochemical Reactivation Method. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, [S.l.], v. 32, p. 323-335, 2008.

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

ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Irons, steel and high performance alloys, ASM International, 1990.

ASSIS, K. S. DE; SOUSA F. V.V. DE; MIRANDA M.; MARGARIT-MATTOS, I. C.P., VIVIER, V.; MATTOS, O. R., Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel, *Corrosion Science*, Volume 59, June 2012, Pages 71-80, ISSN 0010-938X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.014>. Acesso em: 20/11/2014.

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

BERGAMI, L. B.; CRETON, S. M., Caracterização mecânica e microestrutural do aço inoxidável duplex uns s31803 submetido a diferentes tratamentos térmicos. 2014. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

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: 01/11/2014.

BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: *INOX 2008*, 9., São Paulo, 2008.

BORSATO, K. S. Avaliação das propriedades mecânicas, microestrutura e cinética de precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S31803. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR: Anais do 17º CBECIMAT. 2006. p. 5068-5079.

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

CHAVES, R. Investigação da corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex UNS S31803 através de técnicas eletroquímicas. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo.

CHEN, T.H.& YANG, J.R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A311*, 28-41. 2001.

CHIAVERINI, V., 2002, “Aços e Ferros Fundidos”, 7ª Edição, ABM, São Paulo, Brasil.

ČÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M.; KALABISOVÁ, E.; KRHUTOVÁ, Z.; LASEK, S. *Applications of electrochemical polarization reactivation method: EPR test*. *Journal of nuclear materials*, 2007.

ČÍHAL, V.; ŠTEFEC, R. *On the development of the electrochemical potentiokinetic method*. *Electrochimica Acta*, 46, p. 3867–3877, 2001.

COSTA E SILVA, A.L.V.; MEI, P.R. *Aços e Ligas Especiais*. 3ed. Editora Blucher. 2010.

DA SILVA, M.R.; TAVARES, S.S.M.; FRUCHART, D.; MIRAGLIA, S.; NETO, J.M.; The use of thermomagnetic analysis for detection and quantification of 475°C embrittlement of duplex stainless steels, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volumes 226–230, Part 2, May 2001, Pages 1103-1105, 2001. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885300006855>)

DAVIS, J. R. *ASM specialty handbook: stainless steels*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1994. 577 p.

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: 01/11/2014.

DEBOLD, T. A., “Duplex stainless steel—Microstructure and properties,” *JOM*, n. 3. p. 12–15. 1989.

DELLA ROVERE, C.A.; SANTOS, F.S.; SILVA, R.; SOUZA, C.A.C.; KURI, S.E; Influence of Long-Term Low-Temperature Aging on the Microhardness and Corrosion Properties of Duplex Stainless Steel, 2012

ELMER, J.W., PALMER, T.A., SPECHT, E.D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. *Materials Science & Engineering*. 2007, Vol. A459, pp. 151-155.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Efeito do molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis. In: 17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu- PR: Anais do 17º CBECIMAT. 2006. p. 5068-5079.

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: 10/11/2014.

ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels during High Temperature Exposition. *Materials Science Forum*, v. 636-637, p. 478-484, 2010.

EVANGELISTA, E.; MCQUEEN, H. J.; NIEWCZAS, M.; CABIBBO, M. HOT WORKABILITY OF 2304 AND 2205 DUPLEX STAINLESS STEELS. ,2013. ManeySuite 1C, Joseph's Well, anover Walk, eeds S3 1AB, UK. Disponível em: <<http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/cmq.2004.43.3.339>>. Acesso em: 01/11/2014.

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*. 2009, Vol. 209, pp. 1770-1782.

FONTES, T. F.; MAGNABOSCO, R.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. Avaliação da resistência à corrosão do aço inoxidável Superdúplex UR 52N+ envelhecido à 475°C. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas-PE: [s.n.]. 2008. p. 7007-7018.

GENTIL, V. Corrosão. 4ª. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2011.

GHOSH, S.K., MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2008, Vol. 59, pp. 1776-1783.

GUNN, R. N. Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications. Cambridge, England: Abington Publishing, 2003. 204 p.

HUANG, C.S., SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on sigma phase precipitation of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering*. 2005, Vol. A402, pp. 66-75.

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

INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels. Pittsburgh, Pennsylvania, 2001. Disponível em: «<http://www.imoa.info>». Acesso em 24 jul. 2014.

JIA GONG, Y.M. JIANG, B. DENG, J.L. XU, J.P. HU, JIN LI, Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method, *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 18, 15 July 2010, Pages 5077-5083, ISSN 0013-4686. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610004883>)

KARLSSON, L., Abril, 2005, “Aços Inoxidáveis Passado, Presente e Futuro”, *Revista Solução*, pp 45–51.

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, p. 239-247, 1999.

KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Influence of sigma on pitting corrosion resistence of duplex stainless stells. In: *Brazillian Corrosion Congress, 18 and International Meeting on Corrosion Science and Control Techinologies-IMCORR 95*, Rio de Janeiro, RJ, Brazil Nov. 1995. *Proceedings. Rio de Jeneiro, ABRACO, 1998. v. 1, p. 265-275.*

KOBAYASHI, D.Y. Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo , 1995.

LIMA, L. I. L. Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 93. 2007.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J.; *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 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.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels, *Corrosion Science*, Volume 41, Issue 8, 1 August 1999, Pages 1615-1631, ISSN 0010-938X, [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00009-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00009-8).

LOUREIRO, J.P. Caracterização do aço inoxidável duplex UNS S31803 pela técnica não destrutiva de correntes parasitas pulsadas, Rio de Janeiro, UFRJ, Escola Politécnica, p. 97-102, 2010.

MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Aging Behaviour of 25Cr–17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*, v. 40, n. 7, p. 719-724, 2000.

MAEHARA, Y., OHMORI, Y., MURAYAMA, J., FUJINO, N., AND KUNITAKE, T., “Effects of Alloying Elements on σ Phase Precipitation in δ - γ Duplex Stainless Steels,” *Metal Science*, Vol. 17, November 1983, pp. 541–547.

MAGNABOSCO R, SANTOS DC, MELO EB. Relation between microstructure and selective corrosion of duplex stainless steel submitted to heated hydrochloric acid. In: *Proceedings of EUROCORR 2009*; 2009; Nice. Paris: CEFRACOR, 2009.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v. 12, p. 321-327, 2009.

MARTINS, M.; BONAVINA, L. F. Efeito da temperatura na microestrutura do aço ASTM A890 GR 6A. 58º Congresso anual da ABM. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2003.

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, p. 162–166, 2008.

MÉLO, E. B.; Investigação das transformações de fase do aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C, 137 f., Dissertação de Mestrado - Centro Universitário da FEI - São Bernardo do Campo, 2010.

MÉLO, E. B.; MAGNABOSCO R., NETO C. M.; Influence of the Microstructure on the Degree of Sensitization of a Duplex Stainless Steel UNS S31803 Aged at 650°C; *Materials Research*. 16(6): 1336-1343. 2013.

NASCIMENTO, A.M., MACHADO, J.P.S.E., SOBRAL, A.V.C., ABREU, H.F.G. Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 quando submetido a altas temperaturas. 2003, Rev. Tecnol., Vol. 24, pp. 13-22.

NILSON, J. O. Overview: Super duplex stainless steels. Materials Science of Technology, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1994. 170 p.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Chapter 15: Stainless steels heat treatment. In: TOTTEN, G. E. Steel Heat Treatment Handbook. 2^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 2006. Cap. 15, p. 891-935.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Stainless steel heat treatment. In: TOTTEN, G. E. Steel heat treatment handbook. 2 ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis, 2007. cap. 12. p. 695-739.

PARDAL, J. M., Efeitos dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex, 2009.

POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials characterization. 2007, Vol. 58, pp. 65-71.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. σ phase morphologies and their effect on mechanical properties of duplex stainless steels. Zeitschrift für Metallkunde, v. 99, n. n° 10, p. 1163-1170, 2008.

RAMIREZ, 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: 20/11/2014.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Recrystallization-transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. *ISIJ International*, v. 38, p. 567–571, 1998.

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. n° 1/2, p. 68–83, 2009.

ROSSI B. Discussion on the use of stainless steel in constructions in view of sustainability, *Thin-Walled Structures*, Volume 83, October 2014, Pages 182-189, ISSN 0263-8231, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263823114000317>)

SAHU, J.K., KRUPP, U., GHOSH, R.N., CHRIST, H.J. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science & Engineering*. 2009.

SATHIRACHINDA, N., PETTERSSON, R., PAN, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. *Corrosion Science*. 2009, Vol. 51, pp. 1850-1860.

SEDRICKS, 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*, 1996, Vol. 19, pp.153-200.

SMUK, O.; *Microstructure and properties of modern P/M super duplex stainless steels*, KTH, Stockholm (2004).

SOUZA JR., C.M., ABREU, H.F.G., TAVARES, S.S.M., REBELLO, J.M.A. The sigma phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: texture aspects. *Materials characterization*. 2007, Vol. 59, pp. 1301-1306.

TAVARES, S. S. M.; CASTRO, J.L.G; CORTÊ, R. R. A.; SOUZA, V. M.; PARDAL, J. M. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação de seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. *Engevista (UFF)*, v. 8, p. 77-82, 2006.

TAVARES, S.S.M.; TERRA, V.F.; NETO, P. DE LIMA; MATOS, D.E. Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DL-EPR tests. *Journal of Materials Science*, p. 4025 – 4028, 2005.

TOTTEN, G. E. *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*. s.l.: Taylor & Francis Ltd., 2007.

VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, P. L.; PADILHA, A. F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Engineering A*, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, 2006.

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought stainless steels. In: *ASM handbook — properties and selection: irons, steels, and high performance alloys*. ASM International, v. 1, 1998. Metals properties and performance collection CD-ROM.

WEBER L.; UGGOWITZER P.J., Partitioning of Chromium and Molybdenum in Super Duplex Stainless Steel with Respect to Nitrogen and Nickel Content, *Materials Science and Engineering*, v. A242, p.222-229, 1998.

WENG, K.L.; CHEN, H.R.; YANG, J.R.; *Mater. Sci. Eng. A* 379, 2004, 119–132.

WEST JM. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2nd ed. London: Van Nostrand; 1970. p. 86-105.

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

WU, T.-F.; TSAI, W.-T. Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, Volume 45, Issue 2, February 2003, Pages 267-280, ISSN 0010-938X, [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00100-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00100-2).

YOO, Y-A.; CHOI, Y-S.; KIM, J-G.; PARK, Y-S. Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels. *Corrosion Science*, v. 52, p. 1123-1129, 2010.

ZANETIC, S.T.; FALLEIROS N.A. Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR. FATEC-SP, 2001.